



УДК 543.54:546.72

**СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО
МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ,
FERENE S И FERROZINE ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И
ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗА**

*Дидух С.Л., Сорокина А.Н., Мальцева Е.В., Лосев В.Н.
Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского
федерального университета, Красноярск*

**SILICA BASED SORBENTS SEQUENTIALLY MODIFIED BY
POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE, FERENE S AND FERROZINE FOR
CONCENTRATION AND DETERMINATION OF IRON**

*S.L. Didukh, A.N. Sorokina, E.V. Maltseva, V.N. Losev
Research Engineering Centre 'Kristall' of Siberian Federal University,
Krasnoyarsk*

Исследованы закономерности закрепления органических реагентов (Ferene S и Ferrozine) на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином, в зависимости от кислотности среды, концентрации реагента. Эффективное закрепление органических реагентов достигается в диапазоне pH 2 – 8. В процессе сорбции железа(II) на поверхности сорбента образуются интенсивно окрашенные поверхностные комплексы, что может быть использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения железа.

Ключевые слова: Модифицированный кремнезем, сорбционное концентрирование, ferene S, ferrozine, железо, сорбционно-фотометрическое определение

The article examines the regularities of organic reagents (ferene S and ferrozine) attaching to the surface of silica (modified by polyhexamethyleneguanidine), as a function of concentrations of acid and reagents. Effective fixing of the organic reagents occurred in the pH range of 2 to 8. In the process of sorption of iron (II), intensely colored complexes formed on the sorbent surface, which may be able to be used to develop a technique for the sorption-photometric determination of iron.

Key words: modified silica gel; adsorption; ferene S; ferrozine; iron; diffuse reflectance spectroscopy

Железо является одним из компонентов природных и техногенных вод. Для определения железа наряду с фотометрическим методом [1] широко

используется сорбционно-фотометрический метод [2], сочетающий предварительное сорбционное концентрирование железа и его последующее фотометрическое определение в фазе сорбента. Для сорбционно-фотометрического определения железа наиболее широко используются N-гетероциклические основания: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил и их производные, образующие интенсивно окрашенные и устойчивые в водных растворах комплексы с железом(II) [1]. Для создания сорбентов использовали закрепление 1,10-фенантролина [3-5], батофенантролина и 2,2'-дипиридила [4] на полимерных ионообменниках [3], пенополиуретанах [5] и пленках на основе оксидов кремния и поливинилсульфокислоты [6]. Использование сорбентов с 1,10-фенантролином и 2,2'-дипиридилем и их производными позволило значительно снизить пределы обнаружения железа [7, 8].

Для создания сорбентов перспективно использование в качестве матрицы неорганических оксидов. Оксиды кремния (кремнеземы), в частности, характеризуются отсутствием собственной окраски.

Перспективными реагентами для сорбционно-фотометрического определения железа являются и органические соединения, имеющие в своем составе функционально-аналитическую группу, аналогичную группе 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила, в частности, 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (**Ferene S**) и 3-(2-пиридил)-5,6-дидифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (**Ferrozine**). С использованием данных реагентов разработан ряд высокочувствительных методик определения железа [9, 10].

Наличие в составе данных реагентов сильно кислотных сульфогрупп препятствует их эффективному закреплению непосредственно на поверхности кремнезема в силу взаимного отталкивания сульфогрупп реагентов и отрицательно заряженных депротонированных силанольных групп поверхности.

Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов нами предложено [11] использование предварительного закрепления на поверхности кремнезема полимерных полиаминов и полигексаметиленгуанидина, в частности, и последующее закрепление сульфопроизводных органических реагентов уже на амминированной поверхности кремнезема. В этом случае закрепление полиаминов осуществляется за счет образования водородных связей между аминогруппами полимера и силанольными группами поверхности. А закрепление органического реагента осуществляется за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп реагента с протонированными аминогруппами полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема. Данный подход использован нами при разработке сорбента с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты для концентрирования и определения железа [12].

Цель настоящей работы - исследование закономерностей закрепления на поверхности эффективного сорбента на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, **Ferene S** и **Ferrozine** для концентрирования и определения железа.

