

ГРУППОВОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ d-ЭЛЕМЕНТОВ

С.Д. Татаева, А.Ш. Рамазанов, К.Э. Магомедов

*Дагестанский государственный университет, 367000 Дагестан,
Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43-а
anchemist@yandex.ru*

Поступила в редакцию 24 мая 2012 г.,
после исправлений – 20 сентября 2012 г.

Методом твердофазной спектроскопии изучены химико-аналитические свойства сорбентов, модифицированных селективными органическими реагентами и их полимерных хелатных комплексов с ионами металлов. Установлено время достижения равновесия процесса сорбции, исследована зависимость степени извлечения модификаторов твердыми фазами от кислотности среды и сорбционные емкости по реагентам. Исследована сорбция ионов некоторых d-элементов на модифицированном амберлите и силикагеле. Показана перспективность аналитического применения твердых фаз: амберлит-цинкон и силикагель-цетилпиридиния хлорид-фенилфлуорон для группового концентрирования и выделения ионов меди, цинка, свинца, хрома и марганца из растворов сложного состава. Разработана эффективная методика определения ионов некоторых d-элементов в водах и плодах боярышника пятипестичного.

Ключевые слова: амберлит, силикагель, сорбция, цинкон, фенилфлуорон, хлорид цетилпиридиния, разработка методики, d-элементы.

Татаева Сарижат Джабраиловна - к.х.н., профессор кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: сорбция, ионный обмен, модифицированные сорбенты, очистка сточных вод, ионселективные электроды, спектроскопия.

Количество опубликованных работ - более 160.

Рамазанов Арсен Шамсудинович - д.х.н. профессор кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: осаждение, ионный обмен, способы извлечения и очистки, технология, геотермальные воды. **Количество опубликованных работ** - около 200.

Магомедов Курбан Эдуардович - аспирант кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: потенциометрия, ионселективные электроды, модифицированные сорбенты, технология, пленочные мембраны.

Количество опубликованных работ - 10.

Одним из перспективных методов выделения и концентрирования при определении микроколичеств элементов является их сорбционное извлечение из растворов полимерными комплексообразующими сорбентами (ПКС). Поэтому получение ПКС на основе синтетических материалов органического и неорганического происхождения и разработка на их основе методов концентрирования и выделения микроколичеств элементов является одной из важных проблем аналитической химии. Способам иммобилизации аналитических реагентов на поверхности различных сорбентов и их аналитическому использованию посвящен ряд работ [1-4].

Важным направлением в практике применения ПКС является целенаправленный синтез новых избирательных сорбентов и улучшение

аналитических характеристик уже известных природных и синтетических материалов введением в матрицу сорбента функциональных аналитических группировок, способных взаимодействовать с ионами металлов с образованием комплексов, хелатов или ионных ассоциатов.

Для сорбционно-спектроскопических и тест-методов определения постоянно совершенствуются методологии определения, осуществляется синтез новых и модернизация зарекомендовавших себя реагентов, особенно пригодных к использованию на твердой фазе с целью прямого определения следовых концентраций ионов металлов, ПДК которых ниже 10^{-3} мг/л.

Данная работа посвящена разработке методики группового концентрирования и опреде-

ления микроколичеств меди (II), цинка (II), свинца (II), марганца (II) и хрома (III) на твердой фазе с использованием сорбентов, модифицированных специфическими органическими реагентами.

Растворы ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} и Cr^{3+} (1 мг/мл), реагентов-модификаторов ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением спектрально чистых металлов в кислотах и точных навесок реагентов в водно-органических средах по методике [5]. Серии рабочих растворов готовили разбавлением исходных растворов дистиллированной водой. Для создания соответствующей кислотности в исследуемых системах применяли 0.1 М растворы HCl , NaOH . Кислотность исследуемых растворов контролировали иономером «Эксперт 001». Растворы перемешивали на устройстве «LS 220». Спектры регистрировали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6.

