

ню у звільненні в результаті гетеровалентного заміщення двовалентних іонів Sr^{2+} та Ca^{2+} на тривалентний катіон бісмуту структурні позиції у кисневій підґратці і поступовому насиченні вакантних позицій у шарах Bi_2O_2 киснем. Крім того, входження надлишкового кисню у дані позиції призводить до значного зменшення відстані між бісмут-кисневими шарами і параметра c в цілому у випадку $\text{Bi}^{3+}/\text{Ca}^{2+}$.

Варто відмітити, що зміна δ при відносній сталості у можлива внаслідок того, що на відміну від чистої $\text{Bi}_2\text{212}$ фази вміст загального кисню у ϵ функцією не лише активного кисню δ , але й величини ступеня заміщення Ca^{2+} на Bi^{3+} .

В результаті експерименту досліджено зміну кисневого індексу та параметрів кристалічної ґратки для систем $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,1$) та $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,2$) від складу. Показано, що між властивостями даних систем і вмістом кисню, на відміну від інших ВТНП, однозначного зв'язку не виявляється.

1. Бобылев, И.Б., Морычева, В.Н., Романов, Е.П., и др. Влияние замещения висмута, стронция, кальция на свойства соединения

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. //Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1993.-Т. 6, №9. - С. 1863-1877. 2. Захарчук, Н.Ф., Федина, Т.П., Борисова, Н.С. Определение кислорода в ВТСП материалах методом йодометрии. Новые возможности и перспективы метода. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника.-1991.-Т. 4, №7.-С. 1391-1399. 3. Неділько, С.А., Воїтенко, Т.А. Содержание кислорода и свойства системы $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$, (Ln - La, Nd, Y, Ho, Lu). // Укр. хим. журн. - 2007. - Т. 73, №7-8. - С. 80-84. 4. Неділько, С.А., Голубева, И.В., Зенькович, Е.Г., Мороз, А.Л., Неділько, Л.Ф. Влияние замещения в ВТСП фазах $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. // Укр. хим. журн. - 2002. - Т. 68, №8. - С. 82-85. 5. Никифорова, Г.Е., Лазарев, В.Б., Шаплыгин, И.С. Висмутсодержащие оксидные высокотемпературные сверхпроводники // Неорг. материалы. - 1992. - Т. 28, №3.-С. 453-471. 6. Третьяков, Ю.Д., Гудилин, Е.А. Химические принципы получения металлооксидных сверхпроводников. // Успехи химии. - 2000. - Т. 69, №1. - С. 1-34. 7. Третьяков, Ю.Д., Оськина, Т.Е., Путьяев, В.И. Проблемы синтеза и термообработки висмустронций-кальциевых сверхпроводящих купратов. // Журн. неорг. хим. - 1990. - Т. 35, №7. - С. 1635-1644. 8. Шеварцбаха, Г., Флашка, Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970. - 360с. 9. Niu, H., Fukushima, N., Ando, K. Effect of oxygen content and strontium calcium ratio on superconducting properties in bismuth strontium calcium copper oxide ($\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_{8+\delta}$). // Jpn. J. Appl. Phys. - 1988. -Vol. 27, №27.- P. L1442-L1444. 10. Taraskon, J.M., Le Page, Y., Barboux, P., Hull, G.W., et al. Crystal structure and physical properties of the superconducting phase $\text{Bi}_4(\text{Sr.Ca})_6\text{Cu}_4\text{O}_{16+x}$. // Phys. Rev. B. - 1989. - Vol. 37, №16. - P. 9382-9389.

