

та газочутливого шару. Цей процес можна зробити менш впливовим, при подальшій розробці нових, більш споріднених за КТР, матеріалів для елементів сенсора.

Крім того, структура сенсора визначається також "вдалим" або "невдалим" нанесенням газочутливого шару на поверхню плати сенсора, що поки робиться вручну. Слід чекати, що при серійному випуску сенсорів цей вплив буде зменшено за рахунок використання спеціальних технічних засобів, які використовують при виготовленні товстошарових мікросхем.

Одержані експериментальні дані демонструють значну зміну величин  $\Delta R$  для всіх сенсорів в основному тільки протягом перших двох місяців експерименту, що свідчить про процес первинного електро-термотренування сенсорів. У цей час, вірогідно, здійснюється початкове формування стабільної фізико-хімічної структури "свіжого" чутливого шару в атмосфері повітря і при контакті з воднем ("тренування" сенсорів), що спостерігали також і автори роботи [5]. Досить великий час тренування сенсорів пов'язаний з їхньою порівняно невисокою робочою температурою. Вірогідно, цей час може бути зменшений, якщо тренування проводити при більш високій температурі сенсорів, як це встановлено в роботі [3].

**Висновки.** Дослідження довготривалої (протягом 9 місяців) роботи 32 сенсорів дозволило встановити стабільність їхніх параметрів, що сприятиме створенню надійних приладів вимірювання слідових кількостей водню.

1. Максимович Н.П., Каскевич О.К., Никитина Н.В., Карабун П.А., Мартыненко Ф.П., Бакай Э.А. Патент № 2119695, Российская федерация, С1, 6 Н01L29/12, G01N27/26, опубл. 27 сент.1998г., бюл. № 27.

УДК 546.15:543.24.243

В. Ананьєва, студ.,  
О. Трохименко, канд. хім. наук,  
М. Хворов, д-р хім. наук,  
О. Голуб, д-р хім. наук

## ВИЗНАЧЕННЯ РІЗНИХ ФОРМ ЙОДУ У ВИСОКОМІНЕРАЛІЗОВАНИХ ГЕОТЕРМАЛЬНИХ ВОДАХ КРИМСЬКОГО ПІВОСТРОВА

*У високомінералізованих геотермальних водах визначено вміст різних форм йоду та одержано ізотерми сорбції йодиду на хлориді срібла, імпрегнованому в силікагель, та силікагелі з прищепленими тетраалкіламмонійними групами, а також елементарного йоду на активованому вугіллі.*

*In high mineralized geothermal waters was determined the contents of various form of iodine and was obtained isotherms sorption of iodide on chlorid argentum, impregnated on silica gel, and on silica gel with grafted tetraalkylammonium groups, as well as elemental iodine on activated coal.*

**Вступ.** З огляду на те, що значна частина України розташована на поверхні "киплячого моря", котре знаходиться глибоко під землею поверхнею, вітчизняними вченими розробляються теоретичні та практичні засади добування з глибинних шарів Землі тепла та цінних мінералів для подальшого використання в хімічній промисловості. Підземні геотермальні води – це рідини з температурою від 20 до 290 °С та концентрацією солей, що досягає десятків грамів на літр [1]. Умовно геотермальні води поділяють на 2 типи: вуглекислотні (рН від 4,5 до 8,5), що містять великі кількості карбонату чи гідрокарбонату кальцію, і лужні з рН вище 8.5. За такого високого значення рН води є натрієвими, лужність яких зумовлена присутністю соди або наявністю силікатів чи боратів. Хімічний склад геотермальних вод Кримського півострова є недостатньо дослідженим. Так, даних про вміст у цих водах йоду нами в літературі не виявлено. Відмітимо, що наявність йоду у водах глибинних свердловин є одним з пошуково-оціночних критеріїв їхньої нафтогазоносності [8]. Крім того, сполуки йоду є цінною мінеральною сировиною. Отже, надійне визначення