Предварительные исследования по изучению сорбционных свойств анионитов разной основности, силикагелей различных марок позволили для дальнейших исследований, с учетом прочности связи модификатора с сорбентом, в качестве матриц для иммобилизации цинкона (ЦН) и фенилфлуорона (ФФ) выбрать амберлит IRA-400 (АМБ), силикагель КСК 2.5, обработанный хлоридом цетилпиридиния (СГ-ЦП).

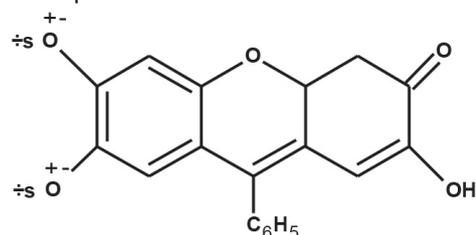
В качестве объектов исследования были выбраны питьевая и сточная воды, а также, учитывая особенности климатических и экологических условий, разнообразие географических зон территорий Республики Дагестан, представлял интерес установления содержания в плодах боярышника тяжелых металлов, определяющих доброкачественность лекарственного сырья.

Модифицирование сорбентов и выбор оптимальных условий процесса осуществляли по следующей схеме: навески сорбентов по 0.5 г помещали в конические колбы, приливали водно-органические растворы цинкона и фенилфлуорона с концентрацией 0.001 М, создавали оптимальные значения pH . Для установления равновесия в

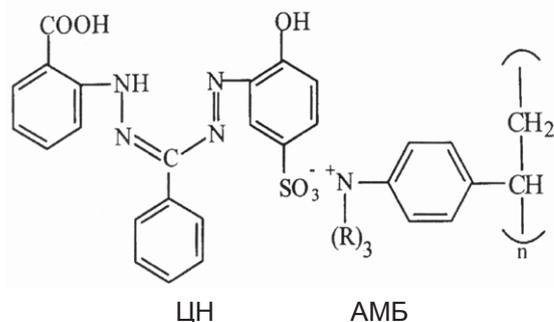
системе смесь перемешивали в течение часа. Затем фильтровали через фильтр «синяя лента» и промывали амберлит-цинкон (АМБ-ЦН) водно-ацетоновым, а силикагель-цетилпиридиния хлорид-фенилфлуорон (СГ-ЦП-ФФ) водно-этанольным растворами для удаления возможных остатков несвязанного модификатора.

Оптимальные условия иммобилизации реагентов и сорбционного концентрирования элементов ($\text{pH}_{\text{опт}}$, время сорбции – τ) определяли по зависимости степени их извлечения (R , %) от изучаемого параметра для каждого сорбента и элемента; статическую ёмкость сорбента (СЕС) устанавливали по кривым насыщения, построенных при оптимальных условиях сорбции.

При контактировании раствора фенилфлуорона с силикагелем, на котором предварительно сорбирован цетилпиридиния хлорид, образуется окрашенный ионный ассоциат с максимумом диффузного отражения $\lambda = 530$ нм:



Исследование условий сорбции цинкона, в состав молекул которого входит сульфогруппа, показывает, что он сорбируется анионообменником по механизму анионного обмена при значениях pH соответствующих диссоциации сульфогруппы:



Ионообменный характер сорбции модификатора подтверждается повышением кислотности жидкой фазы.

Устойчивость реагента в фазе сорбента изучали как функцию кислотности и концентрации реагента. После часового контакта сорбентов с органическими реагентами, твердые фазы промывали бидистиллятом, 2-4 М растворами HCl и NaOH , ацетоном, этанолом. Отсутствие десорбции реагентов показало возможность многократного применения модифицированных сорбентов.

Преимущество предложенных модифицированных сорбентов состоит в их устойчивости и специфическом извлечении ионов металлов из растворов сложного состава [6, 7].

