

УДК: 543.4:535.6

**О. М. Чеботарьов, Д. В. Снігур, Д. О. Барбалат, О. М. Рахлицька,
О. М. Жуковецька, К. В. Снігур**Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,
вул. Дворянська, 2, Одеса, Україна, 65082; e-mail: alexch@ukr.net**СОРБЦІЯ ІОНІВ ВІСМУТУ(III) З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ
СИЛКАГЕЛЯМИ, МОДИФІКОВАНИМИ ОРГАНІЧНИМИ
РЕАГЕНТАМИ**

Отримано сорбенти на основі силікагелю L 40/100, модифікованого 4-(2-піриділазо)резорцином, 1-(2-піридазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим і N, N-діетилдитіокарбаматом натрію. Вивчено і оптимізовано умови сорбції Вісмуту(III) з розбавлених водних розчинів запропонованими сорбентами. Показано, що використання модифікованих силікагелів дозволяє ефективно (95–98 %) вилучати Ві(III) з розведених водних розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена ємність модифікованих сорбентів по відношенню до Ві(III). Встановлено, що модифікування силікагеля призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів за Ві(III) в порівнянні з вихідним силікагелем, що пов'язано з процесами комплексоутворення на поверхні. Показано, що Ві(III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого силікагелю розчинами сірчаної та азотної кислот, а у випадку модифікованих силікагелів ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

Ключові слова: модифіковані силікагелі, 4-(2-піриділазо)резорцин, 1-(2-піридазо)нафтол-2, пірокатехіновий фіолетовий, N, N-діетилдитіокарбамат натрію, вісмут(III).

Відомо [1], що одним із способів підвищення чутливості в практиці хімічного аналізу є попереднє концентрування. Серед існуючих методів розділення і концентрування особливу увагу привертає сорбція завдяки різноманітності природних і синтетичних сорбентів, простоті виконання, екологічності, а також ефективності самого процесу сорбції. У ряді випадків використання сорбційного концентрування мікрокомпонентів з розбавлених або багатокомпонентних розчинів дозволяє поліпшити метрологічні характеристики комбінованих методів аналізу, а також розширити число визначуваних речовин і коло об'єктів аналізу [1]. Інтерес викликають модифіковані сорбенти, які можна швидко і просто одержувати нековалентною іммобілізацією органічних аналітичних реагентів на поверхні. З одного боку, сорбційне концентрування, в поєднанні з вимірюванням аналітичного сигналу на поверхні, дозволяє на кілька порядків знизити межу виявлення визначуваних компонентів, а з іншого, на основі сорбентів, модифікованих хромофорними реагентами, можливе створення тест-систем для візуально-кольориметричного експрес-аналізу об'єктів навколишнього середовища [2]. Особливе місце серед сорбентів займають кремнійвмісні матеріали, такі як силікагелі (СГ), аеросили і сілохроми, що мають достатню хімічну, термічну і механічну стійкість та є білими, що особливо важливо при створенні тест-методик з візуальним детектуванням.

У різних галузях промисловості широке застосування знайшли сполуки Ві(III), які потрапляючи з промисловими стоками в води різних категорій, стають екоотоксикантами. До того ж вісмут добувають з руд, з дуже малим його вмістом [3],

а отже, виникає необхідність розробки комбінованих методик визначення Ві(III) та способів його відділення від макрокомпонентів і супутніх елементів. Поряд з інверсійно-вольтамперометричними [4, 5], атомно-абсорбційними і атомно-емісійними [6, 7] методами визначення Ві(III), не втрачає свого значення і спектрофотометрія [8]. Для спектрофотометричного визначення Ві(III) запропоновані різні органічні реактиви: гетероциклічні азобарвники – 4-(2-піридилазо)резорцин (ПАР) і 1-(2-піридиллазо)нафтол-2 (ПАН), трифенілметанові барвники, наприклад, пірокатехіновий фіолетовий (ПФ), похідні карбамінової кислоти – N, N-диетилдитіокарбамат (ДДТК) та інші [8–10]. Таким чином, розробка високочутливих і разом з тим простих, недорогих і доступних комбінованих сорбційно-спектроскопічних методик визначення Ві(III) в об'єктах різної природи, а також для експрес-аналізу в варіанті візуальної кольорометрії залишається актуальним завданням аналітичної хімії.

