

УДК 543.544 – 417:[546.72+546.56+546.81]

## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ МЕДИ, СВИНЦА И ЖЕЛЕЗА НА НОСИТЕЛЯХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ 8-ГИДРОКСИХИНОЛИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ

В.М. Иванов, Е.В. Антонова\*, Е.Н. Ускова\*

(кафедра аналитической химии: e-mail: mvonavi@mail.ru)

Изучена сорбция ионов меди, свинца и железа на носителях (силохром С-120, анионообменник АВ-17, энтеросгель, полисорб), нековалентно модифицированных 8-гидроксихинолином, 5,7-дибром-8-гидроксихинолином и 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой, найдены оптимальные условия сорбции. Определению не мешают  $10^3$ -кратные избытки калия, натрия, кальция, магния. Методики апробированы на пробах воды и почвы г. Саранска. Систематическую погрешность определения оценивали с использованием модельных растворов в варианте введено-найденно. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,08 ( $n = 5$ ).

**Ключевые слова:** сорбция, концентрирование, носители, медь, свинец, железо, 8-гидроксихинолин.

Одной из основных экологических проблем в Республике Мордовия является техногенное загрязнение земельных и водных ресурсов. Проблема экологически безопасного обращения с отходами актуальна и требует безотлагательного решения, при этом очень важно как в научном, так и в практическом отношении определять микроконцентрации токсикантов. Для элементов-токсикантов не существует механизмов природного самоочищения: в ходе миграции они меняют лишь уровень содержания или формы нахождения. Включаясь во все типы миграций в биологическом круговороте, они неизбежно приводят к загрязнению важнейших жизнеобеспечивающих природных сред (питьевой воды, почв, воздуха) и пищевых продуктов. Среди тяжелых металлов наиболее опасными загрязнителями считаются Pb, Cd, Zn, Cu, поскольку их техногенное накопление в окружающей среде идет наиболее высокими темпами. Их избыточное поступление в организм живых существ нарушает процессы метаболизма, тормозит рост и развитие. По данным Министерства экологии Республики Мордовия [1], можно сделать вывод, что почва региона заражена токсичными тяжелыми металлами, такими, как свинец, медь, ртуть, никель, цинк. Содержание меди, цинка и свинца на отдельных участках превышает фоновые значения более, чем в 10 раз. Все реки на входе в республику отнесены к «загрязненным», в их составе отмечено превышение пре-

дельно допустимой концентрации (ПДК) элементов-токсикантов в несколько раз. В сточных водах, сбрасываемых предприятиями г. Саранска, обнаружено аномально повышенное содержание Fe, Ni, Cr, Cu. Общий сброс сточных вод в 2008 г. составил 56 млн м<sup>3</sup>.

Анализ объектов окружающей среды включает определение тяжелых металлов в водах, почвах и растениях. ПДК свинца в объектах окружающей среды имеет следующие значения: 0,03 мг/л (вода), 0,001 мг/м<sup>3</sup> (воздух), 130 мг/кг (почва) [2, 3]. ПДК меди в природных водах колеблется в диапазоне 1–100 мкг/л [4]. ПДК железа в питьевой воде составляет 0,3 мг/л. Низкие значения ПДК металлов-токсикантов требуют разработки методик анализа с соответствующими пределами обнаружения, поэтому необходим контроль за содержанием металлов на фоновом уровне их концентраций. Применяемые для этих целей методы концентрирования должны быть, по возможности, простыми, дешевыми и экспрессными, чтобы их можно было использовать в полевых условиях. Указанным требованиям удовлетворяют сорбционные методы, достоинством которых является возможность выделения микроколичеств тяжелых металлов из сложных по составу растворов. Большое распространение получили методики с применением нековалентно иммобилизованных комплексообразующих реагентов, существенным достоинством которых являются простота и селективность. Слабая фиксация ад-

\*Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, кафедра аналитической химии.

сорбционно закрепленных водорастворимых реагентов на поверхности носителя, вследствие чего происходит их частичное смывание при контакте с раствором, является основным недостатком такого способа иммобилизации. Нерастворимые в воде реагенты, такие, как 8-гидроксихинолин и 5,7-дибром-8-гидроксихинолин, предпочтительнее, так как в этом случае получаются более стабильные при хранении тест-формы, слабо вымываемые матрицы при контакте с исследуемым раствором. Некоторые из иммобилизованных реагентов для сорбционного концентрирования меди, свинца и железа приведены в табл. 1.

8-Гидроксихинолин (8-Ох) образует внутрикомплексные соединения с 38 элементами, многие из этих соединений обладают ограниченной растворимостью. Важной особенностью реагента является то, что он количественно осаждает ионы металлов только в

