

ДИДУХ СВЕТЛАНА ЛЕОНИДОВНА

**СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ,
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ РЕАГЕНТАМИ, ДЛЯ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЦВЕТНЫХ И
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Работа выполнена на кафедре физической и неорганической химии Сибирского федерального университета и в лаборатории прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Мокроусов Геннадий Михайлович

кандидат химических наук, доцент
Агеева Людмила Дмитриевна

Ведущая организация: Институт химии и химической
технологии СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится 18 ноября 2009 г. в 14 час. 30 мин. на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу:
Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 16 октября 2009 г.

Ученый секретарь совета,
канд. хим. наук



Гиндуллина Т. М.

Актуальность работы. Определение микроколичеств цветных и тяжелых металлов в природных и техногенных водах остается актуальной задачей. Для определения низких содержаний элементов используется их концентрирование с последующим определением физическими или физико-химическими методами. Среди методов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный, позволяющий проводить сорбционное концентрирование микрокомпонента из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента. Сорбционный метод позволяет снижать относительные пределы обнаружения элементов, сочетает простоту аппаратного оформления и высокую избирательность. Для сорбционного концентрирования и последующего определения элементов представляют интерес сорбенты на основе неорганических оксидов, обладающие механической прочностью частиц. Отсутствие собственной окраски позволяет использовать их при исследовании процессов комплексообразования на поверхности и при разработке сорбционно-фотометрических и тест-методов определения элементов.

Сорбенты на основе неорганических оксидов - химически модифицированные кремнеземы - малодоступны. Получение сорбентов по «золь-гель» методу характеризуется трудоемкостью и длительностью процедуры получения. Импрегнирование на поверхность неорганических оксидов органических реагентов приводит к потере ими хромофорных и комплексообразующих свойств. Закрепление сульфопроизводных органических реагентов по двум последним способам представляет определенные трудности из-за отталкивания депротонированных поверхностных гидроксильных групп и сульфогрупп реагента.

С этой точки зрения представляется актуальной разработка способа получения сорбентов закреплением на поверхности неорганических оксидов широкого класса сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов, обладающих селективными свойствами по отношению к выделяемым элементам.

Цель работы. Разработка способа получения сорбентов последовательным модифицированием неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов и методик сорбционно-спектроскопического и тест-методов определения ионов цветных и благородных металлов.

Научная новизна. Разработан способ получения сорбентов последовательным модифицированием поверхности неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов: 4,7-диметил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, пирокатехин-3,5-дисульфокислотой, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой, 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислотой.

Определены факторы, влияющие на устойчивость поверхностного слоя органических соединений и области применения сорбентов.

Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(II), Cu(I), Co(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Pd(II), Pt(II), Au(III), Ag(I) разработанными сорбентами.

Показана возможность сорбционного разделения и последующего определения двух элементов (Co(II) и Pd(II)) с использованием кремнезема, модифицированного 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, и элемента, находящегося в различных степенях окисления (Fe(II,III)), с использованием кремнезема, модифицированного пирокатехин-3,5-дисульфокислотой.

На основании исследования сорбционных процессов и спектроскопических характеристик комплексов металлов на поверхности сорбентов и в растворах с аналогичными реагентами предложены механизмы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов и составы образующихся на поверхности комплексов.

Определены условия прогнозирования сорбционных и аналитических свойств сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими органическими реагентами.

Разработан ряд сорбционно-спектроскопических методик определения металлов в природных и техногенных водах. Новизна методик подтверждена 4 решениями о выдаче патентов РФ.

Практическая значимость. Предложен способ получения эффективных сорбентов на основе неорганических оксидов.

Разработаны методики сорбционно-фотометрического определения Fe(II) (предел обнаружения 0,005 мкг/0,1 г сорбента), Cu(I) (предел обнаружения 0,008 мкг/0,1 г сорбента), Co(II) и Pd(II) с пределами обнаружения 0,06 и 0,08 мкг/0,1 г сорбента соответственно.

Разработаны тест-методы определения Fe(II, III), Cu(I), Co(II) с пределами обнаружения на уровне 0,5 - 5 мкг/л.

Найдены условия группового концентрирования и внутригруппового разделения Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Pd(II), Pt(II), Au(III), Ag(I) кремнеземами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислотой. С их использованием разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения цветных и тяжелых металлов в природных и техногенных водах с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мг/л.

Установлено влияние природы и характеристик матрицы – неорганических оксидов, природы и концентрации органических реагентов на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов с использованием разработанных сорбентов.

Сформулированы практические рекомендации по использованию сорбентов в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов.

Апробация работы и публикации. Разработанные сорбционно-фотометрические методики и тест-методы использованы при определении железа в природных водах и неорганических солях; меди, кобальта и палладия в природных и техногенных водах. Сорбционно-атомно-эмиссионные методики использованы при определении тяжелых и цветных металлов в природных водах.

Основные результаты доложены на VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Томск, 2008 г.), на VIII Украинской научной конференции по аналитической химии (Киев, 2008 г.), на международной конференции по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века» (Санкт-Петербург, 2009 г.), на VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2009» (Йошкар-Ола, 2009 г.), на III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), на региональном научном семинаре «Экология и этноэкологические традиции народов Центральной Азии» (Кызыл, 2009). По материалам диссертации опубликовано 3 статьи и 11 тезисов докладов.

На защиту выносятся:

- Способ получения сорбентов последовательным модифицированием неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов.
- Представления о механизмах взаимодействия полигексаметиленгуанидина с поверхностью неорганических оксидов и органическими реагентами.
- Результаты исследований сорбционного концентрирования цветных и тяжелых металлов сорбентами на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими органическими реагентами.
- Влияние характеристик сорбентов на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов.
- Рекомендации по использованию сорбентов в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов.
- Сорбционно-фотометрические методики и тест-методы определения элементов с использованием сорбентов с функциональными группами: 4,7-диметил-1,10-фенантролина (Fe), тайрона (Fe, Cu), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина (Cu), нитрозо-R-соли (Co, Pd).
- Методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения цветных и тяжелых металлов в природных водах с помощью сорбентов с функциональными группами 8-оксихинолина, 1,8-диоксинафталина и 2-меркаптобензимидазола.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (132 наименования). Работа изложена на 171 странице машинописного текста, содержит 54 рисунка и 31 таблицу.