Надійшла до редколегії 08.02.08

УДК 541.183:546.87

О. Циганович, асп., О. Легенчук, мол. наук співроб, А. Трохимчук, д-р хім. наук

ОСОБЛИВОСТІ КОНЦЕНТРУВАННЯ БІСМУТУ(III) ТА ЙОГО ВИЗНАЧЕННЯ В ФАЗІ СИЛІКАГЕЛІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ ДО ПОВЕРХНІ 3-МЕРКАПТОПРОПІЛЬНИМИ ГРУПАМИ

Встановлені оптимальні умови сорбції бісмуту(III) на силікагелях, які хімічно модифіковані 3-меркаптопропільными групами (МПС). Досліджена сорбційна активність МПС в оптимальних умовах по відношенню до бісмуту(III) в залежності від ступеня заповнення поверхні прищепленими лігандами та від геометричних параметрів матриці. Встановлено, що незалежно від концентрації прищеплених груп, на поверхні МПС утворюються переважно комплекси складу $\text{Bi:SH} \sim 1:2$. Показано, що МПС можна використовувати для сорбційно-фотометричного визначення бісмуту(III), при обробці сорбату розчином тіосечовини межа фотометричного визначення бісмуту в фазі сорбента складає $1 \text{ мкг} / 0,1 \text{ г}$ МПС.

Optimum conditions of the bismuth(III) sorption on the silica gels, chemically modified by mercaptopropyl groups (MPS), are established. The sorption activity of MPS in optimal conditions in relation to bismuth(III) depending on the degree of surface filling by grafted groups and on the geometric parameters of matrix was researched. It was established, that, independently of a concentration of grafted groups on the surface of MPS, complexes with composition $\text{Bi:SH} \sim 1:2$ are mostly formed. It is shown, that MPS can be used for sorption-photometric determination of bismuth. Upon the treatment of the sorbate by thiourea solution the level of photometric determination of bismuth in the sorbent phase is $1 \text{ } \mu\text{kg}/0,1 \text{ g}$ of the MPS.

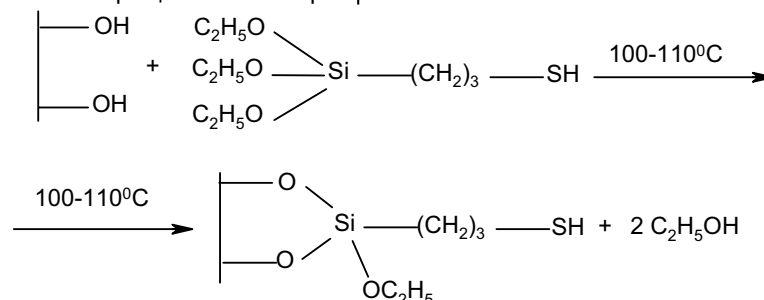
Вступ. Сірковмісні сорбенти активно використовуються для концентрування кольорових та благородних металів. Перевагами сорбційного методу являються селективність, простота експерименту, в багатьох випадках відсутність впливу матриці та висока ефективність [1].

Сірковмісні сполуки широко відомі, як реагенти для визначення бісмуту. Наприклад, жовті тіосечовинні комплекси бісмуту використовуються в фотометрії [3]. Тому, для концентрування та визначення бісмуту раніше був досліджений силікагель, хімічно модифікований алілпропілтіосечовинними групами (АПТСС) [5]. Була встановлена його висока сорбційна активність по відношенню до бісмуту (III), залежність складу поверхневих комплексів від розміру пор кремнеземної матриці, а також придатність АПТСС для сорбційно-фотометричного визначення Bi(III) . метою даної роботи було дослідити комплексоутворюючі властивості по відношенню до Bi(III) силікагелів з прищепленими мер-

каптопропільными групами, які відрізняються між собою різним ступенем заповнення поверхні лігандами та геометричними параметрами матриці, та порівняти МПС з АПТСС.

Експериментальна частина. Робочий розчин $\text{Bi(NO}_3)_3$ готували розведенням стандартного зразку ($\text{C}_{\text{Bi(III)}}=1 \text{ мг/мл}$ в 1 М HNO_3) з концентрацією бісмуту 10 мкг/мл . $0,1 \text{ М}$ розчин нітратної кислоти готували з фіксаналу.

МПС отримували на основі силікагеля Silika 60 фірми Merck (питома поверхня $\sim 370 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм) [4]. Як модифікатор використовували 3-меркаптопропілтриетоксисилан (фірма Merck). Взаємодія поверхні силікагеля з модифікатором відбувалася при нагріванні та інтенсивному перемішуванні в толуолі протягом 6 годин за схемою :



Надлишок модифікатору видаляли відмиванням сорбентів толуолом в апараті Сокслета протягом 10 годин.

