

УДК 543.4:543.721

О.М. Трохименко

СОРБЦИЯ ВОССТАНОВЛЕННОГО МОЛИБДОФОСФАТА ПЕНОПОЛИУРЕТАНАМИ НА ОСНОВЕ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ И ИХ СОПОЛИМЕРОВ

Изучена сорбция восстановленных молибдофосфатов пенополиуретанами на основе простых и сложных полиэфиров, а также их сополимеров. В качестве восстановителей использованы Sn (II), аскорбиновая кислота, аскорбиновая кислота в присутствии антимонилтарtrate калия. Сделаны выводы о влиянии на сорбцию типа сорбента и химической природы восстановителя.

Для определения малых количеств фосфатов физико-химическими методами, как правило, осуществляют их предварительное концентрирование в форме молибдофосфатов. Наиболее распространена жидкостная экстракция кислородсодержащими растворителями, а также малополярными растворителями в виде ионных ассоциатов с высокомолекулярными аминами и основными красителями [1, 2]. В последнее десятилетие получили распространение сорбционные методы концентрирования, отличающиеся большей эффективностью. Одним из сорбентов, особенно эффективным для концентрирования гетерополикомплексов, являются пенополиуретаны (ППУ). ППУ содержат в своем составе функциональные группы органических растворителей [3], которые экстрагируют гетерополикомплексы и поэтому эффективно их сорбируют [4]. Сорбцию на ППУ изучали преимущественно на препаративно полученных гетерополикомплексах [5]. Однако при получении разбавленных водных растворов эти формы в отсутствие минеральных кислот и избытка изополимолибдатов, необходимых для образования и существования гетерополикомплексов в водных растворах, подвергаются ряду кислотно-основных превращений с образованием ненасыщенных комплексов. Следует отметить, что восстановленные комплексы более устойчивы к такого рода превращениям по сравнению с окисленными формами. В зависимости от соотношения окислительно-восстановительных потенциалов гетерополикомплексов и восстановителя могут образовываться не только продукты с разным количеством введенных электронов, но и разного химического состава и заряда. Последнее возможно вследствие дополнительного комплексообразова-

ния между восстановленным гетерополикомплексом и избытком восстановителя или продуктом его окисления. Сорбция восстановленных молибдофосфатов в присутствии избытка изополимолибдатов исследовалась в работах [6, 7]. Однако влиянию природы восстановителя и типа ППУ на процесс сорбции уделялось незначительное внимание.

Цель данной работы — изучение сорбции молибдофосфата, восстановленного Sn (II), аскорбиновой кислотой, аскорбиновой кислотой в присутствии антимонилтарtrate калия с использованием ППУ различного типа.

Исходный водный раствор дигидрофосфата калия (х.ч.) с концентрацией 0.5 мг PO_4^{3-} в см^3 готовили растворением точной навески препарата. Растворы меньшей концентрации получали разбавлением исходного раствора. Водные растворы восстановленных молибдофосфатов (ВМФ) готовили согласно [8—10]. Для десорбции комплексов с поверхности ППУ использовали ацетон (х.ч.). ППУ на основе простых полиэфиров марки 5-30 (ППУ-1), сложных полиэфиров марки 35-98 (ППУ-2) и их сополимера марки ЭР (ППУ-3) производства Киевского завода "Радикал" нарезами кубиками размером $\sim 3 \times 3 \times 3$ мм и последовательно промывали раствором разбавленной серной кислоты, водой и ацетоном согласно [11].

Спектры ЯМР ^{31}P записаны на приборе Varian 400 МГц с использованием датчика диаметром 5 мм, эталоном служила 85 %-я H_3PO_4 . Электронные спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения сорбатов на ППУ получены на спектрофотометре Specord M-40. Оптическую плотность растворов измеряли на фотозлектроколориметре КФК-2МП.