Экспериментальная часть

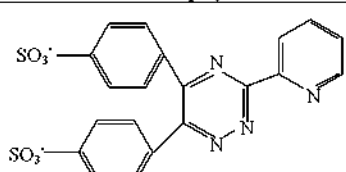
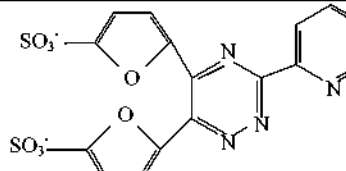
Реагенты и растворы. В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнезем марки Силохром С-120 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор 45 нм).

Исходный 2 %-ный раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили в день проведения эксперимента растворением коммерческого препарата БИОПАГ-Д производства Института эколого-технологических проблем (г. Москва) в дистиллированной воде.

0,05 %-ный раствор органических реагентов готовили растворением точной навески препаратов фирмы Aldrich в деионизованной воде и далее разбавлением готовили растворы необходимой концентрации. Используемые в работе органические реагенты – модификаторы приведены в таблице 1.

Таблица 1

Органические реагенты – модификаторы

Реагент и его сокращенное обозначение	Формула
3-(2-пиридил)-5,6-дидифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (Ferrozine)	
3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (Ferene S)	

В работе использовали стандартный раствор железа(III) с концентрацией 1 мг/л.

Для восстановления железа(III) до железа(II) применяли 0,1М раствор солянокислого гидроксилamina в воде. Используемые в работе HCl и NaOH имели квалификацию «ос.ч.».

Методика эксперимента. *Модифицирование поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидином.* К навеске (10 г) оксида кремния при постоянном перемешивании в течение 30 мин по каплям добавляли 100 мл 2%-ного раствора ПГМГ. Раствор отделяли от сорбента декантацией. Полученный сорбент (SiO₂-ПГМГ) промывали деионизованной водой и высушивали при температуре 80⁰С в течение 2 часов.

Сорбция органических реагентов. Далее к 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ добавляли 10 мл 0,05 %-ный раствор Ferene S или Ferrozine, перемешивали в течение 1-10 мин. Раствор декантировали и определяли остаточное содержание

реагентов фотометрическим методом. Полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ-Ferene S, SiO_2 -ПГМГ-Ferrozine) дважды промывали дистиллированной водой и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток.

Сорбция железа(II). При изучении сорбции железа в статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили 0,1 мкг/мл железа(II), добавляли 1 мл 0,1 М раствора гидроксилamina для восстановления Fe(III) до Fe(II), HCl или NaOH для создания необходимого значения pH. Вносили 0,1 г сорбента (SiO_2 -ПГМГ-Ferene S или SiO_2 -ПГМГ-Ferrozine), интенсивно перемешивали в течение 1-10 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения (R).

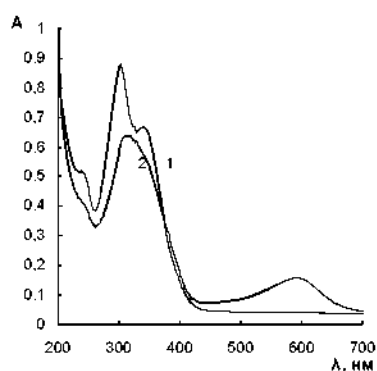
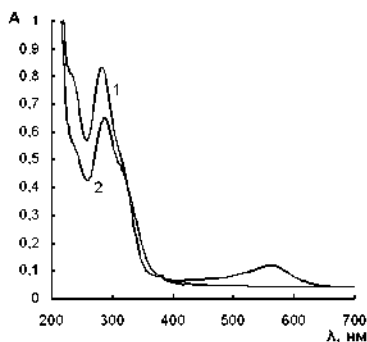
Аппаратура. Спектры поглощения и оптическую плотность растворов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100» фирмы Varian (Австралия). Спектры диффузного отражения в области 380-720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар». Спектры диффузного отражения приведены в координатах: функция Гуревича-Кубелки-Мунка $F(R)=(1-R)^2/2R$ – длина волны, нм, где R – коэффициент диффузного отражения.

Степень извлечения реагентов определяли по разности концентрации реагентов до и после сорбции фотометрическим методом по характеристическим полосам поглощения реагентов в водных растворах.

pH растворов измеряли на иономере И-130.