Обзор литературы. В литературном обзоре рассмотрены способы получения сорбентов на основе неорганических оксидов и их использование в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов.

Экспериментальная часть. Исходные растворы железа(III), меди(II), кобальта(II), алюминия(III), кадмия(II), цинка(II), никеля(II), хрома(VI), свинца(II), кальция(II), магния(II) 1 мг/мл готовили растворением точной навески их солей в 0,1 М HCl.

Исходные растворы золота(III), платины(IV) и палладия(II) (1 мг/мл) готовили растворением точных навесок $\text{H[AuCl}_4\text{]}$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$ и $\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$ квалификации «х.ч.» в 2 М HCl. Исходные растворы серебра (1 мг/мл) в азотной и хлороводородной кислотах готовили растворением точной навески нитрата серебра квалификации «х.ч.» соответственно в 2 М HNO_3 и в конц. HCl.

Для восстановления железа(III) до железа(II) и меди(II) до меди(I) в качестве восстановителя использовали растворы солянокислого гидроксилamina.

pH растворов создавали с помощью ацетатного, аммиачного буферных растворов, а также добавлением соответствующих количеств кислот (HCl или HNO_3) или NaOH.

Растворы HCl, H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH имели квалификацию ос.ч.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали кремнеземы марки Silica gel 60 фирмы «Merck» (фракция 0,06-0,16 мм, удельная поверхность 270 м²/г, средний диаметр пор 12 нм), Силохром С-120 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность 120 м²/г, средний диаметр пор 45 нм), Силохром С-80 (фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность 80 м²/г, средний диаметр пор 50 нм), оксид алюминия фирмы «Merck» (фракция 0,06 мм, удельная поверхность 138 м²/г) оксид циркония квалификации «х.ч.» и оксид титана квалификации «ос.ч.».

Раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили растворением коммерческого препарата БИОПАГ-Д (производство Института эколого-технологических проблем г. Москва) в деионизованной воде.

Для модифицирования поверхности неорганических оксидов, предварительно обработанных ПГМГ, использовали водные растворы органических комплексообразующих реагентов: 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты (**Batophen**), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты (**Batocupr**), 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (**НРС**), пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (**Tiron**), 8-гидроксихинолин-5-сульфокислоты (**Oxin**), 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты - хромотроповая кислота (**ХК**), 2-меркаптобезимидазол-5-сульфокислоты (**МБИ**).

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия). Спектры диффузного отражения сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокolorиметре «Пульсар». Спектры приведены в координатах $F(R) = (1-R)^2/2R$ (функция Гуревича-Кубелки-Мунка) – длина волны, нм, где R – коэффициент диффузного отражения.

Электрофореграммы регистрировали с использованием прибора капиллярного электрофореза Капель-105 (Люмэкс, Россия).

Контроль за распределением металлов осуществляли по анализу водной фазы атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Analyst 800» (Perkin-Elmer, США) с пламенным и электротермическим атомизаторами и атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом на спектрометре «Optima 5300» (Perkin-Elmer, США).

Модифицирование поверхности неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином и органическими реагентами

В качестве соединения для закрепления органических реагентов на поверхности неорганических оксидов выбран полигексаметиленгуанидин линейного строения, содержащий первичные аминогруппы, удобно пространственно расположенные по отношению к атому углерода и способные к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами неорганических оксидов. На рис. 1 в качестве примера показано, что степень извлечения ПГМГ из его 0,1%-ного раствора кремнеземом Силохром С-80 в диапазоне рН 2-8 составляет порядка 10%.

При уменьшении рН до 1 или его увеличении до 10 степень извлечения ПГМГ возрастает, что связано с протонизацией ПГМГ и образованием на поверхности кремнезема полимолекулярных слоев при $\text{pH} < 1$ и разрыхлением кремнезема и увеличением его поверхности при $\text{pH} > 10$.

Увеличение или уменьшение концентрации ПГМГ приводит к уменьшению или увеличению количества сорбированного ПГМГ, что свидетельствует о сорбции его определенных молекулярных форм, входящих в состав коммерческого препарата. Методом капиллярного электрофореза установлено, что на поверхности неорганических оксидов преимущественно сорбируются молекулы ПГМГ большой молекулярной массы.

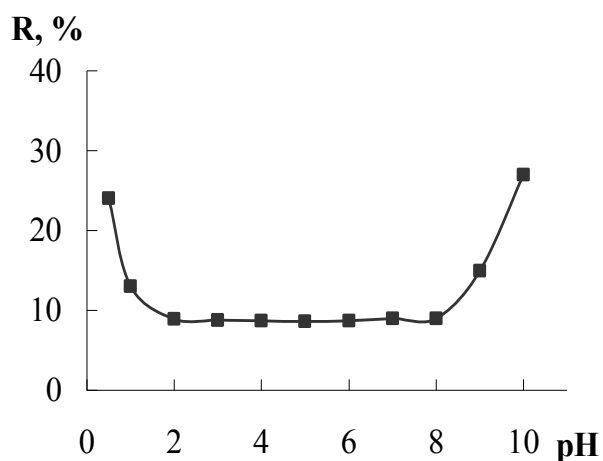


Рис. 1. Зависимость степени извлечения ПГМГ кремнеземом Силохром С-80 от рН (0,1 г сорбента, $C_{\text{ПГМГ}} = 1$ г/л, $V = 10$ мл)

Для увеличения сорбционной емкости неорганических оксидов их поверхность активировали. Обработка кремнезема разбавленными растворами гидроксида натрия приводит к увеличению степени извлечения ПГМГ из его 0,1%-ного раствора до 23%. Аналогичные эффекты наблюдаются при обработке растворами гидроксида натрия других неорганических оксидов (Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2).

Степень извлечения ПГМГ зависит от природы неорганического оксида и уменьшается с увеличением его удельной поверхности и уменьшением диаметра пор. Это связано с перекрыванием узких пор макромолекулами ПГМГ.