2. Яцимирський В.К., Максимович Н.П., Болдирева О.Ю. та ін. Каталітичні властивості сенсорних матеріалів на основі SnO<sub>2</sub> модифікованих Pt і Pd в реакції окислення водню // Вісн. Київ. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 42. – С. 31-34. 3. Debeda H., Lucat C., Menil F., Massok P. Long-term Drifts in Semiconductor and Pellistor Gas Sensors: Metal Diffusion as a Possible Source, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 4. Diegues A., Romano-Rodrigies A., Morante J.R. et al. Influence of the completion of oxidation on the long-term response of RGTO SnO<sub>2</sub> gas sensors // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 40-42. 5. Faglia G., Gropelli S., Sberveglieri G. Separation of grain and contact contribution to sensitivity and stability of metal oxide gas sensors, Proceedings of the 6th International Meeting on Chemical Sensors, Gaithersburg, USA, July 22-25, 1996. 6. Jiang D.P., Zhang L.G., Fan Y. et al. Sensitivity and stability of substitute phthalocyaninato-polysilixane Langmuir-Blodgett films and its gas sensor // Sensors and Actuators. – 2000. – Vol. B66. – P. 207-209. 7. Massok P., Bertrand D. Evaluation of new cosmos sensor CH-01 for the detection of methane in terms of selectivity and long-term stability // Proceeding of the 6th International Meeting on Chemical Sensors. – Gaithersburg, USA, July 22-25. – Gaithersburg, 1996. 8. Massok P., Loesch M., Bertrand D. Comparison between two figaro sensors – TGS 813 and TGS 842 for the detection of methane in terms of selectivity and long-term stability // Sensors and Actuators. – 1995. – Vol. B24-25. – P. 525-528. 9. Morimitsu X., Matsunaga M., Ozaki Y., Suzuki S. Sensing Properties and Stability of SnO<sub>2</sub>-based CO Gas Sensor Modified with Platinum Group Metal, Sulfuric acid, and Thiourea // Abstract Book, 8th International Meeting on Chemical Sensors, Basel, Switzerland, July 2-5. – Basel, 2000. – P. 504. 10. Pitts J.R., Liu P., Lee S.-H. et al. Interfacial stability of thin film hydrogen sensors // Proceedings of the 2000 DOE Hydrogen Program Review, NERL/CP-570-28890, P. 1-16. 11. Prudenziati M. Present and future of thick film sensors, Handbook of Sensors and Actuators// Elsevier. – 1994. – Vol.1. – P. 457-462. 12. Xu C., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements // Sensors and Actuators – 1991. – Vol. B3. – P. 147-155. 13. Yamazoe N., Sakai G. Sensors for Environmentally Concerned Gases-Recent Trends in Research for Environmental Gas Sensor // Trans. of Inst. Of Elect. Eng. of Japan. – 1998. – Vol. 118-E. – P. 60-63.

Надійшла до редколегії 10.12.06

згаданого компонента на рівні різних концентрацій у підземних водах з високою мінералізацією, включаючи розсоли, є актуальним завданням. З огляду на будову зовнішньої електронної оболонки найстійкішими формами йоду є йодид і йодат. У нейтральному середовищі ці форми співіснують між собою. Більше того, суміш розчинів йодату певної концентрації з надміром йодиду використовують як аналітичний реагент для стандартних розчинів йоду [7], оскільки суміш розчину йодату з надлишковою кількістю йодиду є надзвичайно стійкою системою і утворює при додаванні кислоти кількість йоду, еквівалентну кількості йодату.

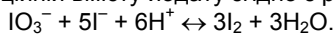
**Мета роботи** – визначити титриметричним і каталітичним фотометричним методами з використанням різних способів пробопідготовки вміст йоду у формі йодиду, йодату та загального йоду в геотермальних водах та дослідити можливість його сорбційного концентрування.

**Об'єкти й методи дослідження.** Об'єктом дослідження були геотермальні води різних свердловин Кримського півострова із загальною мінералізацією 30–40 г/дм<sup>3</sup>. Застосування інструментальних методів визначення йоду

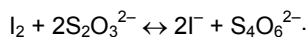
для цих об'єктів утруднене. Так, через високий вміст солей у пробах використання йодид-селективного електрода для аналізу цих об'єктів практично неможливе [2]. Стосовно атомно-абсорбційної спектроскопії відмітимо, що резонансна лінія йоду з довжиною хвилі за 183 нм не потрапляє у спектральний діапазон серійних атомно-абсорбційних приладів. Селективні джерела світла, які випромінюють цю довжину світла, промисловістю не виробляються. Тому пряме атомно-абсорбційне визначення йоду зазвичай не здійснюється [6].

Визначення міліграмових кількостей різних форм йоду у даній роботі здійснювали титриметричним методом [3] з використанням селективних способів пробопідготовки. Мікрограмові кількості йоду визначали каталітичним спектрофотометричним церій-арсенітним методом [4] за власним забарвленням церію(IV) з використанням сухої лужної високотемпературної пробопідготовки [5].

*Визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодату.* Для визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодату проби геотермальних вод після фільтрування та підкислення обробляли надміром йодиду. При цьому відбувалося виділення елементного йоду в кількості, пропорційній вмісту йодату згідно з рівнянням



Далі пробу титрували тіосульфатом у присутності крахмалу:



За одержаними даними розраховували вміст йодату у пробах.

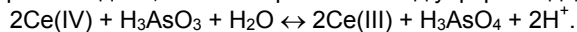
*Визначення міліграмових кількостей загального йоду.* Для визначення міліграмових кількостей загального йоду проби геотермальних вод після фільтрування та підкислення обробляли надміром бромиду для переведення йоду у формі йодиду в йодат за рівнянням:

$\text{I}^- + 3\text{Br}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IO}_3^- + 6\text{Br}^- + 6\text{H}^+$ . Надмір бромиду видаляли нагріванням проб на водяній бані до світло-жовтого кольору та наступною обробкою їх фенолом:

$2\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{-OH} \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_3\text{Br}_2\text{OH} + 2\text{HBr}$ . Далі діяли як у попередньому разі при визначенні йодату.

*Визначення міліграмових кількостей йоду у формі йодиду.* Вміст йодиду у пробах розраховували за різницею між вмістом загального йоду та вмістом йодату.

*Визначення мікрограмових кількостей загального йоду.* Для визначення мікрограмових кількостей загального йоду здійснювали сухе лужне озолення проб, за якого всі форми йоду перетворюються в йодид. Далі з сухого залишку водою вилучали розчинні компоненти, у тому числі йодид, і визначали його за кінетичною реакцією Кольдгофа – Сендела, каталізатором якої є йод у формі йодиду:



Фотометричне детектування здійснювали в сірчанокислому середовищі за ослабленням власного жовтого забарвлення церію(IV) за 366 нм.

**Результати та їх обговорення.** З табл. 1 видно, що вміст загального йоду у досліджених пробах геотермальних вод (проби 1–10) коливається від ~25 до ~4 мг/дм<sup>3</sup>. Причому, переважна кількість йоду у складі цих проб існує у вигляді йодиду. Лише у пробі № 5 близько 35 % йоду міститься у вигляді йодату, що вказує на перебіг окиснювальних процесів у згаданій пробі. Для порівняння у таблиці наведено також вміст йоду у деяких водах Київського регіону (проби 11–13), визначений кінетичним каталітичним методом. Видно, що вміст загального йоду у згаданих пробах на три порядки нижчий від вмісту йоду у пробах глибинних свердловин Півдня нашої держави.

Таблиця 1. Вміст різних форм йоду в геотермальних водах Кримського півострова та в деяких водах м. Києва (n=3, P=0,95)

№ проби	Назва й номер свердловини, з якої відібрано пробу	Вміст, мг/дм <sup>3</sup>		
		загального йоду	йодату	йодиду
1	Медведівка № 4	24,5±1,2	0,6±0,06	23,9±1,2
2	Медведівка № 2	19,2±0,9	<0.1	19,2±0,9
3	Медведівка № 5	16,9±0,8	<0.1	16,9±0,8
4	Північно-Сиваська № 36	16,9±0,8	1,1±0,1	15,8±0,8
5	Північно-Сиваська № 41	14,3±0,7	5,1±0,05	9,2±0,7
6	Янтарна № 3	7,6±0,4	0,4±0,04	7,2±0,4
7	Медведівка № 39	6,1±0,3	<0.1	6,1±0,3
8	Медведівка № 5 (відстійник)	5,9±0,3	0,8±0,08	5,1±0,3
9	Янтарна № 2	5,5±0,3	<0.1	5,5±0,3
10	Янтарна № 36	3,8±0,2	0,8±0,08	3,0±0,2
11	Водопровідна, м. Київ, КНУ	0,010±0,001	--	--
12	Озеро Берізка, м. Київ	0,011±0,001	--	--
13	Бюветна, м. Київ, парк ім. Т.Г. Шевченка	0,015±0,001	--	--