строго определенном интервале рН раствора, например, медь при рН 5,3–14,6 из ацетатного, тартратного, аммиачного растворов в виде соединений  $\text{CuR}_2$  (ПР= $4,2 \cdot 10^{-24}$ , растворимость  $1,02 \cdot 10^{-8}$  М). 8-Гидроксихинолилат железа образуется в довольно широких пределах рН от 2,0 до 10,0 (ПР= $1,78 \cdot 10^{-32}$ , растворимость  $5,02 \cdot 10^{-9}$  М). В разбавленной минеральной кислоте 8-гидроксихинолилат находится в виде комплекса зеленого состава  $\text{FeOx}^{2+}$ . В водном растворе при 25°C и ионной силе 0,1 образуются комплексы  $\text{FeOx}^{2+}$ ,  $\text{Fe(Ox)}_2^+$  и малорастворимый  $\text{Fe(Ox)}_3$ . При рН 1,5–2,6 сначала возникает зеленая окраска, которая обусловлена образованием  $\text{Fe(Ox)}_2^+$ , в более щелочной среде образуется черный малорастворимый осадок  $\text{Fe(Ox)}_3$ . С 5,7-дибром-8-гидроксихинолином (Br-Ох) железо(III) образует черно-синий комплекс (рН осаждения ~ 4). С 8-гидроксихинолин-5-сульфо-

Т а б л и ц а 1

Краткая характеристика сорбционно-спектроскопических методов определения ионов металлов

Ион	Носитель	Реагент	рН сорбции (кислотность)	$c_{\text{мин}}$ , мг/л	Ссылка
Cu(II)	Полиакрилонитрильное волокно	дитизон	9–10	0,1	[4]
	Пенополиуретан	диэтилдитиокарбаминат натрия	–	0,05–10	[5]
	КУ-2	ПАН	1	0,03	[6]
	Кремнезем	иминодиуксусная кислота	–	0,01–0,05	[7]
	Иминодиацетатная смола	ДЭДТК-Na	2–7	0,5–10	[8]
	Индикаторная бумага	тиокетон Михлера	4,5–5,5	0,05–2	[9]
Pb(II)	Кремнезем	ксиленоловый оранжевый	4,8–5,3	0,01–1	[10]
	КУ-2	гексаоксициклоазохром	(0,1 М HCl)	0,002	[11]
Fe(II, III)	КУ-2	KSCN	(0,1 М HNO <sub>3</sub> )	0,01	[12]
	Полиметакрилатная матрица	1,10-фенантролин	–	0,1	[13]
	КУ-2	1,10-фенантролин	1,2–9,0	0,025	[14]
	КБ-4	–	4,5–6,8	–	–

Т а б л и ц а 2

Свойства 5,7-дибром-8-оксихинолинов металлов [16]

Ион	pH осаждения	Цвет осадка	pH экстракции
Cu(II)	1,3–1,9	светло-зеленый	1–4
Fe(III)	4	черно-синий	4
Pb(II)	6–9	желтый	7

кислотой (Ох-S) образуется достаточно прочный комплекс темно-зеленого цвета. 8-Гидрооксихинолилат свинца выделяется при pH 8,5–9,5 в виде зеленовато-желтого кристаллического осадка ( $PP = 1,10 \cdot 10^{-18}$ , растворимость  $6,50 \cdot 10^{-7}$  М) [16]. Свойства 5,7-дибром-8-гидрооксихинолинов изучаемых металлов представлены в табл. 2.

8-Гидрооксихинолин является одним из наиболее эффективных экстракционных реагентов для определения ионов металлов. В целях снижения токсичности методов анализа и их трудоемкости реагент используют для модифицирования поверхности различных сорбентов. В литературе описано применение 8-Ох и его производных для сорбционного концентрирования ионов металлов из растворов; рассмотрены варианты ковалентного закрепления реагента и извлечения на полярных сорбентах гидрофобных комплексов металлов, полученных введением реагента в поток анализируемого раствора. Наиболее распространены методы с использованием химически модифицированных сорбентов с привитыми группировками 8-Ох, в качестве носителей используют пористые стекла [17–21], силикагели [22–27], полиуретан [28].

В настоящей работе изучена нековалентная иммобилизация 8-гидрооксихинолина и его производных на носителях различной природы (анионообменник АВ-17, силохром С-120, полисорб, энтеросгель), изучены условия сорбции микроколичеств меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидрооксихинолином и его производными, а также разработаны сорбционно-спектроскопические методы определения меди, свинца и железа в природных объектах.

### Экспериментальная часть

#### Реагенты, растворы и аппаратура

В работе использовали реагенты квалификации “ч.д.а.” и бидистиллированную воду. Исходные растворы меди, свинца и железа готовили согласно руководству [29] и стандартизовали комплексонометрическим методом [30]. Буферные растворы с

pH 2 – 10 готовили смешиванием 1 М  $CH_3COOH$  с 1 М  $NH_3$ , для создания pH 1 использовали 0,1 М HCl; pH контролировали на потенциометре “pH-340” со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Рабочие растворы металлов ( $10^{-3}$  М) готовили разбавлением исходных растворов 0,05 М  $HNO_3$  или HCl непосредственно перед употреблением. Растворы  $HNO_3$ , HCl,  $H_2SO_4$  готовили из фиксалянов. Оптическую плотность измеряли на приборе “КФК-2”. Сорбент с раствором встряхивали на шуттель-машине “АВУ-6С”.

#### Методика

**Кинетику сорбции** исследовали методом ограниченного объема раствора. В серию пробирок с навесками сорбента массой 0,1 г вводили 10 мл модельного раствора с определенной концентрацией и выдерживали от 30 мин до 1,5 ч при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени сорбенты отфильтровывали.

