

СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Cu(II) и Ni(II) КРЕМНЕЗЕМАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫМИ НИТРОЗОНАФТОЛОВ

Сорокина А.Н.

научный руководитель канд. хим. наук Дидух С. Л.

Сибирский федеральный университет

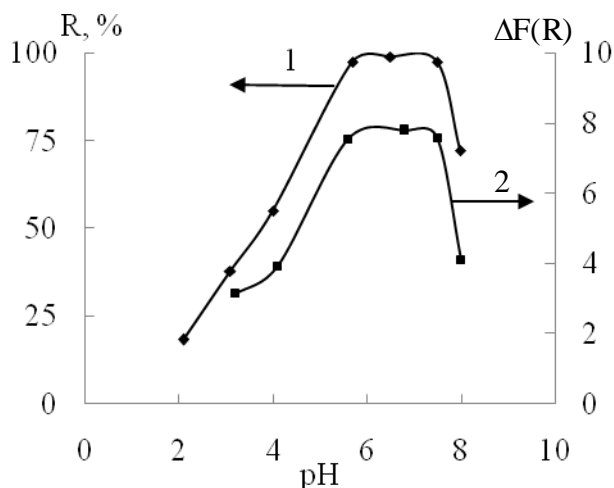
Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы, а также низких концентраций определяемых элементов. Использование предварительного сорбционного концентрирования обеспечивает отделение определяемых компонентов и снижение их относительных пределов обнаружения.

Для определения элементов в объектах различного состава широко используется фотометрический метод, характеризующийся высокой чувствительностью и селективностью, простотой выполнения определения и не требующий дорогостоящего оборудования. Развитием фотометрического метода является сорбционно-фотометрический метод, включающий сорбционное концентрирование элементов и их последующее фотометрическое определение непосредственно в фазе сорбента. Реализация данного подхода возможна при условии образования на поверхности сорбента окрашенных соединений выделяемого элемента с функциональными группами сорбентов. Селективность сорбционно-фотометрических методик в этом случае будет определяться селективностью органических реагентов закрепленных на поверхности сорбентов. В качестве модификатора наибольший интерес составляют водорастворимые органические реагенты, к которым в частности относятся сульфопроизводные. Одним из наиболее распространенных и доступных реагентов являются нитрозо-нафтолы, способные образовывать устойчивые комплексы с рядом металлов в растворе.

В нашей работе для сорбционного концентрирования и последующего сорбционно-фотометрического определения меди(II) и никеля(II) использованы сорбенты на основе кремнезема марки Силохром С-120 (удельная поверхность ~ 120 м²/г, средний размер пор ~ 50 нм, фракция 0,1-0,2 мм), последовательно модифицированного ПГМГ и сульфопроизводными нитрозо-нафтолов: 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (НРС) и 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (ННС).

Максимальная степень извлечения НРС (~99%) кремнеземом, предварительно обработанным ПГМГ (SiO₂-ПГМГ) достигается из растворов в диапазоне pH 3-9, а ННС в диапазоне pH 3-5. Время сорбционного равновесия не превышает 5 минут. В процессе сорбции НРС сорбент окрашивается в желто-зеленый цвет, а при сорбции ННС – в желтый цвет. Максимумы спектров диффузного отражения (СДО) адсорбированных реагентов расположены при 420 нм (НРС) и 430 нм (ННС). Максимальная интенсивность окраски SiO₂-ПГМГ-НРС сохраняется в диапазоне pH 3-8, а SiO₂-ПГМГ-ННС – в диапазоне pH 4-6. Сорбционная емкость по НРС и ННС составляет 18 мкмоль/г и 53 мкмоль/г соответственно. Такое различие в сорбционной емкости, при практически одинаковой площади молекул, связано с количеством сульфогрупп реагентов и расположением реагентов на поверхности: НРС располагается параллельно, а ННС перпендикулярно поверхности сорбента.