Сорбцию изучали в статическом режиме. Для

этого в стаканы соответствующей емкости вносили 25—250 см³ исследуемого раствора ВМФ и навески ППУ массой 0.100 ± 0.001 г, удаляли шпателем из сорбента пузырьки воздуха и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин. Остаточную или равновесную концентрацию исследуемых комплексов в растворе определяли фотометрически. После процесса сорбции ППУ отделяли от раствора, промывали водой и отжимали между листами фильтровальной бумаги. Сорбент с сорбатом использовали для получения спектров диффузного отражения и ацетоновых десорбатов. Величину сорбции (Г, %), емкость сорбента по ВМФ (*a*, моль/г) рассчитывали по формулам $G, \% = (C - [C]) / C \cdot 100 \%$, $a = (C - [C])V / m$, где *C* и *[C]* — соответственно начальная и остаточная для (Г, %) или равновесная концентрации ВМФ, моль/дм³; *V* — объем раствора, дм³; *m* — масса сорбента, г. Десорбцию комплексов с поверхности ППУ в зависимости от времени контактирования фаз исследовали в статическом режиме. Для этого навеску ППУ с сорбатом массой 0.100 г смешивали в стакане с определенным объемом ацетона и перемешивали магнитной мешалкой 1—30 мин.

Для получения восстановленных синих гетерополикомплексов используют химическое и электрохимическое восстановление окисленных желтых комплексов, а также их прямое получение из компонентов, например, ортофосфата, Мо (VI) и Мо (V). В стандартных методиках определения фосфора в водах в качестве восстановителей рекомендуются Sn (II) [8] и аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия [9]. Имеются сведения, что Sn (IV) и Sb (V) входят в состав восстановленных комплексов, образуя, например, SiSn₂Mo₁₀O₄₀ и PSb₂Mo₁₀O₄₀ [12]. По другим сведениям [13], Sb (V) играет роль катализатора процесса восстановления. Для исследования состояния фосфорсодержащих гетерополикомплексов в растворах наиболее информативным является метод ЯМР ³¹P, который применен нами для уточнения состояния желтого и восстановленного молибдофосфата в водных растворах в изученных условиях. При pH ≤ 1 и C_{Mo(VI)}:C_{P(V)} ≤ 20 наблюдали две линии молибдофосфата с химическими сдвигами -0.96 и -3.20 м.д. (табл. 1). Последняя линия характеризует насыщенный комплекс структуры Кеггина α-[PMo₁₂O₄₀]³⁻ [14]. Линии с химическими сдвигами, близкими к -1 м.д., относят [14] к ненасыщенным ГПК либо 11-го ([PMo₁₁O₃₉]⁷⁻) (структура Кеггина без

Т а б л и ц а 1

Значения химических сдвигов в спектрах ЯМР ³¹P окисленного и восстановленного молибдофосфатов (C_P = 5·10⁻³ М, C_P:C_{Mo} = 1:40, pH 1, C_P:C_{восст} = 1:2)

Восстановитель	δ ³¹ P, м.д.
—	-1.10; -3.20
Sn (II)	-5.39
Аскорбиновая кислота	-4.02
Аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия	-11.81

одного октаэдра), либо 9-го рядов ([PMo₉O₃₁(H₂O)₃]³⁻) (структура Кеггина без трех октаэдров одной триады). Введение в систему восстановителя приводит к смещению равновесия в сторону образования одной формы ВМФ с отличающимися значениями химических сдвигов для каждого восстановителя (см. приведенные выше данные). Отметим, что сигналу с химическим сдвигом ~ -5 м.д. соответствуют двухэлектронные продукты восстановления молибдофосфата, а сигналам около -11 м.д. — четырехэлектронные сини [13]. Смещение полученных нами сигналов в сильное поле по сравнению с указанными величинами, возможно, указывает на вхождение металлов (Sn (II), Sb (V)) в состав гетерополикомплексов за счет замещения ими вакансий в структуре гетерополианиона.

