

УДК 546.56:543.42.062

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ В ПРИРОДНЫХ И ПИТЬЕВЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ СОРБЕНТОМ НА ОСНОВЕ N-2-СУЛЬФОЭТИЛХИТОЗАНА¹

© Ю. С. Петрова², Л. К. Неудачина², А. В. Пестов³, Д. А. Яременко²*Статья поступила 29 мая 2014 г.*

Исследовано извлечение ионов металлов сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана со степенью замещения атомов водорода аминогруппы 0,5 (СЭХ 0,5) в динамических условиях. Показано, что из аммиачно-ацетатного буферного раствора, содержащего ряд ионов переходных и щелочноземельных металлов, СЭХ 0,5 селективно извлекаются ионы меди (II) и серебра (I). Установлено, что данные ионы металлов количественно десорбируются с поверхности СЭХ 0,5 раствором азотной кислоты (0,1 моль/дм³). Предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием СЭХ 0,5 в динамических условиях, отличающаяся высокой селективностью и позволяющая определять медь (II) в диапазоне концентраций 0,001 – 0,1 мг/дм³.

Ключевые слова: сорбционное концентрирование; определение; атомно-абсорбционная спектрометрия; модифицированный хитозан; медь; серебро.

Медь является жизненно важным элементом, который входит в состав многих витаминов, гормонов, фермен-

тов, дыхательных пигментов, участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании и т.д. Этот эле-

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке молодых ученых УрФУ в рамках реализации программы развития УрФУ.

² Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина, г. Екатеринбург, Россия; e-mail: petrova.yu.s@mail.ru

³ Институт органического синтеза им. И. Я. Постовского УрО РАН, г. Екатеринбург, Россия.

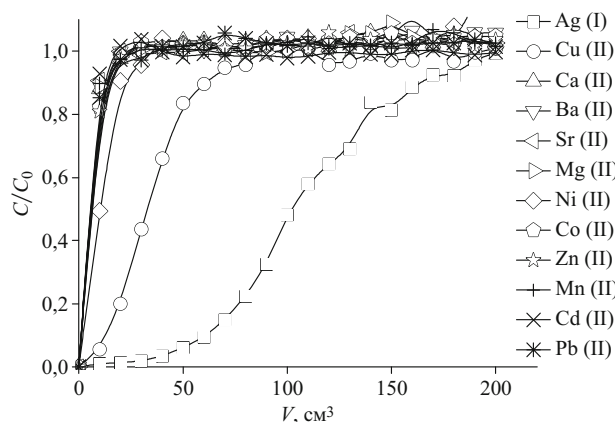


Рис. 1. Динамические выходные кривые сорбции ионов металлов СЭХ 0,5

мент имеет большое значение для поддержания нормальной структуры костей, хрящей, сухожилий и стенок кровеносных сосудов и повышает устойчивость организма к некоторым инфекциям. Считается, что суточная норма поступления меди в организм человека составляет 2 – 3 мг. Дефицит меди в организме может развиваться при недостаточном поступлении этого элемента (1 мг/сутки и менее), а порог токсичности для человека равен 200 мг/сутки [1, 2]. Присутствие меди в природных, сточных, водопроводных водах регламентируется уровнем ПДК.

Согласно стандарту [3] для определения меди в воде в диапазоне концентраций 5 – 100 мкг/дм³ предлагается метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием графитовой печи. Атомно-абсорбционному определению меди в пламени «ацетилен – воздух» в интервале концентраций 50 – 500 мкг/дм³ предшествует реакция хелатообразования с пирролидиндитиокарбаминовой кислотой с последующей экстракцией хлороформом. Первый способ отличается относительно высокой стоимостью; во втором случае необходимо использование органического растворителя. По этой причине и приобретают актуальность различные гибридные сорбционно-инструментальные методы, позволяющие определять микро содержания меди.

