

УДК 543.42.062

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu(II)
СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ СОПОЛИМЕРА МАЛЕИНОВОГО
АНГИДРИДА СО СТИРОЛОМ, МОДИФИЦИРОВАННОГО
О-АМИНОАРСЕНАТОМ****Р.А.АЛИЕВА, Г.Г.НАЗАРОВА, Ф.Н.БАХМАНОВА, Ф.М.ЧЫРАГОВ**
Бакинский Государственный университет
fidan_chem@rambler.ru

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом по отношению к меди (II) и определены основные количественные характеристики сорбции ионов металла. Предложен сорбент содержащий фрагменты о-аминоарсената для селективного извлечения меди (II) из растворов. Определены оптимальные условия сорбции. Степень извлечения меди (II) в оптимальных условиях превышает 93%.

Ключевые слова: сорбция, сорбент, медь, сорбционная емкость, морская вода

Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной задачей. Широко используемые физико-химические методы [1–3] не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы, а также низких концентраций определяемых элементов.

Одним из перспективных методов выделения и концентрирования при определении микроколичеств элементов является их сорбционное извлечение из растворов полимерными комплексообразующими сорбентами (ПКС). Способам иммобилизации аналитических реагентов на поверхности различных сорбентов и их аналитическому использованию посвящено несколько обзоров [4–7]. Избирательность аналитического действия ПКС определяется природой введенных в структуру сорбента функционально аналитических групп (ФАГ) [8]. Использование предварительного сорбционного концентрирования обеспечивает отделение определяемых компонентов и снижение их относительных пределов обнаружения. Существенно, что сорбционные методы концентрирования можно успешно сочетать с различными инструментальными методами количественного анализа.

Поэтому целенаправленный поиск и получение новых комплексообразующих сорбентов на основе природных или синтетических мате-

риалов и разработка на их основе методов концентрирования и выделения микроколичеств элементов является одной из актуальных проблем аналитической химии.

Цель данной работы – разработка нового метода концентрирования микроколичеств меди с использованием полимерного сорбента на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, последовательно модифицированного о-аминоарсенатом, с последующим определением меди в морской воде.

Экспериментальная часть

Растворы, реагенты, сорбент. Использовали реактивы квалификации х.ч. или ч.д.а. Раствор меди, готовили растворением точной навески $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной воде [9]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного раствора. Необходимые значения pH поддерживали растворами HCl , NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Ионную силу создавали рассчитанными количествами KCl .

В работе применен новый полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами о-аминоарсената. Сорбент синтезирован по методике [10]. Полученный сорбент высушен при $50\text{-}60^\circ\text{C}$.

Аппаратура. Кислотность раствора контролировали стеклянным электродом на иономере И-130. Концентрации растворов измеряли с помощью атомно-абсорбционного анализатора марки ААС-1N.

Результаты и их обсуждение

Изучена зависимость сорбционной емкости от кислотности раствора (рис.1). Сорбцию меди (II) выполняли из объема 25 мл раствора. При pH 5 степень сорбции проходит через максимум.

Известно [11], что при $\text{pH} < 4$ закрепленные функционально аналитические группы протонированны и не участвуют в комплексообразовании с катионами металлов, а в щелочной среде наблюдается гидролиз солей металла.

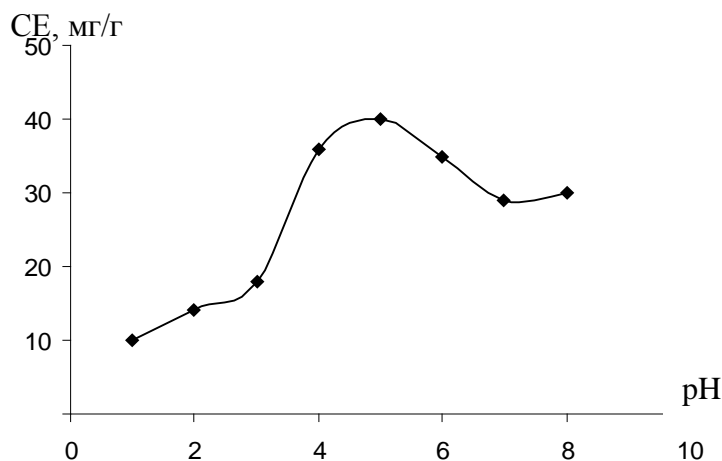


Рис.1. Влияние кислотности среды на процесс сорбции меди сорбентом фрагментами о-амино арсената: $m_{\text{сорб}}=50$ мг, $V_{\text{об}}=25$ мл, $\mu=0,2$ моль/л, $C=4 \cdot 10^{-2}$ моль/л.