Ступінь заповнення поверхні прищепленими меркаптопропілними групами змінювали додаванням до силікагелю однієї маси різних кількостей 3-меркаптопропілтриетоксисилану. Концентрацію прищеплених груп визначали йодометрично: для цього в кінчну колбу місткістю 100 мл зважували 1 г сорбенту та при перемішуванні додавали певний об'єм розчину йоду з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л до стійкого жовтого забарвлення. В аліквотній частині розчину після окислення титрували надлишок йоду $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л розчином тіосульфату натрію в присутності крохмалю до знебарвлення розчину. Концентрацію поверхневих меркаптогруп (ммоль/г) визначали за формулою:

$$C_{SH} = (V_i \cdot C_i - V_t \cdot C_t) / m,$$

де V_i, V_t – об'єми розчину йоду та тіосульфату відповідно, мл; C_i, C_t – концентрація йоду та тіосульфату (моль/л); m – наважка сорбенту [2].

Сорбцію бісмуту проводили в статичних умовах, для чого в контактні колби вносили 0,1 г МПС, до якого приливали 25 мл розчини бісмуту певної концентрації на фоні 0,1-3 М HNO_3 . Суміш інтенсивно перемішували на

магнітній мішалці протягом 10 хв (час, що забезпечує встановлення сорбційної рівноваги).

Рівноважну концентрацію $Bi(III)$ визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3-П1" з полум'яною атомізацією в полум'ї суміші "пропан-бутан-повітря" при $\lambda = 223,1$ нм. Градувальний графік будували, використовуючи розчини $Bi(III)$ з концентрацією 1; 2; 3; 5; 8; 10 мкг/мл на фоні 0,1 М HNO_3 .

Результати та обговорення. Нами встановлено, що при контакті розчинів бісмуту з МПС, за вказаними вище умовами сорбційна рівновага встановлюється на протязі двох хвилин.

Кількісне вилучення металу поверхневими групами досягається з 0,1 – 1 М нітратної кислоти. Збільшення концентрації HNO_3 до 3 М призводить до зниження ступеню вилучення до 45 %. можливо, це відбувається через окиснення поверхневих меркаптопропілних груп до дипропілдисульфідних.

На основі даних ізотерм сорбції була визначена сорбційна ємність сорбентів за бісмутом (рис 1).

Співставляючи ці данні з концентрацією прищеплених груп, встановлений склад поверхневих комплексів, який представлений в таблиці.

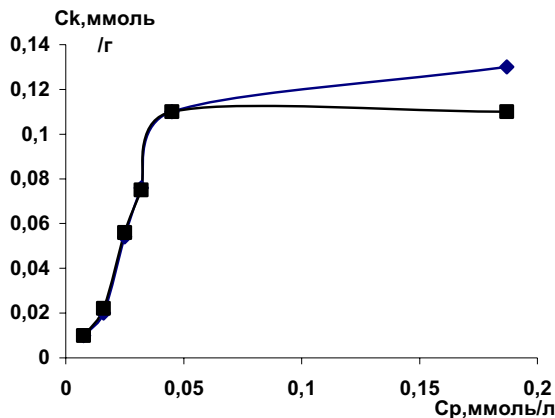


Рис.1. Ізотерми сорбції бісмуту(III): 1 – на МПС-2, 2 – на МПС-3

Таблиця

Характеристики меркаптопропілних сорбентів

Скорочена назва сорбенту	Розміри частинок силікагелю, мм	Концентрація прищеплених груп, ммоль/г	Сорбційна ємність по відношенню до $Bi(III)$, ммоль/г	Склад поверхневого комплексу
МПС-1	0,06-0,1	0,36	0,12	$Bi:SH = 1:3$
МПС-2	0,06-0,1	0,25	0,12	$Bi:SH = 1:2$
МПС-3	0,06-0,1	0,2	0,11	$Bi:SH = 1:2$
МПС-4	0,06-0,1	0,11	0,06	$Bi:SH = 1:2$
МПС-5	0,16-0,2	0,22	0,11	$Bi:SH = 1:2$
МПС-6	0,32-0,5	0,1	0,07	$Bi:SH = 1:1$ або $1:2$