Виходячи з викладеного вище, мета даної роботи полягає в отриманні твердофазних реагентів на основі силікагелів, модифікованих 4-(2-піридилазо)резорцином, 1-(2-піридилазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим та N, N-диетилдитіокарбаматом, а також вивчення їх можливостей для сорбційного концентрування Ві (III) з розбавлених водних розчинів.

РЕАКТИВИ ТА АПАРАТУРА

У роботі використовували вихідні розчини $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$ з концентрацією $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, які отримували шляхом розчинення точної наважки металічного вісмуту в нітратній кислоті. Робочі розчини з меншими концентраціями готували відповідним розведенням стандартних розчинів безпосередньо перед застосуванням.

В якості кремнеземної матриці для отримання модифікованого сорбенту використовували силікагель L 40/100.

Методика адсорбційної модифікації СГ L 40/100 органічними реагентами.

Для модифікації СГ L 40/100 застосовували органічні реактиви: ПАР, ПАН, ПФ й ДДТК. В хімічні стакани, з 2 г силікагелю в кожному, додавали по 20 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л ацетонових розчинів органічних реагентів і струшували протягом 6–8 годин при кімнатній температурі. Отримані таким чином модифіковані сорбенти фільтрували, відмивали від надлишку реагенту дистильованою водою і висушували при кімнатній температурі в вакуум-ексикаторі. Кількість органічного реагенту в фазі сорбенту обчислювали за формулою:

$$Q = \frac{(n_{\text{вих.}} - n_{\text{рівн.}})}{m}, \text{ моль/г}$$

де $n_{\text{вих.}}$ – кількість органічного реагенту в вихідному розчині, моль; $n_{\text{рівн.}}$ – кількість органічного реагенту в рівноважному розчині, моль.

Оптичну густина розчинів вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 в кюветах з товщиною поглинаючого шару 1 см. Кислотність середовища контролювали за допомогою скляного електрода ЕСЛ-63–07 в парі з хлорсрібним електродом порівняння ЕВЛ-1М3 на іонімірі І-130.

Методика дослідження сорбції Ві(III). В стакани місткістю 50 мл вносили 1,5–2,5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л розчину $\text{Vi}(\text{NO}_3)_3$, встановлювали певне значення рН (2–8)

додаванням розчинів HNO_3 і NaOH , розбавили дистильованою водою до об'єму 25 мл і пропускали отриманий розчин через фільтр «синя стрічка» з 0,1 г сорбенту. Залишкову концентрацію іонів Vi(III) в фільтраті визначали спектрофотометрично з ксиленоловим оранжевим [11].

Ступінь сорбції (S , в %) і кількість Vi(III) в фазі сорбенту (Q , моль/г) розраховували за такими формулами:

$$S = \frac{C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}}}{C_{\text{вих.}}} \cdot 100, \%$$

$$Q = \frac{(C_{\text{вих.}} - C_{\text{зал.}})}{m \cdot 1000} \cdot V_{\text{сорб.}}, \text{ моль/г}$$

де $C_{\text{вих.}}$ – початкова концентрація Vi(III) , моль/л;
 $C_{\text{зал.}}$ – рівноважна концентрація Vi(III) , моль/л;
 $V_{\text{сорб.}}$ – об'єм сорбційного розчину, мл;
 m – маса сорбенту, г.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для вивчення сорбції Vi(III) , поряд з немодифікованим СГ, нами використовувалися адсорбційно модифіковані органічними реагентами сорбенти: СГ–ПАР, СГ–ПАН, СГ–ПФ та СГ–ДДТК. Відомо [8–10], що обрані органічні реагенти взаємодіють з Vi(III) в розчинах, утворюючи комплексні сполуки складу $\text{Vi:ПАР} = 1:2$; $\text{Vi:ПАН} = 1:1$; $\text{Vi:ПФ} = 1:1$; $\text{Vi:ДДТК} = 1:3$. Значення кількостей реагенту в фазі сорбенту наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Деякі характеристики модифікованих силікагелів