Сорбцию ионов меди проводили в статических условиях из водных растворов. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) сорбента по 0,1 г, заливали их 10 мл (V) водного раствора сульфата меди, в котором предварительно растворяли CuSO_4 . Начальная концентрация (C_0) ионов меди во всех экспериментах составляла $1,56 \cdot 10^{-3}$ моль \cdot л $^{-1}$. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли текущую концентрацию.

Сорбционную емкость (A) сорбентов рассчитывали по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_p)}{m} \cdot V.$$

Степень извлечения определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_p}{C_0} \cdot 100\%.$$

Относительная погрешность измерений во всех опытах не превышала 10%. Чтобы определить оптимальные условия сорбции меди(II) с полученным сорбентом построена изотерма сорбции (рис.2).

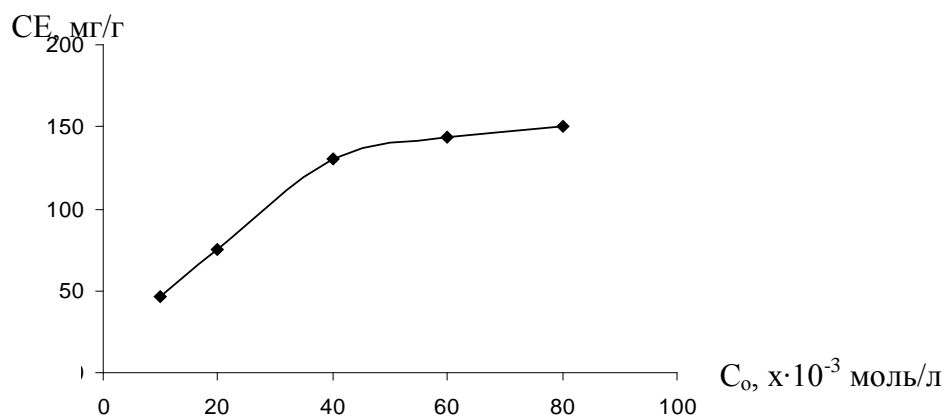


Рис 2. Изотерма сорбции меди (II) с полученным сорбентом: $m_{\text{сорб}}=50$ мг, $V=25$ мл, $\text{pH}=5$.

При $\text{pH}=5$ сорбционная емкость максимальна. С увеличением концентрации меди в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной $6 \cdot 10^{-3}$ моль/л становится максимально ($\text{pH}=5$, $C_{\text{Cu}^{2+}}=6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $v_{\text{об.}}=20$ мл, $m_{\text{сорб.}}=0,05$ г, $ce=144$ мг/г).

Влияние ионной силы. Известно [12], что ионная сила раствора существенно влияет на гибкость твердофазной матрицы и состояние функциональных групп аналитического реагента. Поэтому исследована зависимость аналитического сигнала от концентрации раствора KCl в

диапазоне 0,1-1,2 М. Отмечено отрицательное влияние увеличения ионной силы раствора на свойства сорбента, что объясняется экранированием координационно-активных групп ионами электролита [12]. Все дальнейшие опыты проводили в растворах с ионной силой 0,2 М (KCl).

Также была исследована зависимость сорбции от времени. Полная сорбция меди(II) происходит после 1-го часа, при статических условиях.

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот (HClO₄, H₂SO₄, HNO₃, HCl) с одинаковыми концентрациями на десорбцию меди (II) из сорбента. Эксперимент показал, что максимальная десорбция меди (II) происходит в перхлоратной кислоте (табл. 1).

Таблица 1

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (%) меди(II), (n=3)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %
HCl	0,5	69
	1,0	73
	2,0	78
HClO ₄	0,5	79
	1,0	86
	2,0	93
HNO ₃	0,5	47
	1,0	55
	2,0	63
H ₂ SO ₄	0,5	73
	1,0	80
	2,0	86

Разработанная методика опробована при определении меди в морской воде.

Определение меди в морской воде. 1000 мл анализируемого раствора переводят в колбу, добавлением HNO₃ (конц.) устанавливают рН 5, вносят 100 мг сорбента и оставляют на 1 час. Через час к отделенному сорбенту добавляя 10 мл 3М HClO₄ десорбируют поглощенную медь. Содержание меди рассчитывают по градуировочной зависимости. Правильность методики проверена методом добавок (табл. 2).

Таблица 2

Результат анализа морской воды (M_{сорб}=100 мг; P=0,95; n= 3).