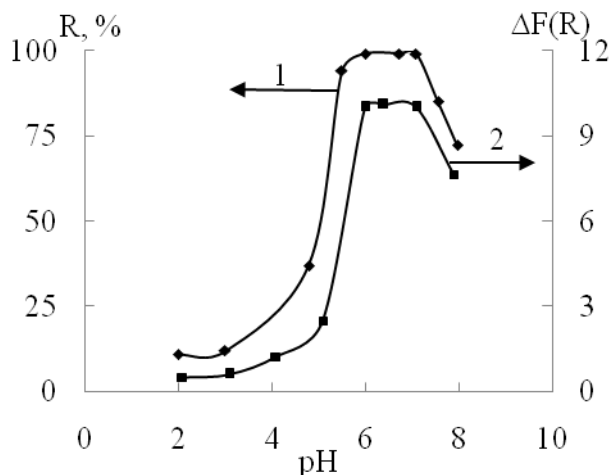
SiO_2 -ПГМГ-ННС количественно (степень извлечения $\geq 99\%$) извлекает Ni(II) в диапазоне pH 5,5-7,5 (рис. 1, кривая 1). В процессе сорбции никеля(II) сорбент окрашивается в оранжевый цвет, что свидетельствует об образовании комплексного соединения никеля(II) с ННС, закрепленной на поверхности. СДО поверхностного комплекса никеля(II) представляет собой широкую полосу с максимумом при 470 нм, соответствующим адсорбированной ННС, и плечом при 510 нм, соответствующим поверхностному комплексу никеля(II) с ННС. Диапазон pH максимальной интенсивности окраски сорбента (рис. 1, кривая 2) совпадает с диапазоном pH количественного извлечения никеля(II) данным сорбентом.



$$C_{\text{ННС}} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/0,1 г, } t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин, } \lambda = 510 \text{ нм}$$

Рисунок 1 - Зависимости степени извлечения (1) и интенсивности спектров диффузного отражения комплекса Ni(II) (2) на SiO_2 -ПГМГ-ННС от pH

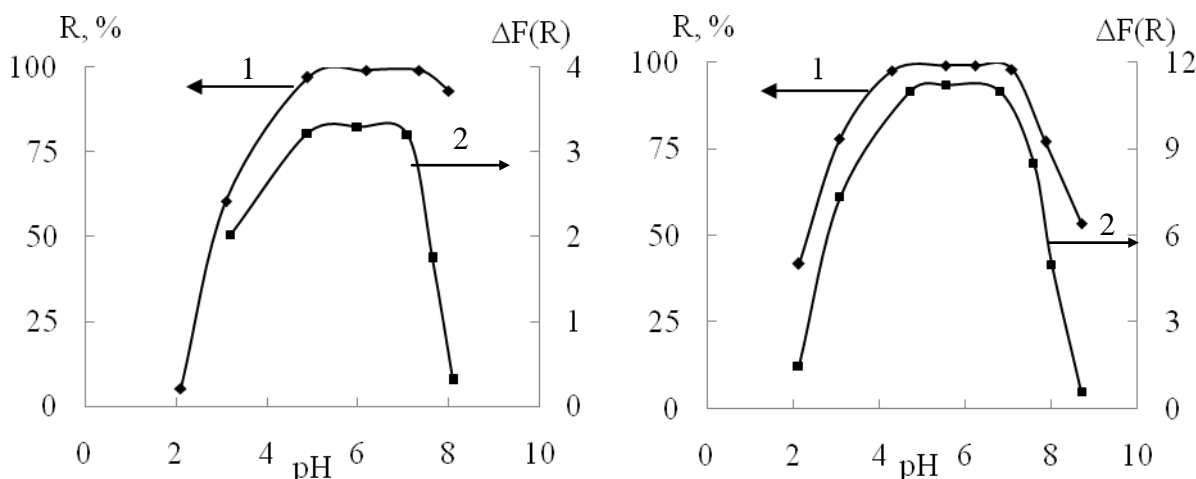
Максимальная степень извлечения Ni(II) из раствора сорбентом SiO_2 -ПГМГ-ННС достигает 99% в диапазоне pH 6-7 (рис. 2, кривая 1). В процессе сорбции никеля сорбент окрашивается в желто-коричневый цвет. Интенсивность окраски комплекса Ni-ННС на поверхности постоянна в диапазоне pH 6-7 (рис. 2, кривая 2), что совпадает с диапазоном максимального извлечения металла из раствора данным сорбентом. В спектрах диффузного отражения поверхностных комплексов никеля присутствует полоса с максимумом при 440 нм, принадлежащая адсорбированной ННС, и плечо при 490 нм, соответствующее поверхностному комплексу никеля(II) с ННС.