Для закрепления на поверхности неорганических оксидов предварительно модифицированных ПГМГ (SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ, ZrO_2 -ПГМГ, TiO_2 -ПГМГ) использовали сульфопроизводные органических реагентов, обладающие специфическими свойствами по отношению к некоторым элементам или способные к взаимодействию с определенной группой элементов.

Наличие сульфогруппы в структуре органического реагента необходимо для его закрепления на аминированной ПГМГ поверхности кремнезема за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп с протонированными первичными аминогруппами ПГМГ, не участвующими в образовании водородных связей с поверхностными гидроксильными группами.

При сравнении изотерм сорбции НРС кремнеземами различных марок и другими неорганическими оксидами (рис. 2) наблюдается зависимость: при увеличении удельной поверхности кремнезема его емкость по НРС снижается, что соответствует закономерностям сорбции ПГМГ кремнеземами различных марок. Уменьшение количества ПГМГ на поверхности матрицы приводит к снижению количества

извлекаемого органического реагента. При переходе от Силохрому С-80 к Силохрому С-120 емкость по НРС возрастает. Удельная поверхность при переходе от Силохрому С-80 к Силохрому С-120 возрастает в 1,5 раза, а средние диаметры пор при этом изменяются незначительно - от 50 нм до 45 нм. Таким образом, емкость сорбентов по ПГМГ и органическому реагенту и, соответственно, по извлекаемому иону металла будет возрастать при увеличении удельной поверхности и неизменности среднего диаметра пор.

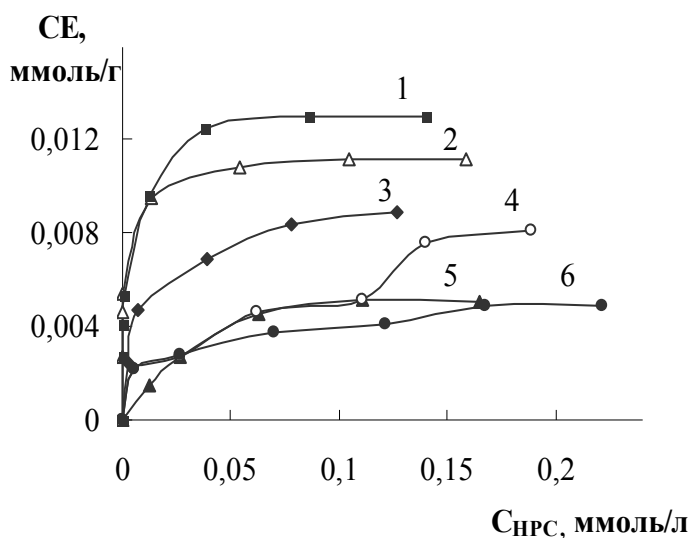


Рис. 2. Изотермы сорбции нитрозо-Р-соли неорганическими оксидами. (Силохром С-120 (1), Силохром С-80 (2), Al_2O_3 (3), Silica gel 60 (4,6), ZrO_2 (5))

Оптимальные условия закрепления органических реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, приведены в таблице 1 и показывают, что области их максимального извлечения совпадают с областью максимального извлечения ПГМГ.

Таблица 1.

Оптимальные условия сорбции сульфопроизводных комплексообразующих реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином

Реагент	Матрица	pH	Сорбционная емкость, ммоль/г	Время сорбции, мин
Нитрозо-R-соль	SiO ₂	2-9	0,013	5
	Al ₂ O ₃	2-9	0,008	10
	ZrO ₂	2-9	0,005	10
Batophen	SiO ₂	4-7	0,013	5
Batocupr	SiO ₂	3-6	0,021	5
Tiron	SiO ₂	2-4	0,080	5
Oxin	SiO ₂	2-8	0,035	10
Хромотроповая кислота	SiO ₂	2-3	0,021	10
Меркаптобензимидазол	SiO ₂	3-7	0,015	5

Сорбционное концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и органическими реагентами, и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов металлов

Сорбенты с функциональными группами нитрозо-R-соли количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекают палладий(II) из раствора в диапазоне pH 3-6, а кобальт(II) - при pH 5-9 (рис. 3) со временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин.

Предлагаемый способ получения сорбентов позволяет закреплять любое количество реагента, не превышающее максимальную сорбционную емкость неорганического оксида. При низких поверхностных концентрациях органического реагента на поверхности остаются свободные аминогруппы ПГМГ, по которым может происходить взаимодействие извлекаемых ионов металлов. Из изотермы сорбции палладия(II) следует, что при максимальном насыщении НРС поверхности сорбента образуется комплекс состава Pd:НРС=1:2 (рис.4, кривая 1). При низких концентрациях НРС на поверхности сорбента сопоставление количества сорбированного палладия(II) с поверхностной концентрацией реагента приводит к соотношению Pd:НРС=2:1 (рис.4, кривая 2).

В этом случае сорбция палладия протекает как по комплексообразующему механизму в результате взаимодействия с нитрозо-R-солью, так и по анионообменному в результате взаимодействия хлоридных комплексов палладия(II) с протонированными аминогруппами. Данное предположение подтверждается изотермой сорбции палладия(II) на кремнеземе, модифицированном только ПГМГ (рис. 4, кривая 3). Сопоставление разности ёмкости по палладию сорбентов SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПГМГ-НРС с количеством адсорбированной НРС (рис. 4, кривые 2 и 3) свидетельствует об образовании на поверхности комплекса палладия(II) с НРС состава $\text{Pd:НРС}=1:2$.

При сорбции кобальта(II) сорбентами с функциональными группами нитрозо-R-соли при ее различных поверхностных концентрациях образуется комплекс $\text{Co:НРС}=1:3$.

В процессе сорбции на поверхности SiO_2 -ПГМГ-НРС образуются комплексы палладия(II) и кобальта(II) с НРС красно-коричневого цвета. В спектрах диффузного отражения (СДО) поверхностных комплексов металлов присутствует полоса с максимумом при 420 нм, принадлежащая НРС, и полоса с максимумом при 510-515 нм, принадлежащая комплексам палладия(II) и кобальта(III). При этом максимальная интенсивность окраски комплексов палладия достигается в области pH 2–6, комплексов кобальта при pH 4 – 8.