Результаты и их обсуждение

Спектр поглощения водного раствора Ferrozine представляет собой широкую полосу с выраженным максимумом при 280 нм и не изменяется в широком диапазоне pH 1-8 (рис. 1, кривая 1). Спектр поглощения водного раствора Ferren S имеет максимумы при 312 нм и 355 нм при pH 1-3 (рис.2, кривая 1). При pH 4-8 наблюдается незначительный сдвиг максимумов в коротковолновую область до 304 нм и 312 нм соответственно.



$$C_{\text{рег}}=0,032 \text{ мМ/л}, C_{\text{Fe}}=0,0044 \text{ мМ/л}, V=10 \text{ мл}$$

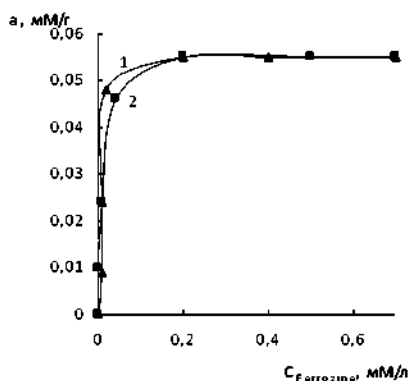
Рис. 1. Спектры поглощения Ferrozine (1) и комплекса железа(II) с Ferrozine (2) в водном растворе

Рис. 2. Спектры поглощения Ferren S (1) и комплекса железа(II) с Ferren S (2) в водном растворе

Оба реагента в водных растворах быстро взаимодействуют с ионами железа(II) с образованием сиреневого комплекса с Ferrozine и синего - с Ferene S. В спектрах поглощения комплексов железа(II) с Ferrozine наблюдается максимум при 560 нм, а комплексов железа(II) с Ferene S - при 600 нм (рис. 1,2, кривые 2).

Сорбент SiO_2 -ПГМГ количественно (степень извлечения - 98-99%) извлекает Ferrozine и Ferene S из водных растворов в диапазоне pH 2-8 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин.

Сорбционная емкость органических реагентов, определенная из горизонтального участка изотерм сорбции, составляет 0,050 ммоль/г и не зависит от природы реагента (рис. 3, кривая 1).



$$m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г, } V = 10 \text{ мл, } t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин, pH 4, } \lambda = 280 \text{ нм}$$

Рис. 3. Изотермы сорбции Ferrozine на свежеприготовленном SiO_2 -ПГМГ (1) и после десорбции Ferrozine с поверхности SiO_2 -ПГМГ 6M HCl(2)

В процессе сорбции Ferrozine сорбент SiO_2 -ПГМ не изменяет своей окраски, а при сорбции Ferene S поверхность сорбента окрашивается в светло-желтый цвет. Спектры диффузного отражения реагентов на поверхности SiO_2 -ПГМГ представляют собой ниспадающую кривую, расположенную на границе видимой и УФ-области (рис. 4, 5 кривые 1).

Устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности SiO_2 -ПГМГ изучали путем обработки сорбентов растворами хлороводородной кислоты. Закрепленные Ferene S и Ferrozine на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином, устойчивы к воздействию слабокислых сред. Количественная степень десорбции органических реагентов достигается при промывке сорбента 6 M раствором хлороводородной кислоты.

Такое воздействие может привести не только к разрушению электростатических связей между органическим реагентом и ПГМГ, но и к разрушению водородных связей между протонированными аминогруппами ПГМГ и поверхностью кремнезема. Однако, изотермы сорбции Ferrozine на SiO_2 -ПГМГ, многократно обработанным горячим раствором 6 M HCl (рис. 3, кривая

2), свидетельствует о прочном закреплении макромолекул ПГМГ на поверхности кремнезема и, соответственно, позволяет проводить многократное модифицирование SiO₂-ПГМГ органическими реагентами.

Модифицированные сорбенты извлекают железо(II) из водных растворов с pH 2-8. В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются окрашенные комплексные соединения железа(II) с Ferrozine и Ferene S, имеющие в спектрах диффузного отражения интенсивные максимумы при 560 нм и 600 нм соответственно (рис. 4,5, кривые 2).