Table 1

Some characteristics of modified silica gels

Модифікований сорбент	СГ–ПАР	СГ–ПАН	СГ–ПФ	СГ–ДДТК
$Q \cdot 10^5$, моль/г	4,4	2,7	2,8	9,9

З табл. 1 видно, що спостерігаються відмінності в значеннях кількостей сорбованих реагентів на 1г силікагелю, які обумовлені відмінністю розмірів ділянок поверхні силікагелю, екранованих молекулами реагентів при їх планарному моношаровому розташуванні.

Вивчено вплив кислотності середовища в інтервалі рН 2÷8 на сорбцію Vi(III) (рис. 1).

Як видно з рис. 1 хід кривих $S = f(\text{pH})$ є подібним, однак, ступінь сорбції Vi(III) на модифікованих сорбентах значно вище. Так, для СГ оптимальним є інтервал рН 4 ÷ 6, при цьому ступінь сорбції становить $S \approx 23\text{--}24\%$; для СГ–ПАР – рН 3÷6 ($S \approx 72\text{--}75\%$); для СГ–ПАН – рН 4 ($S \approx 98\text{--}99\%$); для СГ–ПФ і СГ–ДДТК рН 6÷8 ($S \approx 97\text{--}98\%$).

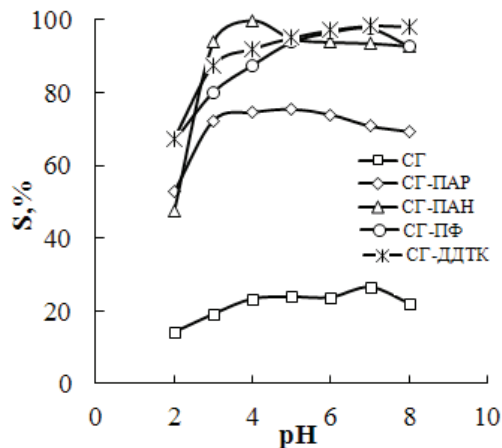


Рис. 1. Залежність ступеня сорбції Вi (III) силікагелями від кислотності середовища;
 $C_{\text{Bi(III)}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г.

Fig. 1. Sorption efficiency of Bi (III) by silicas depending on pH;
 $C_{\text{Bi(III)}} = 8,0 \cdot 10^{-5}$ mol/L, $m_{\text{sorb}} = 0,1$ g.

За оптимальних умов сорбції в інтервалі концентрацій Вi(III) $(0,8 \div 9,6) \cdot 10^{-5}$ моль/л визначена ємність досліджуваних сорбентів по відношенню до Вi(III) (табл. 2).

Таблиця 2

Ємності немодифікованого і модифікованих силікагелів за Вi(III)

Table 2

Unmodified and modified silica gels capacities for Bi (III)

$C_{\text{вх.}} \cdot 10^{-5}$ моль/л	СГ рН = 5,0		СГ-ПАР рН = 5,0		СГ – ПАН рН = 4,0		СГ – ПФ рН = 6,0		СГ-ДІТК рН = 6,0	
	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г	$C_{\text{зал.}} \cdot 10^5$ моль/л	$Q \cdot 10^5$ моль/г
0,8	0	0,20	0	0,20	0	0,20	0	0,2	0	0,2
2,0	0,282	0,43	0,014	0,50	0,076	0,48	0,134	0,47	0,046	0,49
4,0	1,686	0,48	0,043	0,99	0,076	0,98	0,282	0,93	0,076	0,98
6,0	2,185	0,49	0,076	1,48	0,105	1,47	0,431	1,39	0,225	1,44
8,0	2,587	0,49	2,01	1,50	0,134	1,97	0,522	1,87	0,373	1,91
8,8	2,936	0,49	2,61	1,55	0,880	1,98	1,086	1,93	1,120	1,92
9,6	3,247	0,49	3,83	1,55	1,68	1,98	1,78	1,96	1,895	1,93