Максимальная степень извлечения (98-99%) железа(II) и железа(III) сорбентами на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина и меди(II) сорбентами с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина в присутствии 0,01 М

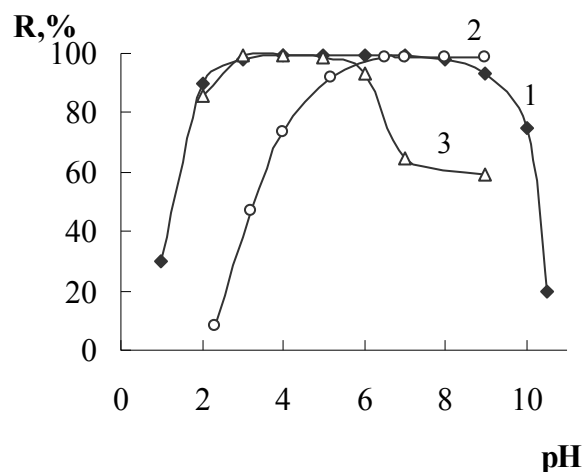


Рис. 3. Зависимости степени извлечения нитрозо-R-соли SiO_2 -ПГМГ (1), кобальта(II) (2) и палладия(II) (3) SiO_2 -ПГМГ-НРС от pH. ($C_{\text{Me}}=1$ мкг/мл; $V=10$ мл; 0,1 г сорбента)

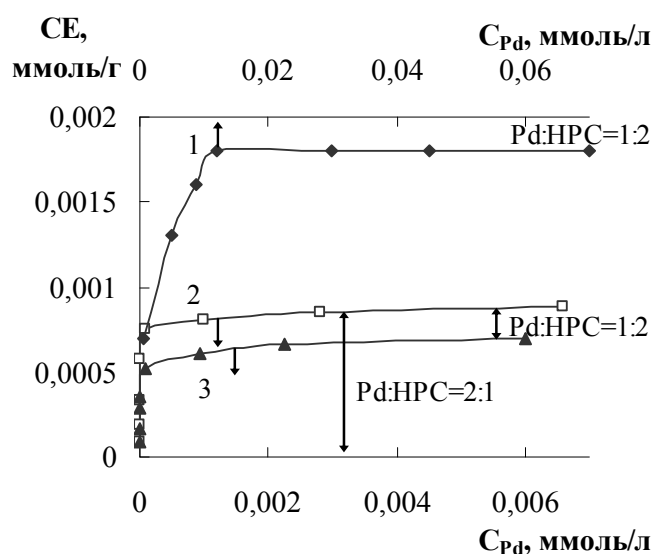


Рис. 4. Изотермы сорбции палладия(II) SiO_2 -ПГМГ-НРС с различной поверхностной концентрацией НРС: $C_{\text{НРС}}, 10^{-4}$ ммоль/г: 26,5 (1), 5,3 (2), 0 (3)

гидроксиламина достигается в диапазоне pH 4-6 (Fe) и pH 2-7 (Cu) (рис.5, 6).
Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

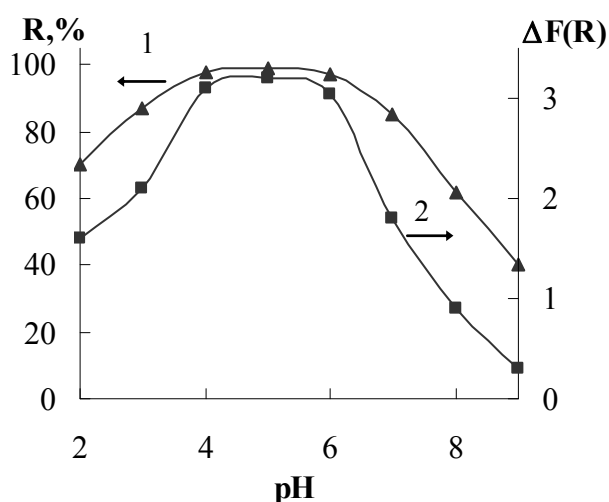


Рис. 5

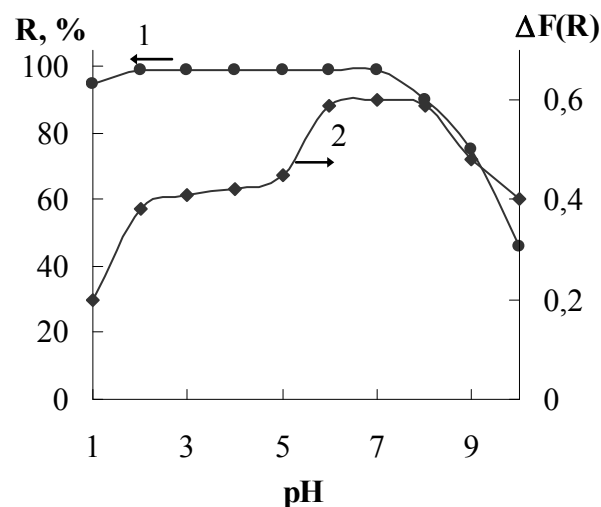


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости степени извлечения железа(II) (1) и $\Delta F(R)$ комплексов железа(II) (2) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batophen от pH ($C_{\text{Fe}}=0,1$ мкг/мл; $V = 10$ мл, 0,1 г сорбента, pH 5,2; 0,1 М NH_2OH)

Рис. 6. Зависимости степени извлечения меди(I) (1) и $\Delta F(R)$ (2) комплексов меди(I) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batocupr от pH ($C_{\text{Cu}}=0,1$ мкг/мл; $V = 10$ мл, 0,1 г сорбента, pH 6,3; 0,1 М NH_2OH)

Сорбционная емкость, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции железа(II), составляет 0,0035 ммоль/г. Сопоставление количества сорбированного железа к количеству батофенантролина, закрепленного на поверхности кремнезема, свидетельствует об образовании комплекса на поверхности в соотношении $\text{Fe}:\text{Phen}=1:3$. Сопоставление сорбционной емкости по меди сорбентов на основе Silica gel 60 с различной концентрацией реагента на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batocupr (рис. 7) позволяет сделать вывод об образовании поверхностных комплексов стехиометрии $\text{Cu}:\text{Batocupr}=1:2$.