**Распределение** ионов меди между сорбентом и раствором контролировали по водной фазе, используя реакцию с 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР). Анализируемый раствор может иметь объем 10–20 мл и содержать до 60 мкг меди. В мерную колбу емкостью 25 мл к анализируемому раствору прибавляли 5 мл 0,025%-го раствора ПАР, 5 мл боратного буферного раствора (pH 9,18), разбавляли водой до метки и измеряли оптическую плотность при 540 нм ( $l = 1$  см). Для построения градуировочного графика готовили серию стандартных растворов, содержащих от 5 до 40 мкг соли меди. Оптическую плотность измеряли относительно контрольного раствора. Уравнение градуировочного графика:

$$A = 0,0133x + 0,0067,$$

где  $A$  – оптическая плотность,  $x$  – содержание меди в объеме колбы, мкг.

Железо(III) определяли в виде сульфосалицилатного комплекса в кислой среде. В мерную колбу емко-

стью 50 мл помещали стандартный раствор, содержащий от 8,9 до 124,6 мкг железа, добавляли 5 мл 10%-го раствора сульфосалициловой кислоты, 1 мл 1 М  $H_2SO_4$  и тщательно перемешивали. Оптическую плотность раствора измеряли при 420–430 нм ( $l = 5$  см) относительно раствора контрольного опыта. Уравнение градуировочного графика:

$$A = 0,0235x + 0,0028.$$

Содержание железа определяли также методом атомно-абсорбционной спектроскопии на атомно-абсорбционном спектрофотометре ААС-3 (“*Karl Zeiss-Jena*”) с электротермическим атомизатором “ЕА-3”. Объем вводимой пробы составил 0,2 мл. Температура атомизации 800°C. Градуировочную зависимость устанавливали с использованием стандартных растворов, приготовленных разбавлением ГСО-1 (“*Экрос*”, Санкт-Петербург) деионированной водой с добавлением стабилизатора.

Свинец определяли с ПАР, для чего в мерную колбу емкостью 50 мл добавляли определенное количество раствора свинца, 5 мл буферного раствора (рН 10), 1 мл 0,025%-го раствора ПАР, разбавляли

дистиллированной водой до метки и фотометрировали относительно контрольного раствора при 520 нм ( $l = 5$  см). Уравнение градуировочного графика (линейность сохраняется до уровня содержания свинца 140 мкг):

$$A = 0,0111x + 0,0019.$$

**Методика иммобилизации.** Иммобилизовали 8-гидроксихинолин на носителях перемешиванием раствора реагента в хлороформе с определенной навеской сорбента. Иммобилизацию 5,7-дибром-8-гидроксихинолина проводили смешиванием сорбента с раствором 5,7-дибром-8-гидроксихинолина в ацетоне (0,3%-й раствор). Для иммобилизации 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислоты реагент предварительно растворяли в небольшом количестве воды при нагревании. Полученные смеси после равномерного распределения сорбента по дну колбы оставляли на сутки в темноте при комнатной температуре, накрыв горло колбы бумагой с отверстиями для испарения растворителя. Средняя емкость 1 г носителя по модификатору составила 60 мкмоль. Исследованные носители и модификаторы приведены в табл. 3.

Т а б л и ц а 3

Исследованные сорбенты

Сорбент	Название сорбента и обозначение
1	Энтеросгель немодифицированный (Ent)
2	Энтеросгель + 8-гидроксихинолин (Ent-Ox)
3	Энтеросгель + 5,7-дибром-8-гидроксихинолин (Ent-Br-Ox)
4	Анионообменник АВ-17 немодифицированный (АВ-17)
5	Анионообменник АВ-17 + 8-гидроксихинолин (АВ-17-Ox)
6	Анионообменник АВ-17+5,7-дибром-8-гидроксихинолин (АВ-17-Br-Ox)
7	Анионообменник АВ-17+8-гидроксихинолин-5-сульфо кислоты (АВ-17-Ox-S)
8	Полисорб немодифицированный (Pol)
9	Полисорб + 8-гидроксихинолин (Pol-Ox)
10	Полисорб + 5,7-дибром-8-гидроксихинолин (Pol-Br-Ox)
11	Силохром С-120 немодифицированный (С-120)
12	Силохром С-120 + 5,7-дибром-8-гидроксихинолин (С-120-Br-Ox)
13	Силохром С-120 + 8-гидроксихинолин (С-120-Ox)

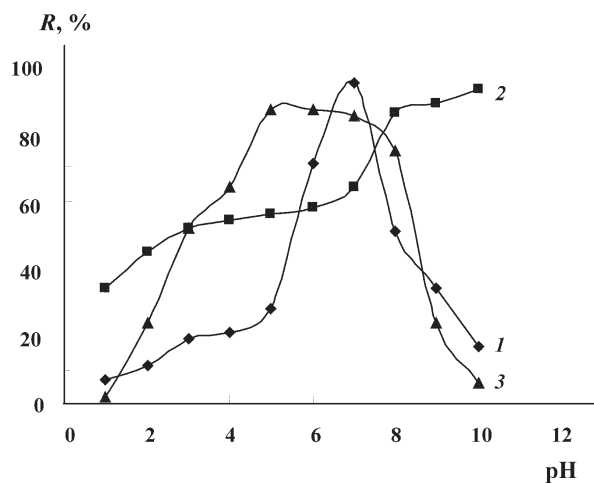


Рис. 1. Зависимость степени сорбции меди(II) (1), свинца(II) (2) и железа(III) (3) сорбентом 2 от pH среды (29,4 мкг  $\text{Cu}^{2+}$ , 38,9 мкг  $\text{Pb}^{2+}$ , 50,1 мкг  $\text{Fe(III)}$ ,  $t_{\text{конт}} = 60$  мин,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V_{\text{р}} = 12$  мл)