Среди различных материалов для концентрирования ионов металлов отдельно стоит выделить сорбенты на основе матриц природного происхождения. Такие материалы выгодно отличаются от синтетических биосовместимостью, нетоксичностью и доступностью. Особое место среди природных органических сорбентов занимают сорбенты на основе хитозана. Данный материал обладает высокой гидрофильностью, а также широкими возможностями для модифицирования за счет высокой реакционной способности и наличия большого количества amino- и гидроксильных групп в своем составе.

Известно, что немодифицированный хитозан обладает сорбционными свойствами по отношению

к широкому кругу ионов тяжелых металлов. Значительным образом изменить избирательные свойства данного материала позволяет его химическое модифицирование комплексообразующими группами в соответствии с принципом достижения высокой селективности. Данный принцип заключается в минимальном удовлетворении геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно более полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов [4]. Таким образом, селективность сорбции ионов металлов может быть увеличена путем ослабления устойчивости комплексных соединений, образуемых в фазе сорбента.

Целью настоящего исследования является разработка методики селективного сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах с использованием сорбента на основе хитозана, модифицированного сульфэтильными группами. Данный вид модифицирования создает возможности для образования шестичленного хелатного цикла с участием amino-, сульфогрупп и иона металла, а также ослабляет основность атома азота amino-группы, что должно приводить к дифференцированию свойств хитозана по отношению к ионам металлов.

Объект исследования представляет собой сшитый глутаровым альдегидом хитозан со степенью сульфэтирования 0,5 (СЭХ 0,5). Синтез и идентификация СЭХ 0,5 описаны в работе [5].

Сорбцию ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II), цинка (II), марганца (II), кадмия (II), серебра (I), магния (II), кальция (II), стронция (II), бария (II) и свинца (II) СЭХ 0,5 исследовали в динамических условиях при совместном присутствии ионов металлов в аммиачно-ацетатном буферном растворе (pH 6,0 – 6,5) с использованием сорбента с диаметром зерна <0,071 мм. Раствор, содержащий ионы металлов и имеющий определенную кислотность, с постоянной скоростью пропускали через концентрирующий патрон ДИАПАК, содержащий 100 мг сорбента. На выходе из патрона отбирали раствор порциями по 10,0 см³ и определяли в них содержание металлов методами атомно-абсорбционной (спектрометр Solaar M6 «Thermo Electron») и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (iCAP 6500 Duo «Thermo Electron»). По результатам эксперимента строили динамические выходные кривые.

Результаты исследования сорбции ионов металлов при совместном присутствии ($C_{Me(II)исх} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) в аммиачно-ацетатном буферном растворе (pH = 6,5) СЭХ 0,5 приведены на рис. 1 ($g_{сорб} = 0,1000$ г, скорость пропускания раствора — 1 см³/мин). Полученные данные указывают на то, что в динамических условиях исследуемым сорбентом селективно извлекаются ионы меди (II) и серебра (I). Рассчитанные по выходным динамическим кривым значения динамической обменной емкости (ДОЕ) СЭХ 0,5 по ионам серебра и меди составили 90 и

31 мкмоль/г соответственно. Сорбция остальных ионов металлов СЭХ 0,5 является незначительной.

Сорбированные металлы элюировали пропусканьем через патрон раствора азотной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³. Выходящий из патрона элюат собирали порциями по 10,0 см³. Концентрацию ионов металлов в элюате определяли методами атомной спектроскопии. Полученные для исследуемого сорбента данные приведены в табл. 1.

Полученные данные указывают на то, что ионы меди (II) и серебра (I) полностью десорбируются с поверхности СЭХ 0,5 раствором азотной кислоты (0,1 моль/дм³). При этом для полной десорбции ионов меди (II) в рассматриваемых условиях достаточно 10,0 см³, для десорбции серебра (I) — 30,0 см³ раствора регенеранта. Большая часть серебра (I) десорбируется уже первыми порциями раствора азотной кислоты.