В процессе сорбции железа(II) поверхность сорбентов окрашивается в красный цвет. Максимум спектра диффузного отражения комплексов железа(II) на

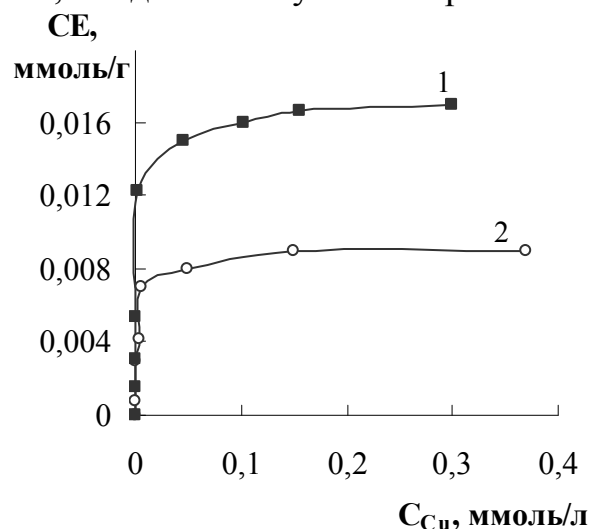


Рис. 7. Изотермы сорбции меди(I) SiO_2 -ПГМГ-Batocupr (C_{Batocupr} , мм/г: 0,034 (1) 0,017 (2), pH 6,3, 0,1 М NH_2OH)

поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batophen расположен при 530 нм, а на поверхности ZrO_2 -ПГМГ-Batophen, TiO_2 -ПГМГ-Batophen и Al_2O_3 -ПГМГ-Batophen - при 540 нм. Максимумы спектров поглощения поверхностных комплексов сдвинуты в коротковолновую область по сравнению с максимумом спектра поглощения водного раствора комплекса железа(II) с Batophen, расположенного при 550 нм. В процессе сорбции на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batocupr образуются координационные соединения меди(I), имеющие оранжевую окраску и максимум спектра диффузного отражения при 480 нм. На поверхности ZrO_2 -ПГМГ-Batocupr, TiO_2 -ПГМГ-Batocupr и Al_2O_3 -ПГМГ-Batocupr максимум спектра диффузного отражения находится при 490 нм.

Максимальная интенсивность окраски комплексов железа(II) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batophen достигается при pH 4-6 (рис. 5), а меди(I) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Batocupr при pH 6-8 (рис. 6).

Сорбент на основе кремнезема с функциональными группами тайрона количественно извлекает железо(II) в диапазоне pH 5-7. При $\text{pH} < 5$ происходит снижение степени извлечения Fe(II) , достигая минимального значения (~1-2%) при pH 3. Максимальная степень извлечения железа(III) (99%) достигается при pH 3-6 (рис. 8). Сорбционная емкость по железу(II), определенная из горизонтального участка изотерм сорбции для сорбента с функциональными группами тайрона 0,032 ммоль/г, составляет 0,011 ммоль/г, что свидетельствует об образовании на поверхности сорбента комплексов с соотношением $\text{Fe(II)}:\text{Tiron}=1:3$.

В процессе сорбции на поверхности сорбента образуются интенсивно окрашенные в сиреневый цвет комплексные соединения железа(II) с тайроном. Спектр диффузного отражения представляет собой широкую полосу с максимумом при 500 нм. Форма спектра и положение его максимума не зависят от степени окисления и концентрации железа на поверхности сорбента, что свидетельствует об образовании комплексов одинакового состава.

Диапазон pH, в котором наблюдается образование окрашенного комплекса железа, также как и степень его извлечения, зависит от степени его окисления. При сорбции железа(III) окрашенный комплекс на поверхности образуется в диапазоне pH 3-5, а при сорбции железа(II) – в диапазоне pH 5-7.

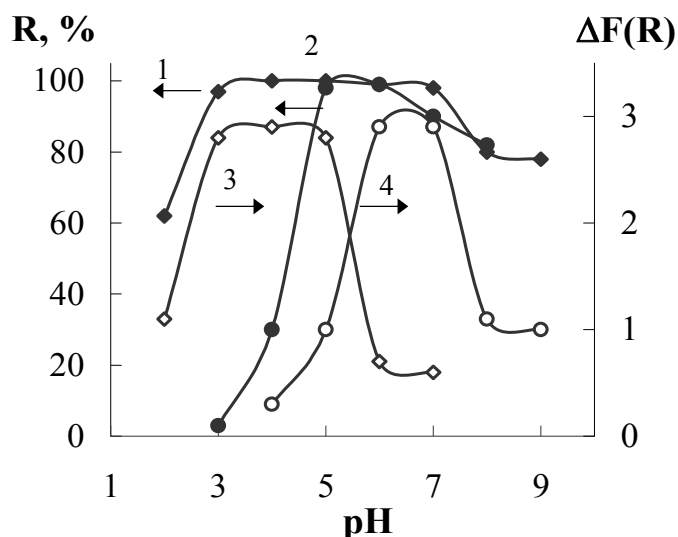


Рис. 8. Зависимость степени извлечения железа(II) (2) и железа(III) (1) SiO_2 -ПГМГ-Tiron и $F(R)$ поверхностных комплексов железа(II) (3,4) от pH ($C_{\text{Fe}}=0,5$ мкг/мл; $V=10$ мл, 0,1 г сорбента)

Сорбционно-фотометрическое определение ионов металлов с использованием неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими органическими реагентами

Образование на поверхности неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими органическими реагентами, интенсивно окрашенных комплексов металлов использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения элементов в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения. Метрологические характеристики методик приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения элементов с использованием неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и органическими реагентами