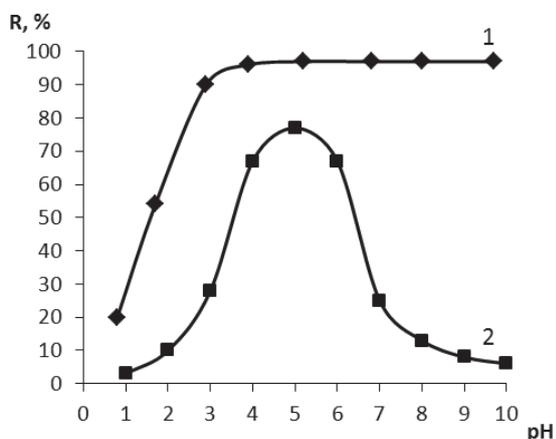


Рис. 1. Зависимость степени сорбции реагентов от кислотности среды: 1 – АМБ-ЦН, 2 – СГ-ЦП-ФФ

Установлен диапазон оптимальных значений pH сорбции реагентов в гетерогенных средах твердыми фазами (рис. 1).

Цинкон сорбируется амберлитом при $pH = 3-10$, а фенилфлуорон на силикагеле - при $pH = 4-6$.

Процесс комплексобразования ионов металлов на твердых фазах сопровождается изменением окраски АМБ-ЦН, из красного в зеленый, синий и фиолетовый соответственно ионам меди, цинка и свинца, СГ-ЦП-ФФ из розового в фиолетовый и пурпурный соответственно марганцу и хрому, что демонстрирует возможности визуального тестирования перечисленных ионов металлов.

Оптимальную величину pH сорбции меди (II), свинца (II), цинка (II) устанавливали экспериментальным путем в интервале кислотности среды 1-10 (рис. 2).

Перекрывающиеся оптимальные интервалы значений $pH = 5.5-7.5$ показывают на возможность применения модифицированных сорбентов для группового концентрирования Cu (II), Zn (II), Pb (II), Mn (II) и Cr (III).

Спектроскопией диффузного отражения (СДО) изучена возможность группового концентрирования и определения Cu (II), Zn (II), Pb (II) фазой амберлит-цинкон (АМБ-ЦН), а Cr (III) и Mn (II) – силикагель-цетилпиридиния хлорид-фенилфлуорон (СГ-ЦП-ФФ). Сорбция ионов d -элементов изучалась в статическом режиме. Полимерные хелатные комплексы элементов имеют максимумы диффузного отражения при значениях длин волн 650, 630 и 570 нм соответственно для Cu (II), Zn (II) и Pb (II), а амберлит с иммобилизованным цинконом – при 520 нм (рис. 3).

Основные химико-аналитические характеристики модифицированных сорбентов и сорбатов с ионами некоторых d -элементов приведены в табл. 1.

Количественное определение некоторых d -элементов проводили по градуировочным графикам, построенным при максимумах спектров отражения для каждого иона (рис. 3). Расчет концентрации ионов металлов осуществляли по градуировочным зависимостям, обработанным компьютерной программой *Microsoft Office Excel 2007* и описываемыми уравнениями: $y = 5.66x - 0.2202$ (Zn), $y = 12.993$

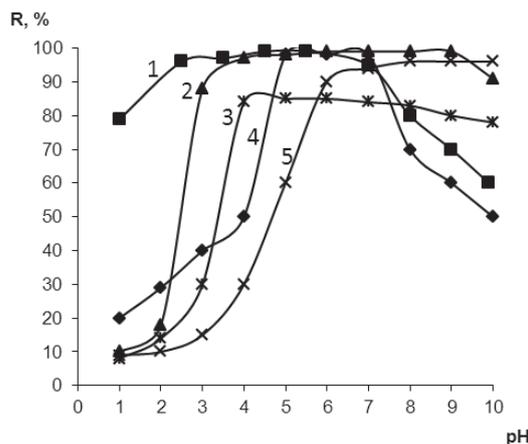


Рис. 2. Зависимость степени сорбции d -элементов модифицированными сорбентами от кислотности среды: 1 – Cr (III), 2 – Cu (II), 3 – Pb (II), 4 – Mn (II), 5 – Zn (II)