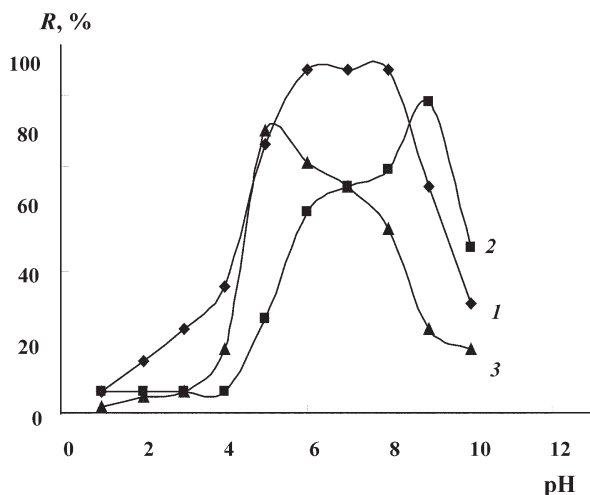


Рис. 2. Зависимость степени сорбции меди(II) (1), свинца(II) (2) и железа(III) (3) сорбентом 5 от pH среды (условия приведены в подписи к рис. 1)

### Результаты и их обсуждение

**Оптимальный диапазон pH сорбции.** Характеристика процесса сорбции микроколичеств меди, свинца и железа представлена в табл. 4. Результаты исследования влияния pH растворов на степень сорбции приведены на примере сорбентов 2, 5 (рис. 1, 2).

При низких значениях pH изученные ионы находятся в растворе в виде простых гидратированных ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Это обеспечивает высокую скорость сорбции, но низкую степень извлечения на немодифицированных носителях. При повышении значения pH в растворе возможно образование осадков гидроксидов металлов, при этом скорость сорбции увеличивается. По-

видимому, в этом случае облегчается зародышеобразование, например,  $\text{Cu(OH)}_2$ , что приводит к образованию более мелкой дисперсной системы. Глобулярный механизм сорбции становится более эффективным, что доказано максимальной степенью извлечения ионов металлов в более щелочной среде на немодифицированных носителях [31].

Установлено, что 8-Ох, иммобилизованный на поверхности носителей, извлекает из раствора ион железа с образованием на поверхности окрашенного при pH 1,5–2,6 зеленого комплекса состава  $\text{Fe(Ox)}_2^+$ , а в более щелочных средах – черного комплекса  $\text{Fe(Ox)}_3$ . 5,7-Br-Ох и Ох-S образуют с железом комплексы темно-зеленого цвета. После добавления модифицированного 8-гидроксихинолином сорбента раствор окрашивается в темно-синий цвет, что свидетельствует об образовании в растворе комплекса железа с 8-гидроксихинолином, но в ходе встряхивания в течение 40 мин комплекс полностью сорбируется носителем, о чем можно судить по прозрачности и бесцветности раствора и темно-синему цвету сорбента. Такой ход сорбции характерен только для концентрирования ионов железа. Поскольку Br-Ох малорастворим в воде и образует с железом менее растворимый комплекс по сравнению с 8-Ох, сорбция происходит в фазе сорбента, а не из раствора, как в случае иммобилизации 8-Ох. В процессе извлечения железа из раствора сорбент приобретает синюю окраску. Полученные результаты показали, что иммобилизация реагентов приводит к значительному увеличению степени сорбции в случае энтеросгеля, модифицированного 8-Ох ( $R = 87\%$ ) и полисорба с иммобилизованным Br-Ох ( $R = 90\%$ ). Модифицирование носителей не приводит к значительному повышению сорбции, что, видимо, связано с большим зарядом иона  $\text{Fe}^{3+}$  по сравнению с радиусом ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ .

Сорбенты после контакта с раствором меди приобретают лимонно-зеленую окраску, фильтрат прозрачен, но начиная с pH 8,5 фильтрат приобретает желтоватый оттенок, а интенсивность окраски сорбента значительно уменьшается. Модифицирование носителей в большинстве случаев улучшает сорбцию в 1,5–3 раза. Лучшими сорбционными свойствами обладают анионообменник АВ-17 и энтеросгель, модифицированные 8-гидроксихинолином.