Зазвичай йод для потреб людини добувають спалюванням морських водоростей. Наявність міліграмових кількостей йоду у водах глибинних свердловин Кримського півострова дозволяє вилучати його з їхнього складу. Попередні дослідження показали, що з досліджених вод йод у вигляді йодиду вилучається на 85–95 % хлоридом срібла, імпрегнованим у силікагель (sorb-1), та силікагелем з прищепленими тетраалкіламонійними групами (sorb-2), а також на >99 % на активованому вугіллі у вигляді елементного йоду після попереднього окиснення йодиду до I<sub>2</sub>. На рис. 1 наведено відповідні ізотерми сорбції, побудовані на модельних розчинах. Ізотерми сорбції йодиду на модифікованих силікагелях (кр. 1, 2) мають вигляд випуклих кривих (клас L). Обробкою згаданих ізотерм за лінійною формою рівняння Ленгмюра визначено максимальну ємність сорбентів (8·10<sup>-5</sup> та 30·10<sup>-5</sup> моль/г) і константи сорб-

ції, що становлять (0,4±0,2)·10<sup>-5</sup> та (0,3±0,1)·10<sup>-5</sup> дм<sup>3</sup>/моль відповідно для sorb-1 та sorb-2.

Максимальна ємність за йодидом сорб-1 становить близько 50 % хлориду срібла, імпрегнованого в силікагель, та біля 80 % від кількості прищеплених тетраалкіламонійних груп при встановленні сорбційної рівноваги відповідно впродовж кількох годин і десятків хвилин. Ізотерма сорбції елементного йоду на активованому вугіллі належить до ізотерм Генрі (кр. 3). Ємність дослідженого вугілля за йодом становить 3,8·10<sup>-5</sup> моль/г при встановленні сорбційної рівноваги впродовж кількох хвилин.

Недоліком сорб-1 як сорбенту є висока ціна солей срібла та тривалий час устанавлення сорбційної рівноваги, активованого вугілля – необхідність переведення йодиду в елементний йод.

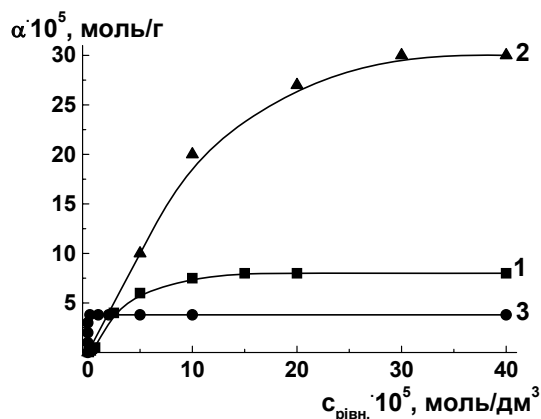


Рис. 1. Ізотерми сорбції йодиду на AgCl, імпрегнованому в силікагель, (1), силікагелі з прищепленими тетраалкіламонійними групами (2) та елементного йоду на активованому вугіллі (3). T=283 K

УДК 543.2, 542.61, 661.183.1

Імовірно, перспективнішими для виділення йоду у формі йодиду з геотермальних вод будуть силікагелі з прищепленими тетраалкіламонійними групами, зокрема внаслідок того, що їхні йодиди є малорозчинними сполуками.

1. Басков Е.А., Суриков С.Н. Гидротермы Земли. – Л., 1989. 2. Бебешко Г.И., Нестерина Е.М., Бурцева С.И. Учет влияния ионной силы и потенциала жидкостного соединения при ионометрическом определении фторид- и иодид-ионов в водах и рассолах // Заводск. лаборатория. – 2000. – Т. 66. № 12. – С. 8-10. 3. ГОСТ 23268.16-78. Методы определения иодид-ионов. – М., 1985. – С. 92-96. 4. Перес-Бенедито Д., Сильва М. Кинетические методы в аналитической химии. – М., 1991. – С. 70. 5. Шкадаускене О.П., Шкадаускас Ю.С. Кинетическое определение иодида по реакции окисления бензидина хлорамином Б // Журн. аналит. химии. – 2001. – Т. 56, № 2. – С. 192-194. 6. Vermejo-Barrera P., Aullo-Sendin R.V., Aboal-Somoza M. et al. Contribution to the development of indirect atomic absorption methods: application of the ion pair 1, 10-phenantroline-mercury(II)-iodide to iodine determination in water and infant formulae samples // Mikrochimica Acta. – 1999. – Vol. 131, № 2. – P. 145-151. 7. Bichsel Y., Von Gunten U. Determination of iodide and iodate by ion chromatography with postcolumn reaction and uv/visible detection // Anal. Chem. – 1999. – Vol. 71, № 1. – P. 34-38. 8. Commission on microchemical techniques and trace analysis. Working Group on Speciation. The determination of iodine species in environmental and biological samples // Pure Appl. Chem. – 1996. – Vol. 70, № 8. – P. 1567-1584.