$$C_{\text{НРС}}=2,6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/0,1 г, } t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин, } \lambda=500\text{нм}$$

Рисунок 2 - Зависимости степени извлечения (1) и интенсивности СДО комплекса Ni(II) (2) на SiO₂-ПГМГ-НРС от pH

Зависимость степени извлечения Cu(II) от pH растворов сорбентами SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС представлена на рисунках 3 и 4, кривые 1. Максимальная степень извлечения ($R \geq 99\%$) меди достигается в диапазоне pH 5,5-7,5 для сорбентов с поверхностными группами ННС и 4,0-7,0 для сорбентов с НРС.



$$C_{\text{ННС}}=1,4 \cdot 10^{-7} \text{ моль/0,1 г, } t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин, } \lambda=490\text{нм}$$

Рисунок 3 - Зависимости степени извлечения (1) и интенсивности СДО комплекса Cu(II) (2) на SiO₂-ПГМГ-ННС от pH

$$C_{\text{НРС}}=4,0 \cdot 10^{-7} \text{ моль/0,1 г, } t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин, } \lambda=480\text{нм}$$

Рисунок 4 - Зависимости степени извлечения (1) и интенсивности СДО комплекса Cu(II) (2) на SiO₂-ПГМГ-НРС от pH

При концентрировании меди на SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС, поверхности сорбентов окрашиваются в оранжевый и коричневый цвета, соответственно. Максимальная интенсивность окраски комплексов на поверхности наблюдается при pH 5,0-7,0 для обоих случаев (рисунок 3, 4, кривые 2). Спектры диффузного отражения комплексов меди(II) с ННС и НРС представляют собой широкие полосы. В СДО комплекса меди(II) с ННС наблюдаются максимум при 450 нм, принадлежащий ННС, и плечо при 500 нм, принадлежащее комплексу меди(II) с реагентом. У поверхностного комплекса меди(II) с НРС в СДО имеется максимум при 420 нм, соответствующий НРС и плечо при 490 нм – соответствующее комплексу меди с НРС.

Образование интенсивно окрашенных комплексов металлов на поверхности кремнезёмов, последовательно модифицированного ПГМГ и сульфопроизводными нитрозо-нафтолов, использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения меди(II) и никеля(II) в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения. Пределы обнаружения металлов, рассчитанные по 3S-критерию, диапазоны линейности градуировочных графиков и относительные стандартные отклонения приведены в таблице.

Таблица - Метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методик определения Cu(II) и Ni(II)

Металл	Сорбент	ДОС*, мкг/0.1г	Предел обнаружения, мкг/0.1г	S _r
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НПС	0,1 - 2,5	0,10	0,03
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1 - 2,5	0,09	0,05
Ni(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НПС	0,1 - 5,0	0,08	0,07
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	0,1 - 5,0	0,03	0,06

*ДОС – диапазон определяемых содержаний

Сорбционно-фотометрическому определению меди и никеля не мешают 10^2 - 10^4 – кратные избытки Mg(II), Ca(II), Sr(II), Zn(II), Al(III), Ga(III), In(III), Pt(II). Методики использованы при определении меди и никеля в питьевых и техногенных водах.