При извлечении ионов свинца из растворов сорбенты приобретают интенсивный желто-зеленый цвет. Сорбция протекает в фазе сорбента. Наилучшими сорбционными свойствами обладают энтеросгель, модифицированный Br-Ох (в интервале концентраций свинца 10–250 мкг/мл при pH 9,25 через 30 мин достигается максимальная

Т а б л и ц а 4

## Характеристика сорбции металлов (II)

Ион	Номер сорбента	pH <sub>опт</sub>	T <sub>сорб.</sub> , °C	t, мин	СЕС, мкг/г	R <sub>макс.</sub> , %
Cu(II)	1	6,9–10,1	20	30	251	76
	2	7,0–7,1	30	40	480	95
	3	4,1–5,0	30	40	420	90
	4	8,1–9,1	20	20	200	73
	5	5,9–8,1	20	20	658	97
	7	3,9–8,2	20	40	582	89
	8	8,2–9,1	20	40	450	68
	9	5,0–6,2	40	40	380	91
	10	8,1–9,1	40	40	350	88
	11	9,1–10,1	20	30	250	?
	12	5,1–6,0	20	30	380	95
	13	5,0–8,1	20	20	282	90
	Pb(II)	1	8,1–9,2	20	40	171
2		10,1	40	30	615	99
3		9,2	40	30	950	99
4		10,1	20	30	740	54
5		9,3	20	30	580	89
6		9,4–10,1	20	40	460	79
7		8,2–9,1	20	20	980	91
8		9,2–10,1	40	30	850	78
9		9,1	40	20	580	96
10		9,2	40	20	605	95
Fe(III)	1	6,1–7,4	20	40	180	43
	2	5,2–7,2	30	40	465	87
	3	6,1–8,3	30	50	312	70
	4	6,2–7,2	20	60	158	18
	5	5,1–6,0	20	40	360	80
	6	4,2–6,1	20	40	250	67
	7	4,3	20	40	312	75
	8	8,0–9,1	20	40	380	68
	9	4,5–5,1	30	40	420	85
	10	5,3	30	40	390	78

(99%) степень извлечения), и АВ-17 с группами 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислоты и 8-гидроксихинолина. В случае иммобилизации Ох-S модификатор закрепляется

из слабощелочного раствора за счет ионного обмена по сульфогруппам, 8-Ох из щелочных растворов иммобилизуется преимущественно по ионообменному меха-



низму по гидроксигруппе. Полученный таким образом модифицированный носитель содержит функциональные группы гетероциклического азота (гидроксигруппы блокированы) и может образовывать комплекс с металлом типа хинолиновых. Однако эти комплексы менее прочные, чем соответствующие комплексы с 8-гидроксихинолином, который помимо гетероциклического азота содержит свободную группу ОН [32]. Но практически для всех металлов сорбция на АВ-17 с иммобилизованным 8-гидроксихинолином выше, чем на АВ-17-Ох-S, видимо, иммобилизация реагента происходит не за счет образования химических связей, а за счет внедрения в поры носителя.

**Оптимальное время контакта фаз и температура раствора.** Полученные данные показывают, что для достижения максимальной сорбции меди, свинца и железа при оптимальном значении рН время контакта составляет 30–40 мин для большинства модифицированных сорбентов. При большем времени контакта степень извлечения остается постоянной, что свидетельствует об установлении сорбционного равновесия. Исключение составляет анионообменник, модифицированный 8-Ох, для которого время достижения сорбционного равновесия составило 20 мин.

Повышение температуры до 40°C уменьшает время установления сорбционного равновесия до 10 мин и увеличивает степень извлечения свинца до 99% на сорбентах 2 и 3. Повышение температуры до 60°C влияет на равновесие незначительно. Увеличение температуры при использовании сорбентов 5–7 не приводит к улучшению сорбции и уменьшению времени контакта раствора с сорбентом. Увеличение температуры при сорбции железа увеличивает степень извлечения с 50 до 80%. При этом время установления равновесия не уменьшается.

**Сорбционную емкость сорбентов по металлам** определяли экспериментально для каждой системы “элемент–сорбент”. Для этого готовили серию растворов с одинаковым содержанием сорбента (0,1 г) и различным содержанием элемента. После встряхивания в течение оптимального времени при оптимальных кислотности и температуре определяли количество сорбированного металла в каждом опыте. По полученным данным строили зависимость степени извлечения от массы введенного элемента, предельную емкость находили по точке перегиба кривой. Установлено, что наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты 2, 5, 7. Иммобилизация носителей в большинстве случаев приводит к увеличению сорбционной емкости. Однако в случае сорбции на полисорбе емкость сорбента при модифицировании

незначительно уменьшается. Для ионов железа характерна меньшая сорбционная емкость по сравнению с медью и свинцом, что, видимо, связано с большим зарядом иона.

**Оптимальное количество модификатора** является важной характеристикой при выяснении минимального количества реагента на 1 г носителя при наиболее полной сорбции ионов. Изучена зависимость емкости силохрома С-120 по модификатору 8-Ох для ионов меди. Выявлено, что повышение концентрации реагента в фазе носителя до 240 мкмоль/г приводит лишь к незначительному увеличению степени извлечения меди. Оптимальная емкость составил 40 мкмоль/г для сорбента 13. Для С-120-Вг-Ох аналогичная зависимость показала, что степень извлечения меди выходит на плато при 60 мкмоль/г, дальнейшее увеличение количества модификатора на 1 г носителя нецелесообразно.

В случае железа установлено, что увеличение количества 8-Ох и Вг-Ох на 1 г полисорба не приводит к увеличению степени сорбции железа. Таким образом, оптимальное количество 8-Ох на 1 г сорбента составляет 20 мкмоль. Высокая степень извлечения (85%) достигается благодаря сорбционным свойствам самого носителя. При содержании 40 мкмоль Ох-S степень извлечения железа на АВ-17-Ох-S стабилизируется, т.е. дальнейшее увеличение емкости модификатора нецелесообразно.