При изучении сорбции ВМФ на ППУ выявлено, что сорбционное равновесие в системе водный раствор ВМФ—сорбент устанавливается в течение 20 (ППУ-1) и 25 мин (ППУ-2, ППУ-3) и практически не зависит от используемого восстановителя.

Опыты показали, что интервал pH (1—4) максимальной сорбции ВМФ для всех типов ППУ и изученных восстановителей более узкий по сравнению с интервалом pH (1—7) их устойчивости в водных растворах. Для окисленного молибдофосфата [11], наоборот, интервал pH (0.8—3.0) сорбции шире, чем их интервал pH (1.0—2.5) устойчивости. Очевидно, верхняя граница pH сорбции указанных комплексов связана с началом процесса протонизации ППУ [3].

Изучение влияния концентрации молибдата на сорбцию ВМФ проведено при постоянном соотношении H⁺/Mo, равном 75, поскольку в кислой среде при введении в систему молибдата протоны расходуются на образование изополикислот. Из рис. 1, кривая 1, видно, что 20-кратного избытка молибдата по сравнению с фосфатом доста-

точно для количественного извлечения ВМФ (восстановитель — аскорбиновая кислота). Установлено, что для количественного извлечения ВМФ необходим меньший избыток молибдата (рис. 1, кривая 2), чем для его количественного образования. Очевидно, это связано с тем, что в процессе сорбции ВМФ выводится из водного раствора и равновесие сдвигается в сторону образования комплекса при меньших избытках молибдата.

При использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя изотермы сорбции ВМФ для всех трех типов ППУ принадлежат к изотермам L-типа (рис. 2, кривые 4–6 и 7–9). Рассчитанные из этих изотерм значения предельной сорбции ($a_{\text{П}}$, мкмоль/г) и констант сорбции (K , $\text{дм}^3/\text{моль}$) приведены в табл. 2. Видно, что значения предельной сорбции для всех типов ППУ практически совпадают и приближаются к 0.07 ммоль/г.

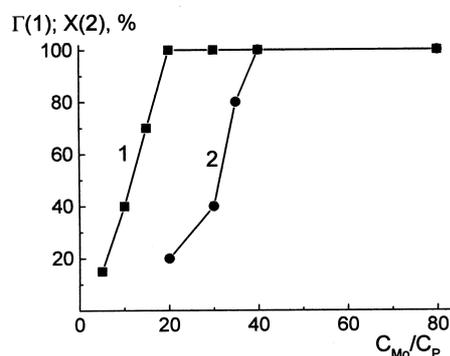


Рис. 1. Зависимость степени сорбции (1) и степени образования (2) ВМФ от соотношения концентраций молибдат- и фосфат-ионов. Восстановитель — аскорбиновая кислота. $C_{\text{H}^+}/C_{\text{Mo(VI)}} = \text{const} = 75$; $C_{\text{восст}}/C_{\text{P}} = 12$.

Т а б л и ц а 2

Емкость ППУ по ВМФ

Восстановитель	Тип ППУ	Емкость ППУ по ВМФ, ммоль/г	Константа сорбции, $\text{дм}^3/\text{моль}$
Аскорбиновая кислота	ППУ-1	0.062	$7.4 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Аскорбиновая кислота + антимоилтарат калия	ППУ-1	0.075	$2.7 \cdot 10^5$
	ППУ-2	"	"
	ППУ-3	"	"
Sn (II)	ППУ-1	0.093	—
	ППУ-2	0.093	—
	ППУ-3	0.200	—