Определяемый элемент	Сорбент	Диапазон определяемых содержаний, мкг на 0,1 г сорбента	Предел обнаружения		S_r^{**}
			мкг на 0,1 г	мкг/мл *	
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-Batophen	0,05 - 6	0,005	0,0005	0,07
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Batophen	0,1 - 8	0,05	0,005	0,08
	ZrO ₂ -ПГМГ-Batophen	0,1 - 8	0,05	0,005	0,05
	TiO ₂ - ПГМГ-Batophen	0,1 - 1	0,07	0,007	0,09
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-Batocupr	0,05 - 15	0,008	0,0008	0,04
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Batocupr	0,1 - 20	0,02	0,002	0,05
	ZrO ₂ -ПГМГ-Batocupr	0,1 - 10	0,03	0,003	0,05
	TiO ₂ - ПГМГ-Batocupr	0,1 - 1	0,05	0,005	0,07
Co(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,1 - 5	0,06	0,006	0,05
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-НРС	0,1 - 5	0,04	0,004	0,05
	ZrO ₂ -ПГМГ-НРС	0,3 - 5	0,14	0,01	0,07
Pd(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	0,2 - 15	0,08	0,008	0,05
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-НРС	0,3 - 15	0,05	0,005	0,07
Fe(II, III)	SiO ₂ -ПГМГ-Tiron	0,1 - 20	0,05	0,005	0,06
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-Tiron	1-20	0,08-0,1	0,008-0,01	0,05
Fe(III)	SiO ₂ -ПГМГ-ХК	1-20	0,3	0,03	0,07

* сорбция из 10 мл раствора, при использовании 100 мл предел обнаружения снижается в 10 раз

** при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Методики с использованием сорбентов на основе оксидов алюминия, циркония и титана характеризуются более высокими пределами обнаружения и узким диапазоном определяемых содержаний. Предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций элементов зависят не только от природы неорганического оксида, но и от концентрации реагента, закрепленного на поверхности неорганического оксида. Влияние поверхностной концентрации реагента на предел обнаружения и диапазон определяемых концентраций элемента (на примере определения меди) приведено в таблице 3.

Таблица 3.

Влияние концентрации органического реагента на поверхности кремнезема Silica gel 60 на предел сорбционно-фотометрического обнаружения меди

сорбент	Поверхностная концентрация реагента	Диапазон определяемых содержаний	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	S_r^*
SiO ₂ -	21,0 мкмоль/0,1 г	0,01 - 15	0,003	0,03
ПГМГ-	0,75 мкмоль/0,1 г	0,03 – 15	0,008-0,01	0,04
Batocupr	0,31 мкмоль/0,1 г	0,2 - 10	0,06	0,05

*- при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Различие в степени извлечения палладия(II) и кобальта(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-НПС и в окраске поверхностных комплексов при pH 2-3 использовано при разработке методики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) и кобальта(II) при совместном присутствии. Различие степени извлечения Fe(II) и Fe(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Tiron и зависимость интенсивности окраски поверхностных комплексов железа от pH использовано для сорбционного разделения и сорбционно-фотометрического определения железа в различных степенях окисления. Показано, что в процессе сорбции происходит окисление железа(II) до железа(III) кислородом воздуха, что приводит к завышенным результатам определения железа(III) и заниженным результатам определения железа(II).

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы при определении концентрации железа, меди в природных и техногенных водах (табл. 4).

Образование окрашенных соединений на поверхности модифицированных неорганических оксидов использовано при разработке тест-методов определения содержания железа и меди в природных и техногенных водах. Методы основаны на использовании цветовых шкал и индикаторных трубок. Предел визуального обнаружения составляет: 0,5 мкг/л железа, 0,5 мкг/л меди и 1 мкг/л кобальта.

Таблица 4.

Результаты сорбционно-фотометрического определения элементов в природных и техногенных водах

Сорбент	Образец	Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
		Сорбционно-фотометрическим методом	Сорбционно-атомно-абсорбционным
Железо, мг/л			
SiO ₂ -ПГМГ-Batophen	Минеральная вода «Нанжуль»	5,3±0,3	5,6±0,2
	Минеральная вода «Хан-Куль»	0,081±0,004	0,080±0,02
	Питьевая вода «Загорье»	0,044±0,004	0,040±0,003
SiO ₂ -ПГМГ-Tiron	Колодезная вода	1,8±0,1	1,6±0,1
	Минеральная вода «Учум»	0,045± 0,008	0,050± 0,007
	Минеральная вода «Загорье»	14,4± 0,7	15,0± 0,6
	Неорганическая соль Na ₂ SO ₃	C _{Fe} , %масс.	
		4,8·10 ⁻⁵	не более 1·10 ^{-4*}
Медь, мг/л			
SiO ₂ -ПГМГ-Batocupr	Водопроводная вода	0,025±0,002	0,024±0,002
	Промывная вода гальванического участка	0,98±0,05	1,00±0,02

* - паспортные данные

Сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Ca(II), Mg(II) с использованием сорбентов с функциональными группами 8-оксихинолина, хромотроповой кислоты и 2-меркаптобензимидазола

Количественное ($\geq 99\%$) извлечение сорбентами с функциональными группами 8-оксихинолина Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Fe(III) и Al(III) в статическом режиме достигается из растворов с pH 4-7, Mn(II) - pH 5,5-7,0. Максимальная степень извлечения свинца(II) достигается при pH 4-5 и не превышает 85 %. Щелочные металлы не извлекаются в исследованном диапазоне pH, а извлечение Ca(II) и Mg(II) наблюдается при pH > 7. Таким

образом, при pH 4-5 достигается количественное отделение цветных и тяжелых металлов от щелочных и щелочно-земельных элементов (рис. 9а).

Сорбенты с функциональными группами хромотроповой кислоты количественно извлекают Zn(II), Al(III), Pb(II), Cr(VI), из растворов с pH 6-7,5, Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) – pH 8,5-9,5, Fe(III) - pH 3-7 (рис. 9б). Максимальная степень извлечения Cu(II) достигается при pH 7 и не превышает 93%.