Як видно з табл. 2 модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів по Ві(III) в порівнянні з вихідним СГ, що, безсумнівно, пояснюється процесами комплексоутворення на поверхні. Для підтвердження цього, вивчена десорбція Ві(III) з поверхні вихідного і модифікованих сорбентів розчинами мінеральних кислот (рис. 2).

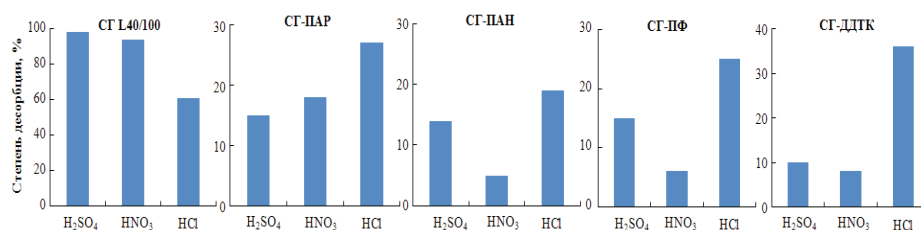


Рис. 2. Десорбція Ві(III) з поверхні силікагелів розчинами мінеральних кислот: 1М H₂SO₄, 6М HNO₃, 4М HCl.

Fig. 2. Desorption of Bi (III) from the surface of silicas by mineral acids solutions: 1M H₂SO₄, 6M HNO₃, 4M HCl.

Як видно з рис. 2, Ві (III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сірчаної та азотної кислот. Слід зазначити, що елюююча здатність соляної кислоти дещо менше (60 %), що ймовірно пов'язано з утворенням помірно міцних хлоридних комплексів Ві(III), які утримуються на поверхні сорбенту. У разі модифікованих СГ, ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

Таким чином, отримано сорбенти на основі силікагелю, модифікованого 4-(2-піриділазо)резорцином, 1-(2-пірилазо)нафтолом-2, пірокатехіновим фіолетовим та N, N-диетилдитіокарбаматом. Вивчено і оптимізовано умови сорбції вісмуту (III) з розбавлених водних розчинів запропонованими сорбентами. Показано, що використання модифікованих силікагелів дозволяє ефективно (95–98 %) вилучати Ві(III) з розчинів. В оптимальних умовах сорбції визначена ємність модифікованих сорбентів по відношенню до Ві(III) та встановлено, що модифікування силікагелю призводить до істотного (в 2–3 рази) збільшення ємності отриманих сорбентів в порівнянні з вихідним силікагелем, що пов'язано з процесами комплексоутворення на поверхні. Показано, що Ві(III) кількісно десорбується з поверхні немодифікованого СГ розчинами сірчаної та азотної кислот. У разі модифікованих силікагелів ступінь десорбції невелика і не перевищує 35 %.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982.– 288 с.
2. Золотов Ю.А., Амелин В.Г., Иванов В.М. Тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002.– 304 с.
3. Norman N. C. Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth. Springer, 1998.– 484 p.
4. Kolpakova N.A., Glyzina T.S. Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores // J. Anal. Chem.– 2009.– Vol. 64, N12.– P. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>