На МПС-1 (зі 100 % заповненням поверхні меркаптогрупами) утворюються комплекси з мольним співвідношенням $Bi:SH \sim 1:3$, а на решті сорбентів, незалежно від ступеню модифікування поверхні мольне співвідношення $Bi:SH \sim 1:2$. Таку взаємодію меркаптопропілних груп з атомом бісмуту можна пояснити їх "острівковим" розташуванням на поверхні кремнезему. Цей висновок підтверджується також однотиповим характером смуг в спектрах дифузного відбиття (СДВ) з максимумом поглинання при $\lambda = 370$ нм, незалежно від типу МПС сорбенту та концентрації сорбованого бісмуту (рис 2).

Для дослідження впливу характеристик сорбенту вилучали $Bi(III)$ на МПС з різним розміром частинок. Виходячи з ізотерм сорбції, сорбційна ємність для МПС-1 та МПС-5 складає 0,11 ммоль/г, на МПС-6 – 0,07 ммоль/г (рис 3).

Зі збільшенням розміру частинок кремнезему зменшується концентрація прищеплених груп та, відповідно, зменшується кількість координованих до бісмуту меркаптогруп. Це пояснюється зменшенням питомої поверхні ХМК зі збільшенням частинок кремнезему.

Комплекси бісмуту (III) на поверхні МПС мають слабе забарвлення. Жовтий колір сорбатів стає помітним при досить великих концентраціях (≥ 300 мкг на 0,1 г МПС бісмуту (III)). Цей факт говорить про недоречність використання МПС для визначення низьких концентрацій металу сорбційно-фотометрично. В той же час, сорбати бісмуту на АПТСС мають інтенсивне жовте забарвлення, починаючи зі вмісту Bi в зразках 1 мкг / 0,1 г сорбенту [4].

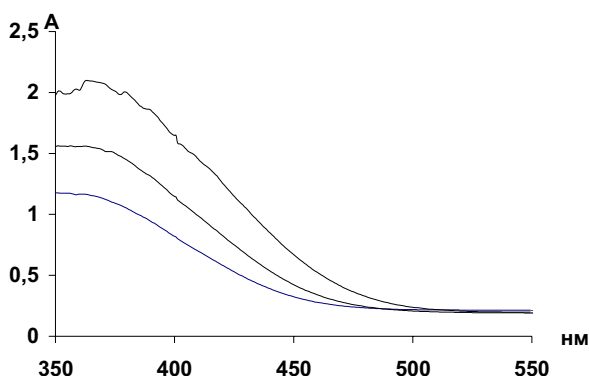


Рис.2. Спектри дифузного відбиття сорбатів Bi(III) на МПС-3 (заповнення меркаптогрупами – 50 %): 1 – 250 мкг Bi(III), 2 – 500 мкг Bi(III), 3 – 1,75 мг Bi(III), фон – 0,1 М HNO₃, m_{сорб}=0,1 г

З метою десорбції бісмуту з поверхні МПС були використані розчини тіосечовини та розчин КJ. Кількісна десорбція 2 М розчином КJ на фоні 2 Н H₂SO₄ досягається в статичних умовах і дає можливість фотометрично визначати бісмут в розчині за помаранчевим забарвленням комплексу [BiI₄] з нижньою межею визначення 4 мкг/мл, що не є досить чутливим. При спробі елювати бісмут 10 % розчином тіосечовини було встановлено, що десорбція не відбувається, при цьому поверхня сорбатів інтенсивно забарвлюється в жовтий колір. В СДВ виникає максимум поглинання при λ = 400 нм, характерний для поглинання комплексів бісмуту (III) з тіосечовиною в водних розчинах. Забарвлення виникає при низьких вмістах бісмуту (1 мкг / 0,1 г сорбенту). При цьому існує залежність між інтенсивністю забарвлення