Объем пробы, л	Концентрация иона, мг/л	
	введено	Найдено
1	-	1,68 ± 0,03
	5	5,82 ± 0,12
	10	10,09 ± 0,23

Таким образом, предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование меди данным сорбентом, позволяет количественно выделять медь из большого объема пробы со сложным фоновым составом и обеспечивает надежное правильное определение ее концентрации с достигаемой точностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Богачева Л.В., Сорокина Н.М., Ковалев И.А., Цизин Г.И. Проточное сорбционно-атомно-флуоресцентное определение меди и кобальта в водах // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997, т. 38 с. 252-256.
2. Швоева О.П., Дедкова В.П., Савин С.Б. Сорбционно спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе. // ЖАХ., 2010, т. 65, с. 716-720.
3. Mohammad Ali Taher. Determination of trace copper in biological and environmental samples by third derivative spectrophotometry after pre-concentration with the ion pair of nitroso-R and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride on microcrystalline naphthalene // *Analyt. Chim. Acta.* 2000, V. 408, p. 153.
4. 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. 203-217.
5. Татаева С.Д., Бюрнеева У.Г., Зейналов Р.З., Гамзаев Р.Г. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием модифицированных азосоединениями анионитов // *Журн. анал. Химии,* 2011, т. 66, №4, с. 373-377.
6. Земскова Л.А., Войт А.В., Шевелева И.В., Миронова Л.Н. Сорбционные свойства хитозан-углеродных волокнистых материалов // *Журн. Физ. Химии,* 2007, т. 81, №10, с. 1856-1859.
7. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И., Трофимчук А.К., Бойченко И.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-триадиазол-2-тиол)- N'-пропилмочевинными группами // *Журн. анал. Химии,* 2009, т. 64, №4, с. 360-364.
8. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // *Успехи химии.* 2005. т. 74, №1, с. 41-66.
9. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
10. Алиева Р.А., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Изучение сорбции Zn(II) химически модифицированным синтетическим сорбентом // *Вестник Бакинского Университета, Серия Естественные науки,* 2007, № 2, с. 28-34.
11. Первова И.Г., Липунова Г.Н., Мельник Т.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И. Синтез и сорбционные свойства "наполненных" волокнистых сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаповыми группировками // *ЖПХ.* 2003, т. 76, вып. 7, 1088-1091.
12. Мельник Т.А. Концентрирование и определение токсичных металлов иммобилизованными на твердофазных носителях гетарилформазаповыми. Дисс. канд. хим. наук. Воронеж: УГЛУТУ, 2005, 190 с

**O-AMİNOARSENATLA MODİFİKASIYA OLUNMUŞ MALEİN
ANHİDRİDİ-STİROL SOPOLİMERİ ƏSASLI SORBENTLƏ
Cu(II)-IN SORBSİON-FOTOMETRİK TƏYİNİ**

R.Ə.ƏLİYEV, G.Q.NƏZƏROVA, F.N.BƏHMƏNOVA, F.M.ÇİRAQOV

XÜLASƏ

Modifikasiya olunmuş malein anhidridi- stirol sopolimeri əsaslı sorbentin mis(II) qarşı sorbsion və kompleksmələgətirici xassələri öyrənilmiş və metal ionlarının sorbsiyasının əsas miqdarı xarakteristikaları təyin edilmişdir. Misin məhlullardan selektiv ayrılması üçün tərkibində o-amino arsenat fraqmentləri saxlayan sorbent təklif olunur. Sorbsiyanın optimal şəraiti müəyyən edilib. Misin optimal şəraitdə ayrılma dərəcəsi 93%-dən yuxarıdır.

Açar sözləri: sorbsiya, sorbent, mis, sorbsiya tutumu, dəniz suyu

**SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF CU (II) BY A MALEINE
ANHYDRIDE STIROL POLYMER BASED SORBENT MODIFIED BY O-
AMINOARSENATE**

R.A.ALIYEVA, G.G.NAZAROVA, F.N.BAHMANOVA, F.M.CHYRAGOV

SUMMARY

The sorption and complex formation properties of modified maleine anhydride sterol polymer based sorbent against Copper (II) was analyzed and the main quantitative characteristics of metal ions' sorption was determined. For selective separation of copper from solutions, the o-amino arsenate contained sorbents are used. The optimal condition of sorption is determined. In optimal conditions, the separation degree of copper is more than 93 %.

Key words: sorption, sorbent, cuprum, sorption capacity, sea water

Поступила в редакцию: 10.01.2014 г.

Подписано к печати: 12.05.2014 г.