5. *Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T.* Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet // *Talanta*.– 2007.– Vol. 71, N1.– P. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
6. *Candir S., Narin I., Soylak M.* Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination // *Talanta*.– 2008.– Vol. 77, N1.– P. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>
7. *Манишлин В. И., Винокурова Е. К., Дорошенко А. И.* Определение сурьмы и висмута в пробах серебряных припоев атомно-эмиссионным с индукционной плазмой методом с применением гидридного генератора непрерывного // *Методы и объекты хим. анализа*.– 2009.– Т. 4, № 2.– С. 127–129.
8. *Марченко З., Бальцежак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе: пер. с польск. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007.– 711 с.
9. *Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B.* Adsorption and determination of bismuth with 4-(2-pyridylazo) resorcinol on a fibrous ion exchanger // *J. Anal. Chem.*– 2010.– Vol. 65, N6.– P. 577–581. <https://doi.org/10.1134/S1061934810060055>
10. *Иванов В. М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. М.: Наука, 1982.– 230 с.
11. *Чеботарев А.Н., Снигур Д.В., Дубовый В.П.* Особенности комплексообразования ксиленолового оранжевого с Bi(III) и его спектрофотометрическое определение в фармацевтических препаратах // *Аналитика и контроль*.– 2016.– Т. 20, № 3.– С. 218–224. <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2016.20.3.007>

Стаття надійшла до редакції 24.05.2021

**А. Н. Чеботарёв, Д. В. Снигур, Д. А. Барбалат, Е. М. Рахлицкая,
Е. М. Жуковецкая, К. В. Снигур**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,
ул. Дворянская, 2, Одесса, Украина, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

СОРБЦИЯ ИОНОВ ВИСМУТА (III) ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ СИЛИКАГЕЛЯМИ, МОДИФИКОВАННЫМИ ОРГАНИЧЕСКИМИ РЕАГЕНТАМИ

Получены сорбенты на основе силикагеля L 40/100, модифицированного 4-(2-пиридилазо)резорцином, 1-(2-пирилазо)нафтолом-2, пирокатехиновым фиолетовым и N, N-диэтилдитиокарбаматом натрия. Изучены и оптимизированы условия сорбции Висмута (III) из разбавленных водных растворов предложенными сорбентами. Показано, что использование модифицированных силикагелей позволяет эффективно (95–98%) извлекать Bi(III) из разбавленных водных растворов. В оптимальных условиях сорбции определена емкость модифицированных сорбентов по отношению к Bi(III). Установлено, что модифицирование силикагеля приводит к существенному (в 2–3 раза) увеличению емкости полученных сорбентов по Bi(III) в сравнении с исходным силикагелем, что связано с процессами комплексообразования на поверхности. Показано, что Bi(III) количественно десорбируется с поверхности немодифицированного силикагеля растворами серной и азотной кислот, а в случае модифицированных силикагелей степень десорбции небольшая и не превышает 35%.

Ключевые слова: модифицированные силикагели, 4-(2-пиридилазо)-резорцин, 1-(2-пирилазо)-нафтол-2, пирокатехиновый фиолетовый, N, N-диэтилдитиокарбамат натрия, висмут (III).

**A. N. Chebotarev, D. V. Snigur, D. O. Barbalat, O. M. Rakhlytskaya,
O. M. Zhukovetska, K. V. Snihur**

Odessa I. I. Mechnikov National University,
Dvoryanska street, 2, Odessa, Ukraine, 65082; e-mail: alexch@ukr.net

SORPTION OF BISMUTH (III) IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY SILICAS MODIFIED BY ORGANIC REAGENTS

In current paper, adsorbents based on silica L 40/100 modified with 4-(2-pyridylazo)resorcinol, 1-(2-pyrylazo)naphthol-2, pyrocatechol violet and sodium N, N-diethyldithiocarbamate were obtained. Adsorbents were modified by non-covalent immobilization of organic analytical reagents on the silica surface. It is noted that the preparation of such adsorbents is fast and easy to manufacture. The conditions of Bismuth (III) adsorption from dilute aqueous solutions by the proposed adsorbents are studied and optimized. The optimal values of the medium acidity for the effective Bismuth (III) preconcentration by the proposed adsorbents based on silica modified with organic analytical reagents have been established. It is shown that the use of modified silicas allows efficient (95–98%) removal of Bismuth (III) from dilute aqueous solutions. Under optimal adsorption conditions, the capacity of modified adsorbents is determined. It is established that the modification of silica leads to a significant (2–3 times) increase in the capacity of the obtained sorbents by Bismuth (III) in comparison with the unmodified silica, which is associated with the processes of complexation on the surface. The desorption of Bismuth (III) from the surface of unmodified and modified silicas by solutions of mineral acids has been studied. It is shown that Bi(III) is quantitatively desorbed from the surface of unmodified silicas by solutions of sulfuric and nitric acids, and in the case of modified silicas the degree of desorption is small and does not exceed 35%. The data obtained can then be used to develop a test system for determination of Bismuth (III) via corresponding colorimetric scales or for quantitative solid phase extraction and adsorption-spectroscopic quantification of Bismuth (III) in some real samples.