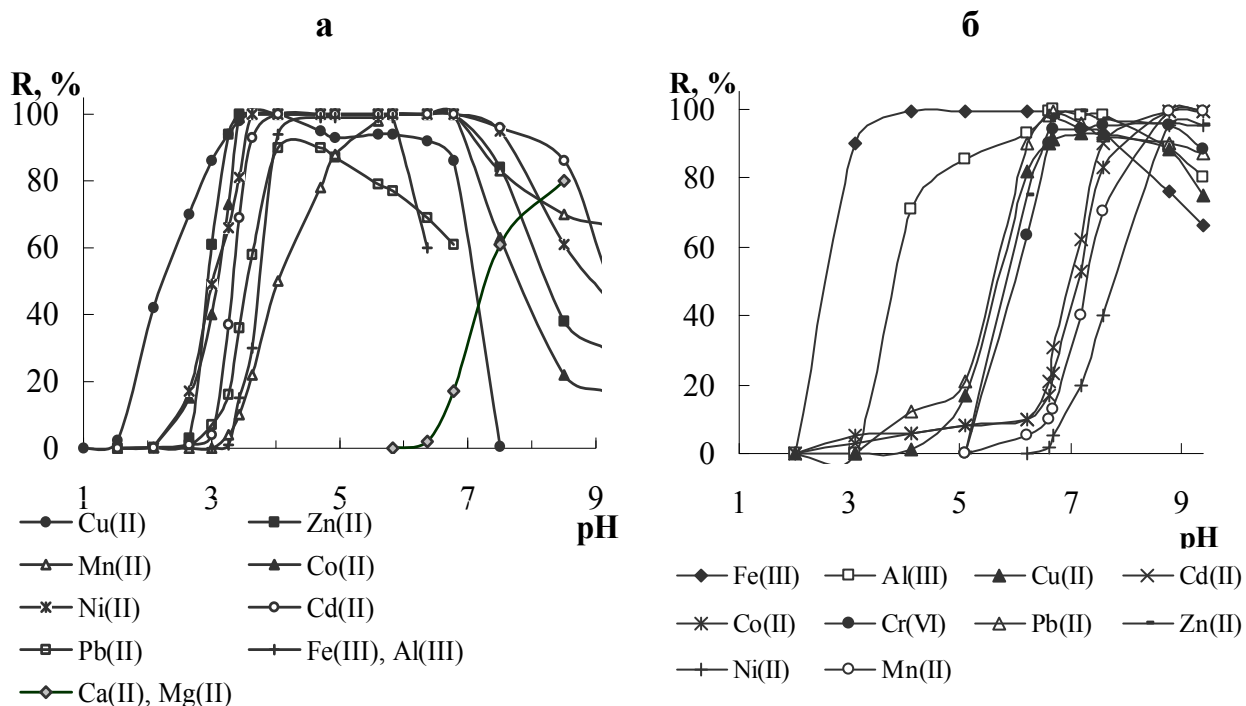


Рис. 9. Зависимость степени извлечения Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Ca(II), Mg(II) сорбентами с группами 8-оксихинолина (а) и хромотроповой кислоты (б) от pH. ($C_{Me}=0,1$ мкг/мл; $V = 10$ мл, 0,1 г сорбента)

Сорбент с функциональными группами 2-меркаптобензимидазола количественно извлекает Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) при pH > 6.

Платина(II), палладий(II), золото(III) и серебро(I) количественно извлекаются сорбентом SiO₂-ПГМГ-Oxin в диапазоне pH 4-6 и сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ в диапазоне pH 3-8 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин.

При использовании SiO₂-ПГМГ-Oxin для концентрирования металлов в динамическом режиме влияние оказывает солевой фон растворов. При высоких значениях солевого фона (более 10 г/л) происходит элюирование 8-оксихинолин-5-сульфокислоты. В случае сорбентов с функциональными группами хромотроповой кислоты таких эффектов не наблюдалось. Причиной различия в степени удерживания реагента на поверхности является слабое взаимодействие с протонированными аминогруппами ПГМГ, так как в его структуре присутствует одна сульфогруппа. Регенты с одной сульфогруппой менее прочно связываются с аминогруппами ПГМГ по сравнению с

реагентами, содержащими две сульфогруппы (хромотроповая кислота). Поэтому сорбенты SiO₂-ПГМГ-Oxin могут использоваться для концентрирования и определения ионов металлов в низко минерализованных водах. Результаты определения цветных и тяжелых металлов приведены в таблице 5.

Таблица 5.

Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения элементов в природных водах с использованием сорбента с функциональными группами 8-оксихинолина

Элемент	Длина волны, нм	Найдено: $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л		
		Водопроводная вода (Красноярск)	Река Кама (Эвенкия)	Скважинная вода
Cu(II)	327,393	<0,001	$0,0020 \pm 0,0006$	$0,014 \pm 0,007$
Zn(II)	206,200	$0,012 \pm 0,002$	$0,0033 \pm 0,0008$	$0,0040 \pm 0,0003$
Mn(II)	257,610	$0,0015 \pm 0,0001$	$0,023 \pm 0,002$	$0,13 \pm 0,01$
Co(II)	228,616	$0,0013 \pm 0,0002$	<0,001	<0,001
Ni(II)	231,604	$0,0032 \pm 0,0004$	<0,001	$0,41 \pm 0,02$
Fe(III)	228,802	$0,018 \pm 0,001$	$0,13 \pm 0,02$	$0,65 \pm 0,03$
Al(III)	220,353	<0,001	<0,001	<0,001
Pb(II)	238,204	<0,001	<0,001	<0,001
Cd(II)	396,153	<0,0001	<0,0001	<0,0001

ВЫВОДЫ

1. Разработан новый способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов (оксидов кремния, алюминия, циркония, титана) последовательным модифицированием полигексаметиленгуанидином и органическими комплексообразующими реагентами: 4,7-диметил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, пирокатехин-3,5-дисульфокислотой, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислотой, 8-оксихинолин-5-сульфокислотой и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислотой.

2. Показано, что эффективное закрепление полигексаметиленгуанидина на поверхности неорганических оксидов и последующее закрепление органических реагентов достигается в диапазоне pH 2-9. На модифицированной полигексаметиленгуанидином поверхности неорганических оксидов возможно закрепление любого регулируемого количества органического реагента, не превышающего их сорбционной емкости.