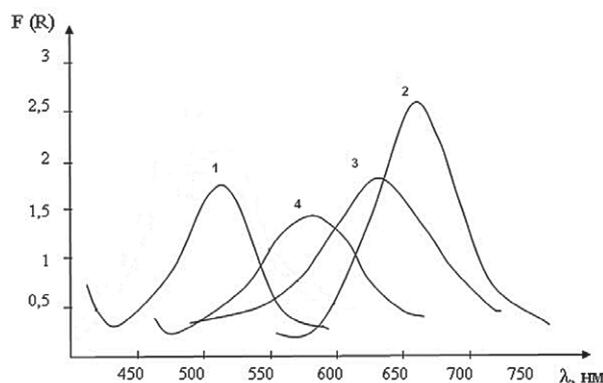


Рис. 3. Спектры диффузного отражения модифицированного амберлита и его комплексов с ионами металлов при оптимальных условиях. 1 – АМБ-ЦН, 2 – АМБ-ЦН-Cu, 3 – АМБ-ЦН-Zn, 4 – АМБ-ЦН-Pb

$x - 0.2776$ (Cu), $y = 9.5031x - 0.3959$ (Pb), $y = 6.6856x - 0.0677$ (Mn), $y = 4.1x - 0.1$ (Cr), где y – величина диффузного отражения, а x – содержание иона металла в фазе сорбента.

Разработана методика определения тяжелых металлов в водах и плодах боярышника пятиэлементной спектроскопией диффузного отражения с использованием сорбентов АМБ-ЦН и СГ-ЦП-ФФ.

Таблица 1

Химико-аналитические свойства сорбентов и сорбатов

Система	λ _{max} , нм		R, %	t, мин	pH _{опт}	СЕС, ммоль/г
	I	II				
АМБ-ЦН	540	520	100	30	4-10	1.0000
АМБ-ЦН-Cu	630	650	100	10	3-9	0.4880
АМБ-ЦН-Zn	610	630	98	60	6-10	0.0673
АМБ-ЦН-Pb	570	590	85	40	4-8	0.0087
СГ-ЦП-ФФ	540	530	99	40	4-6	0.1436
СГ-ЦП-ФФ-Mn	560	590	98	30	5-8	0.1420
СГ-ЦП-ФФ-Cr	540	560	100	40	2.5-6.5	0.1231

Примечания: I – раствор, II – твердая фаза.

Пробоподготовку сточных вод проводили по следующей методике: к 1 л анализируемой воды добавляли 6 мл разбавленной (1:1) серной кислоты и 1.0 г персульфата аммония для разрушения комплексов ионов меди, свинца, цинка, хрома и марганца с органическими примесями, содержащимися в сточных водах. Пробу кипятили 10-15 мин. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовывали добавлением 10 %-ного раствора аммиака до нейтральной среды. Затем в гомогенную среду вводили сорбенты АМБ-ЦН, СГ-ЦП-ФФ в массовом соотношении 2:1 и перемешивали в течение часа.

При определении минерального состава плодов боярышника пятипестичного, озоление и растворение золы осуществляли по методике [8]. Для меди (II), цинка (II), свинца (II), марганца (II) и хрома (III) в воде канала имени «Октябрьской революции» и стоках завода «Авиаагрегат» достигнуто практически полное их извлечение (табл. 1). Результаты сравнительного определения элементов атомно-абсорбционной спектроскопией (ААС) и СДО представлены в табл. 2.

Содержание свинца, меди и цинка в плодах боярышника, произрастающего в горной местности, выше, чем у боярышника, произрастающего в равнинной, тогда как содержание марганца и хрома находится в обратной зависимости.

Чувствительность метода пламенной (ацетилен-воздух) атомно-абсорбционной спектроскопии (спектрометр ААС-1N, Carl Zeiss Jena, Германия) не позволила обнаружить в составе плодов боярышника пятипестичного ионы свинца и хрома, тогда как СДО выявила их следовые количества.