Keywords: modified silica gels, 4-(2-pyridylazo)resorcinol, 1-(2-pyrylazo)naphthol-2, pyrocatechol violet, sodium N, N-diethyldithiocarbamate, bismuth (III).

REFERENCES

1. Zolotov Yu.A., Kuzmin N. M. *Koncentrirovaniye mikroelementov* [Concentration of trace elements]. Moscow, Khimiya, 1982, 288 p. (*in Russian*)
2. Zolotov YU.A., Amelin V. G., Ivanov V. M. *Test-metody analiza* [Test-metods of analysis]. Moscow, Yeditorial URSS, 2002, 304 p. (*in Russian*)
3. Norman N. C. *Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth*. Springer, 1998, 484 p.
4. Kolpakova N.A., Glyzina T. S. *Stripping voltammetric determination of bismuth in raw gold ores*. J. Anal. Chem., 2009, vol. 64, no 12, pp. 1259–1263. <https://doi.org/10.1134/S1061934809120107>
5. Khaloo S.S., Ensafi A.A., Khayamian T. *Determination of bismuth and copper using adsorptive stripping voltammetry couple with continuous wavelet*. Talanta, 2007, vol. 71, no 1, pp. 324–332. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2006.04.004>
6. Candir S., Narin I., Soylak M. *Ligandless cloud point extraction of Cr(III), Pb(II), Cu(II), Ni(II), Bi(III), and Cd(II) ions in environmental samples with Tween 80 and flame atomic absorption spectrometric determination*. Talanta, 2008, vol. 77, no 1, pp. 289–293. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.06.024>

7. Manshilin V. I., Vinokurova Ye.K., Doroshenko A.I. *Opredeleniye sur'my i vismuta v probakh serebryanykh priroyev atomno-emissionnyy s induktsionnoy plazmoy metodom s primeneniyyem gidridnogo generatora nepreryvnogo*. *Metody i ob'yekty khim. analiza*, 2009, vol. 4, no 2, pp. 127–129. (in Russian)
8. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoy oblasti v neorganicheskom analize: per. s pol'sk.* [Methods spectrophotometry in the UV and visible range in inorganic analysis] Moscow, BINOM, Laboratoriya znaniy, 2007, 711 p. (in Russian)
9. Dedkova V.P., Shvoeva O.P., Savvin S.B. *Adsorption and determination of bismuth with 4-(2-pyridylazo) resorcinol on a fibrous ion exchanger*. *J. Anal. Chem.*, 2010, vol. 65, no 6, pp. 577–581. <https://doi.org/10.1134/S1061934810060055>
10. Ivanov V.M. *Geterotsiklicheskiye azotsoderzhashchiye azosoyedineniya*. [Heterocyclic nitrogen-containing azo compounds] Mocsow, Nauka, 1982, 230 p. (in Russian)
11. Chebotarev A.N., Snigur D. V., Dubovyy V.P. *Osobennosti kompleksoobrazovaniya ksilenolovogo oranzhevogo s Bi(III) i yego spektrofotometricheskoye opredeleniye v farmatsevticheskikh preparatakh*. *Analitika i kontrol'*, 2016, vol. 20, no 3, pp. 218–224. (in Russian) <http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2016.20.3.007>