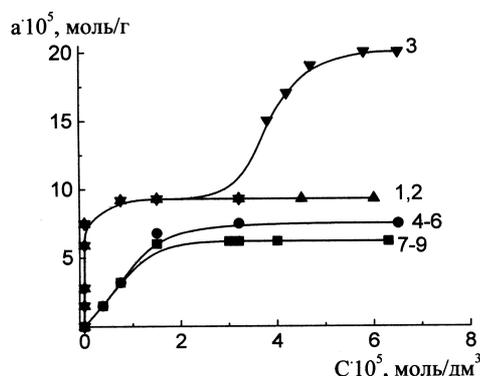


Рис. 2. Изотермы сорбции ВМФ на поверхности ППУ-1 (1,4,7), ППУ-2 (2,5,8) и ППУ-3 (3,6,9). Восстановитель: Sn (II) (1—3); аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтарата калия (4—6); аскорбиновая кислота (7—9). $C_{\text{восст}}/C_{\text{P}} = 12$. $T = 295 \text{ K}$.

При использовании Sn (II) в качестве восстановителя для ППУ-1 и ППУ-2 изотермы сорбции ВМФ принадлежат к изотермам H-типа (рис. 2, кривые 1,2), для ППУ-3 соответствующая изотерма состоит из двух участков, каждый из которых также принадлежит к H-типу (рис. 2, кривая 3). H-тип изотерм может свидетельствовать о сильном химическом средстве сорбата к сорбенту.

Электронные спектры ВМФ при использовании исследованных восстановителей отличаются значениями λ_{max} и молярных коэффициентов светопоглощения. Состояние ВМФ в фазе ППУ изучали методом спектроскопии диффузного отражения. При переходе комплексов из водных растворов на поверхность сорбента наблюдали bathochromic смещение максимумов отражения по сравнению с соответствующими максимумами поглощения комплексов в водных растворах. На рис. 3 в качестве примера приведены спектры диффузного отражения ВМФ на ППУ-1 и ППУ-2 и электронный спектр поглощения ВМФ в водных растворах при использовании Sn(II).

Сорбированный ВМФ (восстановитель — Sn (II)) не вымывается с поверхности ППУ кислородсодержащими растворителями (спирты, кетоны, простые и сложные эфиры), в которых гетерополикомплексы хорошо растворимы, что также указывает на хемосорбционный процесс. Однако ВМФ, полученный при помощи аскорбиновой кислоты, количественно вымывается ацетоном с поверхности сорбента, причем λ_{max} десорбата практически совпадает с λ_{max} комплекса в водном растворе.

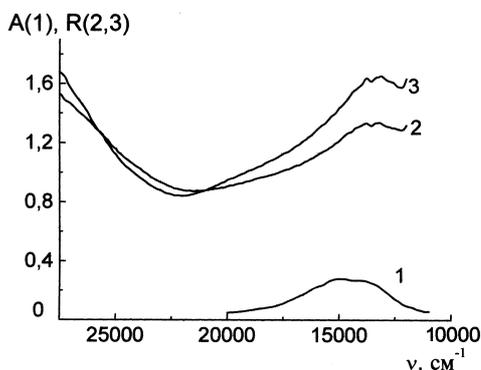


Рис. 3. Электронный спектр водного раствора ВМФ (1) и его спектры диффузного отражения на поверхности ППУ-1 (2) и ППУ-2 (3). Восстановитель — Sn (II). 50 мкг PO_4^{3-} , $V_{\text{водн. фазы}} = 100 \text{ см}^3$, $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

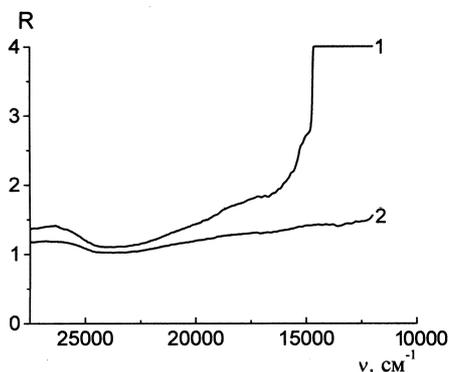


Рис. 4. Спектры диффузного отражения на свежизготовленном (1) и хранившемся около двух лет на воздухе (2) ППУ-3. 50 мкг PO_4^{3-} , $m_{\text{ППУ}} = 0.3 \text{ г}$.