Надійшла до редколегії 24.05.06

С. Лелюшок, асп.,  
С. Куліченко, канд. хім. наук,  
В. Дорошук, канд. хім. наук.

## ЗАКОНОМІРНОСТІ РОЗПОДІЛУ АЛІФАТИЧНИХ АМІНІВ У МІЦЕЛЯРНО-ЕКСТРАКЦІЙНИХ СИСТЕМАХ ПРИ ТЕМПЕРАТУРІ ПОМУТНІННЯ

Досліджено вплив загальної гідрофобності аліфатичних амінів на їхній розподіл у системі вода – міцелярна фаза неіонної ПАР при температурі помутніння. Показано можливість розділення аліфатичних амінів на групи залежно від їхньої гідрофобності. Прослідковано вплив концентрації субстрату та неіонної ПАР на ефективність міцелярно-екстракційного виділення амінів. Проведено кореляції ефективності вилучення аліфатичних амінів з ліофільними властивостями приймаючої фази. Розраховано вільну енергію пересольовації аліфатичних амінів та їхніх молекулярних фрагментів.

The influence of general hydrophobicity of the aliphatic amines on their distribution between the water and surfactant-rich phases at cloud point temperature was investigated. The possibility of the separation of amines on groups depending on their hydrophobicity was shown. The influence of the substrate and non-ionic surfactant concentration on the efficiency of the micellar-extraction of amines was investigated. The correlations between the efficiency of the extraction of amines and lyophilic properties of the surfactant-rich phase were made. The solvation free energy of the aliphatic amines and their molecular fragments at the interphase transfer was calculated.

**Вступ.** Одним із методів концентрування та розділення, який інтенсивно розвивається і входить е практику реального аналізу, є міцелярна екстракція (МЕ) мікрокомпонентів фазами неіонних поверхнево-активних речовин (НПАР) при температурі помутніння [1; 12; 15; 16]. Традиційна міцелярна екстракція ґрунтується на фазовому розшаруванні водних розчинів НПАР при нагріванні до певної температури – температури помутніння. Неіонні ПАР розчиняються у воді внаслідок утворення системи водневих зв'язків між атомами кисню поліоксиетиленового ланцюга молекули НПАР і молекулами води. При нагріванні розчинів ці зв'язки руйнуються, у системі відбувається помутніння і наступне фазове розшарування. При цьому утворюються дві фази: сформована великими гідратованими міцелами міцелярна фаза і водний розчин НПАР з концентрацією близькою до критичної концентрації міцелутворення [17]. Колектором мікрокомпоненту виступає саме міцелярна фаза. Перспективність міцелярно-екстракційного концентрування зумовлена високою селективністю та досягненням значних коефіцієнтів абсолютного концентрування при використанні для аналізу невеликих об'ємів проби, здатністю міцелярної фази НПАР вилучати як гідрофобні, так і гідрофільні сполуки [10]. Крім того, міцелярна екстракція легко поєднується з фізичними та фізико-хімічними методами аналізу, що сприяє її ефективному використанню при створенні гібридних аналітичних методик [2; 10].

Класичними екстрагентами, які широко використовують у традиційній рідин-рідинній екстракції для виділення кислот, великих органічних і неорганічних аніонів, концентрування та розділення металів є аліфатичні й ароматичні аміни [14]. Аміни також належать до класу найтоксичніших техногенних забруднювачів навколишнього середовища, що характеризуються низькими значеннями ГДК і малим реальним вмістом в об'єктах довкілля. Аналітичний контроль за вмістом амінів у більшості випадків потребує попереднього концентрування проби. Крім цього, похідні органічних амінів є біологічно активними речовинами і широко використовуються у фармації. При визначенні таких амінів у фізіологічних рідинах також часто потрібно проводити попереднє концентрування.

Вплив заряду, гідрофобності та структури субстрату на параметри фазового розшарування в міцелярній екстракції вивчався на прикладі аліфатичних, ароматичних карбонових кислот та амінокарбоксилатних комплексів металів [4–6; 13]. Разом з цим, закономірності міцелярно-екстракційного концентрування амінів не досліджувались. При цьому, застосування аліфатичних амінів у міцелярній екстракції може дозволити розробити нові ефективні методи концентрування інших мікрокомпонентів. Застосування як об'єктів дослідження амінів дозволяє також прослідкувати вплив загальної гідрофобності та природи субстрату основної природи на ефективність міцелярно-екстракційного вилучення. Так, ліофільні властивості аліфатичних амінів змінюються

© Лелюшок С., Куліченко С., Дорошук В., 2007