На основе сорбента 7 исследовано влияние содержания модификатора на сорбцию свинца, оптимальная емкость составила 60 мкмоль на 1 г данного носителя (рис. 3). Уменьшение количества модификатора приводит к уменьшению степени извлечения ионов свинца, увеличение количества иммобилизованного реагента до 100 мкмоль также приводит к ухудшению сорбции.

**Эффективность элюирования.** В табл. 5 показано, что степень десорбции ионов меди, железа и свинца с поверхности сорбентов существенно зависит от концентрации растворов кислот и температуры. Из табл. 5 видно, что максимальная степень десорбции меди на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой, достигается при использовании горячего (40±5°C) 10%-го раствора HCl, при этом время установления равновесия снижается до 20 мин. Иммобилизация 5,7-дибром-8-гидроксихинолина протекает при нагревании раствора до 60°C в течение 30 мин. Ионы свинца практически полностью десорбируются 10%-й HNO<sub>3</sub> за 30 мин при комнатной температуре. Нагревание раствора нецелесообразно, так как не приводит

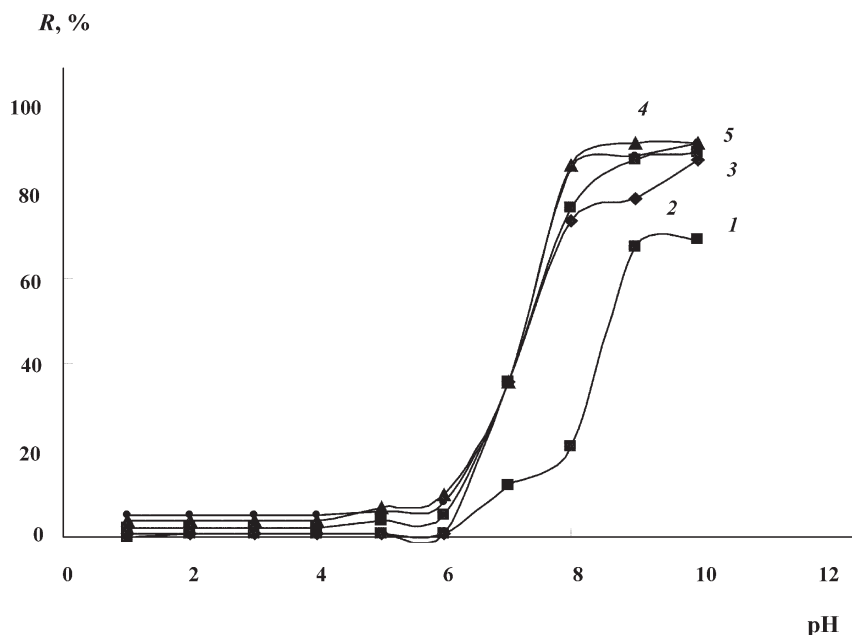


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ионов свинца на сорбенте 7 от pH среды и количества модификатора в фазе сорбента,  $\mu\text{моль/г}$ : 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 100 (условия приведены в подписи к рис. 1)

Таблица 5

Зависимость степени десорбции меди, свинца и железа от концентрации кислоты в статическом режиме (масса сорбента 0,1 г,  $V = 10$  мл, время контакта 30 мин)

$C_{\text{кислоты}}, \%$		Степень десорбции, %		
		20°C	40°C	60°C
Cu				
HCl	2	35	51	72
	4	48	58	84
	6	57	79	93
	8	78	86	97
	10	84	99	99
Pb				
HNO <sub>3</sub>	2	39	49	58
	4	64	66	69
	6	77	84	85
	8	85	93	97
	10	99	99	99
HCl	10	99	99	99
Fe				
HCl	2	45	46	51
	4	68	68	73
	6	70	72	88
	8	76	81	96
	10	77	82	99



Таблица 6

Результаты определения меди, железа и свинца в природных и сточных водах ( $V = 250$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Объект анализа	Введено, мкг		Найдено с добавкой, мкг	Найдено без добавки, мкг	$s_r$	Найдено методом ААС, мкг	$s_r$	
р. Инсар	Cu	0	18,5	18,5	0,04	–	–	
		25	39,2	14,2	0,05			
	Fe	0	41,6	41,6	0,07	42,4	0,03	
		25	65,8	40,8	0,06	43,7	0,03	
	Pb	0	71,9	71,9	0,06	–	–	
		25	97,6	72,6	0,06			
		50	118,2	68,2	0,05			
	р. Алатырь	Cu	0	16,7	16,7	0,07	–	–
			25	41,6	16,6	0,06		
Fe		0	58,6	58,6	0,05	59,2	0,01	
		25	89,1	64,1	0,08	61,7	0,03	
		50	107,4	57,4	0,06	63,8	0,03	
р. Мокша		Cu	0	37,4	37,4	0,04	–	–
			25	63,7	38,7	0,06		
		Fe	0	33,7	33,7	0,05	34,7	0,03
			25	56,8	31,8	0,04	34,9	0,02
	50		81,6	31,6	0,04	36,2	0,03	
	Сточные воды ТЭЦ–2	Cu	0	48,7	48,7	0,06	–	–
25			74,5	49,5	0,08			
Fe		0	76,7	76,7	0,06	79,2	0,02	
		25	101,4	76,4	0,05	81,1	0,01	
Pb		0	138,5	138,5	0,04	–	–	
		25	164,7	139,7	0,03			
	50	189,8	139,8	0,04				