Сравнение эффективности извлечения ВМФ приводит к выводу, что большей сорбционной способностью обладает ППУ-1, что характерно также для гетерополикомплексов с центральными атомами As и Si [6, 7]. Это объяснено [5] тем, что при взаимодействии между молекулой гетерополикомплекса и эфирными звеньями ППУ образуется водородная связь. Простые эфирные группы более склонны к образованию водородной связи, чем сложноэфирные. Наиболее эффективным восстановителем является аскорбиновая кислота в присутствии антимонилтарtrate калия.

Между растворителями и сорбентами имеется очень существенное с практической точки зрения различие: органические растворители представляют собой индивидуальные химические вещества, сорбенты же — это материалы, что указывает на невоспроизводимость их свойств [15]. Сорбционные свойства материалов могут несколько меняться в зависимости от производителя и даже от партии к партии. Кроме того, материа-

лы на основе органических полимеров подвергаются “старению” под действием света, влаги и атмосферы и их свойства также будут зависеть от времени и условий хранения. Подтверждением этому служат спектры диффузного отражения ВМФ на свежизготовленном ППУ-2 (рис. 4, кривая 1) и этом же сорбенте, хранившемся на воздухе около двух лет (кривая 2). Видно, что на “состарившемся” сорбенте интенсивность максимума отражения ВМФ существенно ниже. В составе свежизготовленных ППУ есть химические группы, обладающие восстановительными свойствами [3], которые содействуют дополнительному восстановлению комплекса. При хранении сорбента эти группы окисляются кислородом воздуха. Вследствие этого уменьшается максимум в спектрах отражения сорбированных комплексов.

Таким образом, для сорбционно-спектроскопического определения микроколичеств ортофосфатов в виде ВМФ марка ППУ не имеет принципиального значения. Чувствительность методик определения будет определяться выбранным восстановителем. Важным является то обстоятельство, что для одной серии работ необходимо использовать по возможности свежизготовленный сорбент одной партии одного производителя.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбцію відновлених молибдофосфатів пінополіуретанами на основі етерів і естерів, а також їх сополімерів. Як відновники використано Sn (II), аскорбінову кислоту, аскорбінову кислоту в присутності антимонілтарtrate калію. Зроблено висновки про вплив на сорбцію типу сорбенту і хімічної природи відновника.

SUMMARY. Sorption preconcentration of reduced molybdophosphate on polyurethane foam on the base of polyether, polyester and their copolymer was studied. As a reduced reagent was applied Sn (II), ascorbic acid, ascorbic acid in present potassium-stybiium tartrate. The conclusion about influence on sorption of type of sorbent and of chemical nature of reductant was made.

1. Дорохова Е.Н., Алимарин И.П. // Успехи химии. -1979. -**48**, № 5. -С. 930—955.
2. Алимарин И.П., Дорохова Е.Н., Живописцев В.П. и др. // Там же. -1984. -**39**, № 6. -С. 965—982.
3. Braun T, Navratil Y. D, Farag A.B. Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science. -Boca Raton.: CRC Press, 1985.
4. Дмитриенко С.Г., Золотов Ю.А. // Успехи химии. -2002. -**71**, № 2. -С. 180—197.
5. Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. и др. // Журн. физ. химии. -1997. -**71**, № 12. -С. 2227—2230.
6. Khan A.S, Chow A. // Talanta. -1985. -**32**, № 3. -P.

241—243.

7. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И. // Химия и технол. воды. -1999. -21, № 2. -С. 140—146.
8. ГОСТ 18309-72. Вода питьевая. Методы определения содержания полифосфатов. -Изд-во стандартов, 1972.
9. Унифицированные методы исследования качества вод. Ч. 1. Методы химического анализа вод. -М.: Изд-во СЭВ, 1987. -Т. 1. -С. 1046—1070.
10. Цыганок Л.П. // Журн. аналит. химии. -1992. -47, № 7. -С. 1184—1199.
11. Трохименко О.М., Сухан В.В., Набиванец Б.И. // Журн. общ. химии. -1999. -69, № 2. -С. 215—218.
12. Fournier M., Massart R., Souchay P. // Compt. rend. Acad. Sci. -1971. -272С, № 5. -Р. 451—454.
13. Поп М.С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты. -Новосибирск: Наука, сиб. отд-е, 1990.
14. Pettersson L., Andersson I., Chman L.-O. // Inorg. Chem. -1986. -25, № 26. -Р. 4726—4733.
15. Зайцев В.Н. // Журн. аналит. химии. -2003. -58, № 7. -С. 688.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 10.07.2007

УДК 543.422.3;543.645.9

Ж.О. Кормош, І.П. Гунька, Я.Р. Базель

СЕНСОР ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ ДИКЛОФЕНАКУ *

Створений диклофенак-селективний електрод — сенсор, що містить як електродоактивну речовину йонний асоціат диклофенаку з малахітовим зеленим. Робочий інтервал рН електрода 6—11. Інтервал лінійності електродної функції знаходиться в межах $5 \cdot 10^{-5}$ — $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л, крутизна 37.0—59.0 мВ/рС.

На протязі тридцяти років дослідження йоно-селективних електродів (ЙСЕ) продовжує залишатися важливим і перспективним напрямком в аналітичній хімії. Очевидно, це пов'язано із перевагами методу потенціометрії (простота, експресність, чутливість, селективність, можливість проведення аналізу в каламутних і забарвлених середовищах і т.п.) над іншими методами аналізу [1, 2].

На даний час існує більш як п'ятдесят лікарських засобів, що відрізняються за своєю хімічною структурою, але класифікуються як нестероїдні протизапальні препарати (НПЗП) [3]. Натрій диклофенак (ДК) ($C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$ —2-[(2,6-дихлорофеніл)аміно]бензен ацетат) належить до однієї з найчисельніших фармакологічних груп, що застосовуються в сучасній клінічній практиці. Різні виробники випускають на основі ДК фармацевтичні форми під назвами: артрозан, диклоран, наклофен, ортофен, вольтарен. Активною речовиною всіх цих препаратів є натрієва або калієва сіль диклофенаку.

Для контролю вмісту ДК у субстанціях і лікарських формах (таблетки, капсули, мазі) використовуються методи потенціометричного [4—6], хроматографічного [7—10], гравіметричного [11],

флуориметричного [12—14] визначення. Важливе місце займають і методи спектрофотометрії [15—17], зокрема, із використанням основних барвників як реагентів для утворення відповідної аналітичної форми [18—21].

Дослідження йоноселективних електродів отримали в останній час широкий розвиток. Відомі спроби використання йонних асоціатів (ЙА) за участю основних барвників як електродоактивних речовин ЙСЕ, проте в літературі обмаль відомостей про такі електроди [22—26]. Тому, на наш погляд, дослідження і вивчення умов та закономірностей утворення, осадження ЙА із реагентами класу основних барвників, створення на їх основі йоноселективних електродів, а також нових ефективних аналітичних форм і методів йонометричного визначення органічних сполук, зокрема фармпрепаратів, є перспективним та актуальним напрямком аналітичної хімії.

У даній роботі розглянута можливість створення йоноселективного електрода на основі йонного асоціату диклофенаку із трифенілметановим барвником малахітовим зеленим як нового сенсору на диклофенак.

Для виконання експерименту готували вихід-

* Роботу виконано за підтримки міжнародного Вишеградського фонду (№ 997015), наукових грантів MVT S Mad/Ukr/SSSR/UPJS 07.