Таким образом, исследуемый сорбент является перспективным материалом для селективного извлечения ионов меди (II) и серебра (I). Очевидно, что в отсутствие ионов серебра (I) в анализируемом растворе СЭХ 0,5 может быть использован для селективного извлечения меди (II) из аммиачно-ацетатного буферного раствора. Поскольку оксиды и большинство солей серебра нерастворимы в воде, в незагрязненных природных и питьевых водах серебро присутствует в очень незначительных количествах — от 0,3 до 10 мг/т [6]. Поэтому в дальнейшем исследуемый сорбент использовали для разработки методики определения ионов меди (II) в природных и питьевых водах.

При разработке методик динамического концентрирования ионов металлов важным фактором оказывается скорость пропускания анализируемого раствора, которая обеспечивает полноту извлечения аналита. В литературе [7] отмечается, что для сорбентов на основе сшитых полимеров она составляет в среднем 0,3 – 5 см³/мин. Слишком медленное пропускание раствора делает анализ менее экспрессным, а слишком высокая скорость пропускания может приводить к неполному извлечению аналита. Нами исследовано влияние скорости пропускания раствора меди (II) на полноту ее извлечения. Установлено, что при пропускании раствора нитрата меди (II) с концентрацией $1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ через патрон, содержащий 100 мг СЭХ 0,5, со скоростями 1, 2 и 5 см³/мин ДОО СЭХ 0,5 по ионам меди (II) составляет 31,4, 32,1 и 31,2 мкмоль/г соответственно. Таким образом, показано, что в случае исследуемого сорбента скорость пропускания раствора не оказывает существенного влияния на полноту извлечения меди (II). Тем не менее для разработки методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди нами выбрана скорость пропускания раствора, равная 1 – 2 см³/мин. Такие относительно низкие скорости пропускания

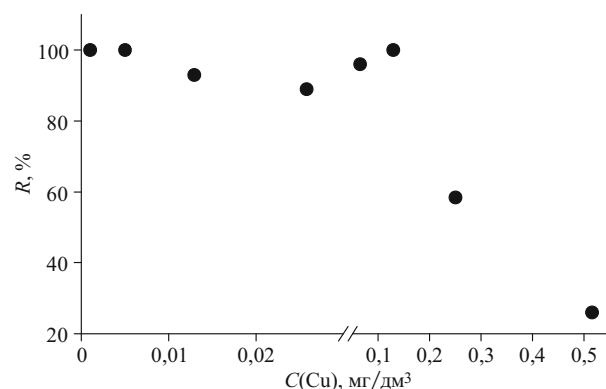


Рис. 2. Зависимость степени извлечения меди (II) СЭХ 0,5 от ее исходного содержания в растворе

рекомендованы в литературе [8] для анализа высокоминерализованных проб даже в том случае, когда солевой фон не оказывает влияния на скорость установления сорбционного равновесия.

Для исследования влияния концентрации меди (II) на степень ее извлечения раствор объемом 100,0 см³, содержащий различные количества меди (II), пропускали через патрон, в который предварительно помещали 100 мг СЭХ 0,5. Скорость пропускания раствора поддерживали на уровне 1 – 2 см³/мин. Проводили десорбцию меди (II) раствором азотной кислоты (0,1000 моль/дм³) и определяли ее концентрацию в элюате методом ААС с атомизацией в пламени. По полученным данным строили график зависимости степени извлечения меди (II) от ее концентрации в исходном растворе (аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6,0, $g_{\text{сорб}} = 0,1000$ г) (рис. 2). Степень извлечения иона рассчитывали как отношение масс меди в элюате и исходном растворе.

Таким образом, ионы меди в диапазоне концентраций 0,001 – 0,1 мг/дм³ ($1,57 \cdot 10^{-5}$ – $1,57 \cdot 10^{-3}$ ммоль/дм³) могут количественно извлекаться исследуемым сорбентом. Данный диапазон может быть расширен при использовании большей навески сорбента.