Высокая интенсивность окраски поверхностных комплексов железа(II), даже при его низкой концентрации (2,5 мкг железа на 0,1 г сорбента), по сравнению с окраской холостых проб (рис. 4,5, кривые 1), демонстрирует высокую чувствительность определения железа(II).

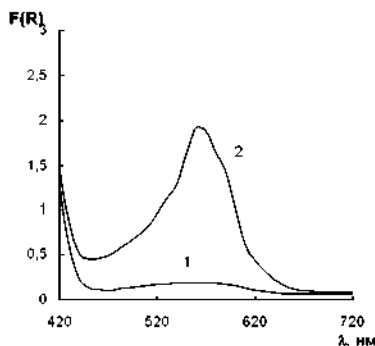


Рис. 4. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов железа(II) на SiO₂-ПГМГ-Ferrozine

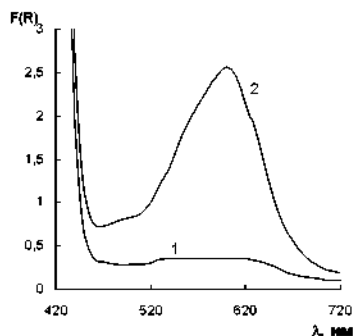


Рис. 5. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов железа(II) на SiO₂-ПГМГ-Ferene S

0,1 г сорбента; C_{Fe}, мкг: 0 (1); 2,5 (2); pH 3,5

Идентичность спектроскопических комплексов железа(II) на поверхности сорбентов и комплексов железа(II) с аналогичными реагентами в водных растворах свидетельствует об образовании комплексов одинакового состава, как на поверхности SiO₂-ПГМГ-Ferene S и SiO₂-ПГМГ-Ferrozine, так и в водных растворах.

С использованием синтезированных сорбентов с функциональными группами Ferrozine и Ferene S возможно определение не только железа в степени окисления +2, но и общего содержания железа после восстановления железа(III) до железа(II) гидроксиламином.

Библиографический список

1. Марченко З. Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. /Пер. с польского А.В. Гармаша. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2007. 711 с.
2. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 203.
3. Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 11. С. 1197.
4. Пилипенко А.Т. Терлецкая А.В., Богословская Т.А. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 8. С. 1624.



5. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Рунов В.К. // Журн. аналит. химии. 1996. Т. 51. № 6. С. 600.
6. Наджафова О.Ю. и др. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 12. С. 1259.
7. Скопенко В.В., Зайцев В.Н., Трофимчук А.К.// Доклады АН УССР. сер. Б. 1984. № 11. С.56.
8. Зайцев В.Н., Трофимчук А.К. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50. № 11.С. 1126.
9. Stookey K.L. //Anal. Chem. 1970. V. 42. P. 779.
10. Hennessy D.J. at all. //Can. J. Chem. 1984. V. 62. P. 721.
11. Vladimir N. Losev, Svetlana L. Didukh, Anatoly K. Trofimchuk, Vitaly N. Leshchenko // Mendeleev Commun. 2009. V.19. №5. P. 167.
12. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук. // Известия ВУЗов. Химия и хим.технология. 2009. Т.52. №7. С. 32.

Дидух Светлана Леонидовна – ведущий научный сотрудник НИИЦ «Кристалл» СФУ, Россия, кандидат химических наук, доцент, E-mail: semdid@mail.ru

Svetlana Didukh – Candidate of Chemistry (equivalent to Ph.D.), Senior Scientist, Associate Professor, Siberian Federal University, Russia. E-mail: semdid@mail.ru

Сорокина Александра Николаевна – научный сотрудник НИИЦ «Кристалл» СФУ, Россия, E-mail: sunrise2305@gmail.com

Alexander Sorokina – Scientist, Research and Engineering Center “Kristall,” Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: sunrise2305@gmail.com

Мальцева Елена Валерьевна – магистрант СФУ, E-mail: gt__@inbox.ru

Elena Maltseva – MA student at Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: gt__@inbox.ru

Лосев Владимир Николаевич – директор НИИЦ «Кристалл» СФУ, Россия, доктор химических наук, профессор, E-mail: losevn@gmail.com

Vladimir Losev – Doctor of Chemistry, Professor, Director, Research and Engineering Center “Kristall,” Siberian Federal University, Krasnoyarsk. E-mail: losevn@gmail.com