Сочетание концентрирования модифицированными сорбентами со спектроскопией диффузного отражения позволило с точностью $S_f = 0.01-0.07$

определить тяжелые металлы в больших объемах проб сложного фонового состава и снизить предел обнаружения до $n \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки (госконтракт №14.740.11.0803).

ЛИТЕРАТУРА

1. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю.А. Золотов и [др.] // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 41–66.
2. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 69, № 3. С. 204–217.
3. Предварительное концентрирование микроколичеств Рb и Мп на полимерных хелатных сорбентах и их атомно-абсорбционное определение в природных и сточных водах / Н.Н. Басарагин и [др.] // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2001. Т. 67, № 10. С. 6–8.
4. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием модифицированных азосоединениями анионитов / С.Д. Татаева и [др.] // Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 4. С. 373–377.
5. Коростелев П.П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе. М.: Металлургия, 1977. 400 с.
6. Способ концентрирования и определения меди, свинца и кадмия / С.Д. Татаева; Даг. гос. ун-т: Пат. 2361660 Рос. Федерация; заявл. 04.06.2008; опубл. 20.07.2009. Бюл. № 20. 3 с.
7. Способ концентрирования и определения ионов хрома и марганца в биосубстратах / С.Д. Татаева; Даг. гос. ун-т: Пат. 2292545 Рос. Федерация; заявл. 21.03.2005, опубл. 27.01.2007. Бюл №3. 4 с.
8. Государственная фармакопея. XI изд., М., 1987. 397 с

Таблица 2

Результаты определения тяжелых металлов в водах и плодах боярышника пятипестичного

Объект анализа	Сорбент	Элемент	ААС				СДО			
			1	S_f	2	S_f	1	S_f	2	S_f
Плоды боярышника пятипестичного, мкг/г	АМБ-ЦН	Zn	8.50	0.04	7.51	0.04	8.20	0.01	7.14	0.02
		Cu	6.54	0.05	5.50	0.06	6.85	0.02	5.80	0.03
		Pb	-	-	-	-	2.84	0.06	0.04	0.07
	СГ-ЦП-ФФ	Mn	3.30	0.09	8.20	0.02	3.65	0.05	8.31	0.01
		Cr	-	-	-	-	0.02	0.07	0.03	0.07
Вода, мкг/л	Сорбент	Элемент	3	S_f	4	S_f	3	S_f	4	S_f
	АМБ-ЦН	Zn	-	-	-	-	43	0.02	75	0.01
		Cu	-	-	-	-	32	0.02	69	0.01
		Pb	-	-	-	-	22	0.02	36	0.02
	СГ-ЦП-ФФ	Mn	-	-	-	-	16	0.03	28	0.03
Cr		-	-	-	-	35	0.02	62	0.01	

Примечания: «-» – отсутствие данных; 1 – боярышник, собранный с окрестностей г. Махачкала; 2 – с горных районов РД; 3 – вода канала «Октябрьской революции» до очистки; 4 – стоки завода «Авиаагрегат» г. Махачкала.

GROUP CONCENTRATION AND SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF SOME D-ELEMENTS

S.D. Tataeva, A.Sh. Ramazanov, K.E. Magomedov

*Dagestan State University, 367000 Dagestan, Makhachkala, Gadzhiyev Street, building 43-a
anchemist@yandex.ru*

By solid-phase spectroscopy study of chemical-analytical properties of sorbents, modified selective organic reagents and polymeric chelate complexes with metal ions. Found the time to reach equilibrium sorption process, the dependence of the degree of extraction of modifiers solid phases of the medium acidity and sorption capacity for reagents. Investigated the adsorption of ions of some d-elements on a modified amberlite and silica gel. The prospects of analytical application of solid phases: amberlite zincon-and silica-cetylpyridinium chloride phenylfluorone for group concentration and separation of ions of copper, zinc, lead, chromium and manganese from solutions of complex composition. An effective method of determination of certain ions d-elements in the waters and hawthorn.

Keywords: amberlit, silica gel, sorption, zincon, phenylfluorone, cetylpyridinium chloride, development methodology, d-elements.