Необходимо отметить, что природные воды являются многокомпонентными системами, поэтому определение различных соединений в их составе представляет собой сложную аналитическую задачу. В речных

Таблица 1. Результаты регенерации СЭХ 0,5 раствором азотной кислоты в динамических условиях

Ион металла	Объем регенеранта, см ³	СЭХ 0,5	
		сорбировано, мг	десорбировано, мг
Ag (I)	10,0		0,903
	20,0		0,056
	30,0		0,007
	Итого	0,970	0,966
Cu (II)	10,0		0,153
	20,0		0,001
	30,0		0,0
	Итого	0,160	0,154

водах медь в основном связывается с органическими соединениями, которые могут мешать ее концентрированию. По содержанию и комплексообразующей способности среди органических лигандов выделяются фульвокислоты. Значения констант устойчивости данных соединений с ионами меди могут достигать $8,45 \cdot 10^7$ [9]. Таким образом, становится очевидной необходимость предварительного устранения мешающего влияния присутствующих в составе анализируемой пробы органических соединений.

В работе [8] описаны различные способы разрушения органических комплексов металлов: добавление персульфата аммония, кипячение проб с азотной и хлорной кислотами. Отмечается, что разрушение органических комплексов и перевод металлов в лабильные формы возможны всеми перечисленными способами. Нами для дальнейших исследований выбран такой способ пробоподготовки, как кипячение проб с азотной кислотой.

Из неорганических ионов отрицательное влияние на результаты концентрирования ионов меди может оказывать железо, присутствующее в питьевых и природных водах в относительно больших количествах. При высоком содержании железа (III) в анализируемом растворе даже в кислых средах возможно образо-

вание его гидроксида, на котором могут соосаждаться ионы других металлов. Мешающее влияние железа (III) можно устранить его маскированием или восстановлением до железа (II). Поскольку присутствие постороннего комплексообразователя может приводить к изменению сорбируемости различных ионов металлов, присутствующих в анализируемой пробе, второй способ предпочтительнее. Для восстановления железа (III) на стадии, предшествующей концентрированию ионов металлов из различных водных объектов, рекомендуется гидроксиламин [8, 10]. Именно этот восстановитель мы использовали при разработке методики определения меди в природных и питьевых водах.

На основании проведенных исследований и анализа литературных данных предложена следующая методика определения меди в природных и питьевых водах с предварительным концентрированием сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана.

К 200,0 см³ отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляли 3 см³ концентрированной азотной кислоты и несколько капель концентрированного раствора пероксида водорода. Пробу кипятили в течение 20 мин для разрушения комплексов ионов металлов с органическими примесями. Добавляли 10 см³ 10 %-ного раствора гидроксиламина солянокислого для предотвращения выпадения в осадок гидроксида железа (III). Доводили значение pH раствора аммиачно-ацетатным буфером до 6,0 с ионометрическим контролем. Затем полученный раствор пропускали со скоростью 1 – 2 см³/мин через концентрирующий патрон, содержащий 0,1000 г сшитого N-2-сульфоэтилхитозана, предварительно промытого деионизованной водой. Сорбированные ионы металлов элюировали пропусканием через патрон 10,0 см³ раствора азотной кислоты (0,1 моль/дм³) со скоростью 1 – 2 см³/мин. В полученных таким образом элюатах и исходных растворах проб определяли содержание ионов переходных и щелочноземельных металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией (ЭТА). С использованием этих данных определена степень извлечения рассматриваемых элементов (табл. 2).