УДК 543.2, 542.61, 611.185.1

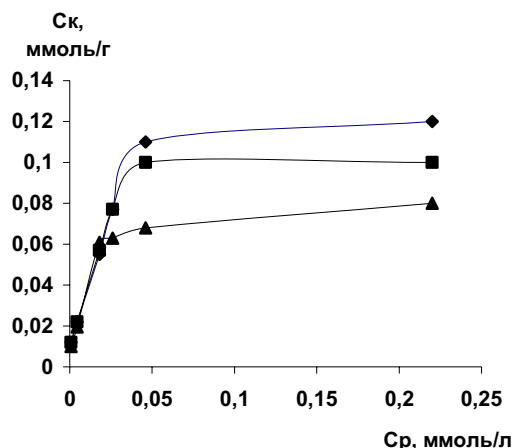


Рис.3. Ізотерми сорбції бісмуту(III): 1 – на МПС-1, 2 – на МПС-5, 3 – на МПС-6

та концентрацією металу, що можна використати для розробки методики сорбційно-фотометричного визначення бісмуту з використанням спектроскопії дифузного відбиття.

1. Модифицированные силикагели в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. - М., 1986. 2. Бабко, А.К., П'ятницький, І.В. Кількісний аналіз. - К., 1972. 3. Пилипенко, А.Т. Органічні реактиви в неорганічному аналізі. - К., 1972. 4. Тарасевич, Ю.И., Трофимчук, А.К., Легенчук, А.В., Иванова, З.Г. Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и n-гексана // Коллоид. журнал. - 2004. - Т. 66, №1. - С. 88-94. 5. Trokhimchuk, A.K., Tsyganovich, E.A., Losev, V.N., Buyko, E.V. Processes of Bi (III) complex formation on silica gel surface chemically modified with thiocarbamide derivatives // Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications : X Ukrainian-Polish Symposium, Lviv – Uzliissia, 2006.

Надійшла до редколегії 03.03.08

Н. Гонта, асп., С. Куліченко, канд. хім. наук.

ІНДУКОВАНА НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА МІЦЕЛЯРНА ЕКСТРАКЦІЯ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ЛАБІЛЬНИХ СУБСТРАТІВ

Розглянуто переваги та можливості міцелярної екстракції для концентрування фармпрепаратів та біологічно-активних речовин. Досліджено можливість застосування фенол-індукованого міцелярно-екстракційного концентрування лабільних субстратів з подальшим їх визначенням.

The advantage and possibility of the cloud point extraction for the preconcentrating of the pharmaceutical preparation and bioactive material were considered. Possibilities of application of the phenol - induced cloud point extraction for the preconcentrating of the labile substances are investigated.

Поширеним методом виділення, розділення та концентрування мікродомішок є екстракція органічними розчинниками. Однак вона характеризується низькими коефіцієнтами абсолютного концентрування та токсичністю розчинників. Тому сучасною альтернативою класичній екстракції може виступати міцелярна екстракція мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [4, 13, 16]. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю, ефективністю та досягненням високих коефіцієнтів концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби. Використання міцелярно-екстракційного концентрування забезпечує екобезпечність, дешевизну, простоту та зручність аналітичної методики у порівнянні з екстракцією органічними розчинниками [1, 9, 17]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується із спектроскопічними, хроматографічними і електрографічними методами аналізу, що сприяє ефективному використанню методу при створенні гібридних аналітичних методик [8, 11]. Використання міцелярно-екстракційного

концентрування дозволяє підвищити чутливість гібридних аналітичних методик в десятки та сотні разів, що є ефективним при визначенні мікрокількостей органічних субстратів, у тому числі фармпрепаратів у лікарських формах та біологічних рідинах.

Так, у роботі [19] запропонований комбінований метод визначення теразоцину з використанням міцелярної екстракції та флуориметричного детектування. Міцелярну екстракцію проводили за допомогою НПАР PONPE 7,5. На основі отриманих даних розроблені оптимальні умови визначення теразоцину. Межа виявлення та визначення теразоцину становлять 1,11·10⁻⁵ і 3,7·10⁻⁵ мг/мл, відповідно. На думку авторів, міцелярна екстракція при температурі помутніння з флуоресцентною детекцією представляє перспективний підхід в області фармацевтичної продукції та клінічному контролі ліків. Розроблена комбінована методика задовольняє вимогам контролю фармацевтичних препаратів, та може бути використана для контролю теразоцину в фармацевтичних зразках та біологічних рідинах.