3. Установлены факторы, влияющие на сорбционные характеристики полученных сорбентов в зависимости от природы и характеристик неорганического оксида, природы и концентрации комплексообразующего органического реагента.

4. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(II), Co(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI), Pd(II), Pt(II), Au(III), Ag(I) неорганическими оксидами, модифицированными комплексообразующими органическими реагентами. Показано, что максимальное извлечение ионов металлов достигается в диапазоне pH 3-9.

5. Определены оптимальные условия образования на поверхности модифицированных неорганических оксидов окрашенных комплексов железа(II), меди(I), кобальта(III), палладия(II) и их спектроскопические характеристики.

6. Показана возможность сорбционного разделения и последующего определения двух элементов (Co(II) и Pd(II)) с использованием сорбента с функциональными группами нитрозо-R-соли и элемента, находящегося в различных степенях окисления (Fe(II,III)), с использованием сорбента с функциональными группами тайрона.

7. Разработаны методики

сорбционно-фотометрического определения:

- железа(II) с использованием сорбентов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина или тайрона с пределами обнаружения 0,005 мкг/0,1 г и 0,05 мкг/0,1 г соответственно;

- меди(I) с использованием сорбента с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина или тайрона с пределами обнаружения 0,008 мкг/ 0,1 г и 0,1 мкг/0,1 г соответственно;

- палладия(II) и кобальта(II) с использованием сорбента с функциональными группами НРС с пределами обнаружения 0,08 мкг/0,1 г и 0,06 мкг/0,1 г соответственно.

сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения Fe(II,III), Cu(I,II), Co(II), Pd(II), Cd(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Zn(II), Al(III), Cr(VI) с применением кремнезёмов с группами 8-оксихинолина, хромотроповой кислоты и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфоокислоты с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мг/л.

тест-методы определения железа(II) и меди(I) с использованием сорбентов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина, 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролина и тайрона. С пределами обнаружения 0,5 мкг/л (Fe-Batophen), 5 мкг/л (Fe-Tiron), 0,5 мкг/л, (Cu-Batocupr), 1 мкг/л (Co-NPC).

8. Разработанные сорбционно-атомно-эмиссионные, сорбционно-фотометрические методики и тест-методы использованы при определении концентрации ионов металлов в природных и техногенных водах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях.

1. Vladimir N. Losev, Svetlana L. Didukh, Anatoly K. Trofimchuk, Vitaly N. Leshchenko. Palladium(II) and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt // *Mendeleev Commun.* 2009. V.19. №5. P. 167-169.
2. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах // *Аналитика и контроль.* 2009. Т.13. №1. С. 33-39.
3. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина // *Известия ВУЗов. Химия и Хим.технология.* 2009. Т.52. №7. С. 32-36
4. А.К. Трофимчук, В.М. Лещенко., В.Н. Лосев, С.Л. Дидух. Супрамолекулярные сорбенты на основе дисперсных неорганических оксидов с фиксированным полиамином и комплексообразующими реагентами в неорганическом анализе / *Материалы VIII Украинской научной конференции по аналитической химии.* Киев, 2008. С. 65.
5. В.Н. Лосев, Г.В. Волкова, С.Л. Дидух, С.И. Метелица, Н.В. Мазняк, Е.В. Буйко. Сорбционное концентрирование Au(III), Ag(I), Pd(II), Pt(II) супрамолекулярными сорбентами с функциональными группами 8-оксихинолина / *Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока».* Томск, 2008. С. 40.
6. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Н.В. Мазняк, В.М. Лещенко. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 4,7-диметил-1,10-фенантролина / *Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока».* Томск, 2008. С. 41-42.
7. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, В.М. Лещенко. Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-диметил-1,10-фенантролина / *Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока».* Томск, 2008. С. 42.
8. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, В.М. Лещенко. Сорбционно-фотометрическое определение кобальта и палладия с использованием супрамолекулярных сорбентов с функциональными группами нитрозо-R-соли / *Материалы VIII научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока».* Томск, 2008. С. 43.
9. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, С.И. Метелица, А.К.Трофимчук. Особенности модифицирования неорганических оксидов сульфопроизводными органических реагентов / *Международная конференция по химии «Основные тенденции*

развития химии в начале XXI века». Санкт-Петербург, 2009. Материалы конференции. С. 214.

10. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук. Применение кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и тайроном, для концентрирования и определения железа и меди / Международная конференция по химии «Основные тенденции развития химии в начале XXI века». Санкт-Петербург, 2009. Материалы конференции. С. 215.

11. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, С.И. Метелица. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов в природных водах с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислоты / VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2009». Йошкар-Ола, 2009 г. Тезисы докладов. С. 133-134.

12. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук. Тест-системы для определения меди и железа на основе неорганических оксидов модифицированных N-гетероциклическими основаниями / VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика - 2009». Йошкар-Ола, 2009 г. Тезисы докладов. С. 134-135.

13. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук. Применение силикагеля, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислотой, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов / Материалы III Всероссийской конференции с международным участием «Аналитика России». Краснодар, 2009. С. 186.

14. В.Н. Лосев, С.Л. Дидух. Супрамолекулярные сорбенты в экологическом мониторинге природных вод / Материалы регионального научного семинара «Экология и этноэкологические традиции народов Центральной Азии». Кызыл, 2009. С. 98-101.

15. Способ определения меди(I) / В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук / Решение о выдаче патента РФ от 10.07.2009 г. по заявке № 2008140258/04(052103) от 09.10.2008.

16. Способ определения железа(II) / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук / Решение о выдаче патента РФ от 10.07.2009 г. по заявке № 2008140260/04(052105) от 09.10.2008.

17. Способ определения палладия(II) / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Г.В. Волкова, А.К. Трофимчук / Решение о выдаче патента РФ от 10.07.2009 г. по заявке № 2008140261/04(052106) от 09.10.2008.

18. Способ определения кобальта(II) / В.Н. Лосев, Н.В. Мазняк, С.Л. Дидух, А.К. Трофимчук / Решение о выдаче патента РФ от 10.07.2009 г. по заявке № 2008140259/04(052104) от 09.10.2008.