Окончание табл. 6

Объект анализа	Введено, мкг		Найдено с добавкой, мкг	Найдено без добавки, мкг	$s_r$	Найдено методом ААС, мкг	$S_r$
Сточные воды ОАО "Резинотехника"	Cu	0	36,6	36,6	0,07	–	–
		25	61,2	36,2	0,06		
	Fe	0	91,2	91,2	0,08	93,7	0,04
		25	118,4	93,4	0,06	94,2	0,02
	Pb	0	53,88	53,88	0,08	–	–
		25	79,75	54,75	0,06		
		50	105,18	55,18	0,09		

к уменьшению времени установления равновесия. Десорбция ионов железа происходит при более жестких условиях, что связано с наибольшей прочностью комплекса с 8-гидроксихинолином (для всех носителей температура раствора 60°C, 10%-я HCl, время установления равновесия 40–50 мин). С поверхности немодифицированных носителей десорбцию проводили 10%-й HCl с ее последующей нейтрализацией и фотометрическим определением сорбированных металлов без упаривания.

**Методика выделения, концентрирования и определения металлов в природных и сточных водах.** Аналитическую ценность исследованных сорбентов определяли по следующим показателям: оптимальный диапазон pH сорбции, степень сорбции, сорбционная емкость, доступность используемых носителей, данные по десорбции металлов. Для концентрирования меди, свинца и железа наиболее перспективным оказался сорбент АВ-17-Ох. Для извлечения ионов свинца из природных объектов выбран сорбент АВ-17-Ох-S. Сложность определения микроколичеств металлов заключается в существенном влиянии макрокомпонентов матрицы, снизить которое удастся регулированием pH и использованием маскирующих веществ. При оптимальном значении pH извлечения свинца из растворов сорбируются ионы меди и кадмия, влияние которых можно уменьшить маскированием. Для изучения этого вопроса ионы Ca, Mg, Zn, Cu, Fe, Al вводили в пробы воды в количествах, равных содержанию свинца и в десять раз превышаю-

щих его, а затем рассматривали влияние этих ионов на сорбцию. Установлено, что ионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$  не извлекаются сорбентом 7 во всем интервале pH, при 10-кратных количествах возможна сорбция Al(III) и Fe(III). Ионы Zn(II) и Cu(II) при pH 9 не сорбируются на данном сорбенте.

**Фотометрическое определение свинца, меди, железа в природных водах.** Аликвотную часть природной воды отфильтровывали от механических примесей (по мере необходимости), помещали в коническую колбу, добавляли 1 мл конц.  $HNO_3$  и 0,5 г  $(NH_4)_2S_2O_8$  для разрушения органической матрицы. Раствор нагревали до кипения и оставляли на 1 ч. После охлаждения пробу переносили в коническую колбу, растворами  $NH_3$  и  $CH_3COOH$  создавали оптимальные pH извлечения для каждого элемента и добавляли 0,3 г сорбента 5. Сорбцию проводили при постоянном перемешивании в течение 40 мин. Затем сорбент отфильтровывали на фильтр средней пористости, количественно переносили в стакан, промывали дистиллированной водой, вводили 10%-ю HCl и встряхивали 30 мин. Элюат отделяли от сорбента и переносили в мерную колбу емкостью 25 мл. В полученном растворе фотометрически определяли концентрацию меди и свинца и атомно-абсорбционным методом концентрацию железа. Результаты приведены в табл. 6.

**Сорбционно-фотометрическое определение свинца в почвах.** Отбор проб почв проводили по правилу "конверта" в дерновом горизонте (до 0,2 м) и в

Т а б л и ц а 7

Валовое содержание свинца в пробах почв (масса пробы почвы 10 г,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Место отбора объекта анализа	Введено, мкг	Найдено, мкг	Найдено в 10 г почвы	$s_f$
Около ОАО “Электровыпрямитель”	0	80,9	80,9	0,08
	25	109,2	84,2	0,08
	50	132,1	82,1	0,06
ул. Васенко	0	125,5	125,5	0,09
	25	149,6	124,6	0,07
	50	174,9	124,9	0,05
пр. Ленина	0	54,5	54,5	0,08
	25	82,3	57,3	0,04
	50	107,5	57,5	0,07
п. Ялга	0	138,2	138,2	0,08
	25	164,7	139,7	0,08
	50	186,9	136,9	0,09

гумусовом (0,5–0,7 м) общей массой 1–1,5 кг в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-83 [12]. После высушивания пробы до воздушно-сухого состояния при 25°C, растирания, просеивания через сито и последовательного квартования отбирали лабораторные пробы массой 1–5 г. При определении валового содержания свинца разложение проводили смесью HCl и HNO<sub>3</sub>, медленно нагревали на плитке до влажных солей, фильтровали через фильтр синяя лента в мерную колбу и разбавляли до метки HCl. При высокой жесткости воды для маскирования избытка железа, алюминия и хрома добавляли 10 мл 1%-го раствора

Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 0,3 г сульфосалициловой кислоты и 1 мл 5%-го раствора тиомочевины для маскирования Cu<sup>2+</sup>. Аликвотную часть полученного раствора помещали в мерную колбу емкостью 25 мл, устанавливали pH 9, добавляли 0,1 г сорбента 7 и встряхивали 40 мин. Десорбцию проводили 10%-й HNO<sub>3</sub>. Концентрацию свинца определяли в виде комплекса с ПАР методом градуировочного графика. Результаты определения валового содержания свинца в пробах почв вокруг источников загрязнения представлены в табл. 7. Правильность полученных результатов подтверждена методом введено-найденно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «Состояние природных ресурсов и охрана окружающей среды Республики Мордовия в 2003 году». Саранск, 2004.
2. Вода и водные объекты. М., 1999.
3. ГОСТ 17.4.3.03-85. «Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ».
4. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия меди. М., 1990.
5. Швоева О.П., Дедкова В.П., Гитлиц А.Г., Саввин С.Б. // ЖАХ. 1997. **52**. С. 89.
6. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.Б. // ЖАХ. 1996. **51**. С. 997.
7. Швоева О.П., Саввин С.Б., Трутнева Л.М. // ЖАХ. 1990. **45**. С. 476.
8. Тихомирова Т.И., Кузнецов М.В., Фадеева В.И., Иванов В.М. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 816.
9. Кравченко М.С., Юрченко Л.Н., Аксенова М.С., Островская В.М. // ЖАХ. 1987. **42**. С. 263.
10. Островская В.М. // ЖАХ. 1977. **32**. С. 1820.
11. Запорожец О.А., Цюкало Л. Е. // ЖАХ. 2004. **59**. С. 434.

12. Чернова Р.К., Козлова Л.М., Спиридонова Е.М., Бурмистрова Л.В. // ЖАХ. 2006. **61**. С. 824.
13. Швоева О.П., Трутнева Л.М., Саввин С.Б. // ЖАХ. 1994. **49**. С. 574.
14. Набиванец В.И., Сухан В.В., Лысенко Е.Н., Трохименко О.М. // ЖАХ. 2001. **56**. С. 929.
15. Алюкаева А.Ф., Иванов В.М., Цыцарин А.Г. // ЖАХ. 2002. **57**. С. 1197.
16. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М., 1979.
17. Patrick Y., Chow T., Cantwell F.F. // Anal. Chem. 1988. **60**. P. 1569.
18. Sugawara K., Weetall H., Schucker G. // Anal. Chem. 1974. **46**. P. 489.
19. Moorhead E., Davis P. // Anal. Chem. 1974. **46**. P. 1879.
20. Howard M., Holcombe J. // Anal. Chem. 2000. **72**. P. 3927.
21. Fang Z., Zhu S., Xu S., Zhang S., Guo L., Sun L. // Anal. Chim. Acta. 1988. **21**. P. 489.
22. Sturgeon R.E., Berman S.S., Wilile S.N., Desaulniers J.A. // Anal. Chem. 1981. **53**. P. 2337.
23. McLoren J., Mykytiuk A., Willie S. // Anal. Chem. 1985. **57**. P. 2907.
24. Pyell U., Stork G. // Anal. Chem. 1992. **34**. P. 281.
25. Uibel R., Harris J. // Anal. Chem. 2002. **74**. P. 5112.
26. Xu S.K., Fang Z. // Chinese Chem. Leu. 1992. **3**. P. 912.
27. Fang Z. // Spectrochim. Acta Rev. 1991. **14**. P. 235.
28. El-Shahat M., Moawed E., Zaid M. // Anal. Bioanal. Chem. 2004. **378**. P. 470.
29. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.
30. Умланд Ф., Янсен А., Туриг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975.
31. Макурин Ю.Н., Юминов А.В., Березюк В.Г. // ЖПХ. 2001. **74**. С. 1753.
32. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. // ЖАХ. 2000. **55**. С. 26.

Поступила в редакцию 09.10.08

## SORPTION PRECONCENTRATION OF COPPER, LEAD AND IRON ON CARRIERS MODIFIED WITH 8-HYDROXYQUINOLINE AND ITS DERIVATIVES

V.M. Ivanov, E.V. Antonova, E.N. Uskova

(Division of Analytical Chemistry)

**Sorption of copper, lead and iron on several carriers (Silochrom C - 120, Anionexchanger AV-17, Enterogel, Polysorb) non-covalently bound with 8-hydroxyquinoline, 5,7-dibrom-8-hydroxyquinoline and 8-hydroxyquinolin-5-sulfoacid was investigated. Optimum conditions of sorption were found. The analysis is unaffected by  $10^3$ -fold excesses of K, Na, Ca and Mg. The proposed techniques were applied to samples of water and soil taken at the city of Saransk. Correctness of analysis was proved by method of spikes. Reproducibility of analysis is not more than 0.08 ( $n = 5$ ).**

**Key words:** *sorption, preconcentration, carrier, copper, lead, iron, 8-hydroxyquinoline.*

**Сведения об авторах:** *Иванов Вадим Михайлович* – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. химич. наук (mvonavi@mail.ru); *Антонова Екатерина Викторовна* – аспирант кафедры аналитической химии Мордовского университета им. Н.П. Огарева (aka22@yandex.ru); *Ускова Елена Николаевна* – ассистент кафедры аналитической химии Мордовского университета им. Н.П. Огарева.