Из данных табл. 2 видно, что медь количественно извлекается из питьевых и природных вод сшитым N-2-сульфоэтилхитозаном со степенью замещения 0.5. Остальные ионы металлов, содержащиеся в рассматриваемых объектах, извлекаются исследуемым сорбентом не более чем на 10 % (исключение составляет железо, степень извлечения — 15 %). Таким образом, использование СЭХ 0,5 для предварительного концентрирования ионов меди из природных и питьевых вод позволяет значительно упростить состав элюата по сравнению с исходной пробой, тем самым увеличив эффективность концентрирования аналита. Принимая во внимание относительно простой состав элюата, можно предположить возможность его анали-

Таблица 2. Результаты определения металлов в природных и питьевых водах методом ААС с ЭТА до и после концентрирования с помощью СЭХ 0,5

Металл	Найдено металла в пробе воды, мкг	Найдено металла в элюате, мкг	Степень извлечения металла, %
Водопроводная вода, г. Екатеринбург			
Cu	9,0 ± 0,2	8,7 ± 0,5	96,7
Ni	5,7 ± 0,8	0,22 ± 0,05	3,9
Co	1,14 ± 0,01	0,02 ± 0,01	1,8
Zn	63 ± 5	4,1 ± 0,1	6,5
Cd	1,27 ± 0,06	0,00	0,0
Pb	2,35 ± 0,01	0,21 ± 0,01	8,9
Mn	18 ± 1	0,26 ± 0,01	1,4
Fe	260 ± 4	11,3 ± 0,1	4,3
Mg	38400 ± 800	32 ± 1	0,1
Ca	17700 ± 1300	24 ± 1	0,1
Sr	17 ± 1	0,08 ± 0,02	0,5
Ba	2,3 ± 0,1	0,09 ± 0,01	3,9
Вода из р. Исеть, г. Екатеринбург			
Cu	2,5 ± 0,1	2,42 ± 0,04	96,8
Ni	2,0 ± 0,2	0,16 ± 0,01	8,0
Co	0,33 ± 0,08	0,02 ± 0,01	6,1
Zn	32 ± 4	3,0 ± 0,1	9,4
Cd	1,16 ± 0,06	0,00	0,0
Pb	2,50 ± 0,02	0,18 ± 0,01	7,2
Mn	85 ± 4	0,46 ± 0,02	0,5
Fe	25,4 ± 0,3	3,8 ± 0,1	15,0
Mg	60200 ± 1600	14,3 ± 0,2	0,02
Ca	2100 ± 100	24,1 ± 0,4	1,1
Sr	22,3 ± 0,1	0,18 ± 0,01	0,8
Ba	2,1 ± 0,2	0,07 ± 0,01	3,3

за методами менее селективными, чем методы атомной спектроскопии.

Правильность предложенного нами способа определения меди в природных и питьевых водах подтверждена методом «введено – найдено» (табл. 3).

В литературе описаны различные способы определения меди с предварительным концентрированием комплексообразующими сорбентами. Так, в работе [11] предложен сорбционно-спектрофотометрический метод с предварительным концентрированием на волокне, содержащем α -аминометиленфосфоновые группировки, позволяющий определять данный ион в концентрациях от 0,1 мкг/дм³. Описаны методики сорбционно-люминесцентного определения меди с использованием силикагелей, модифицированных различными функциональными группами [10, 12]. Пределы обнаружения данных методик составляют 0,08 [10] и 0,3 [12] мкг/0,1 г сорбента. Для группового определения ионов металлов (в том числе меди) предложены сорбционно-атомно-спектрометрические методики [13, 14].

Предлагаемая в настоящей работе методика по диапазону определяемых концентраций меди (0,001 – 0,1 мг/дм³/0,1 г сорбента) сопоставима с описанными в литературе. Ее преимуществом является использование высокоселективного сорбента, полученного на основе нетоксичного и доступного полимера. Кроме того, при извлечении ионов меди (II) сорбентом на основе N-2-сульфоэтилхитозана достигаются относительно высокие значения коэффициентов концентрирования: $1 \cdot 10^3$ и $5 \cdot 10^3$ для водопроводной и речной воды соответственно (расчет проведен относительно ионов магния, содержание которых в пробах максимально).

В работе [15] также предложена методика определения меди (II) сорбентом на основе хитозана. Для концентрирования использовали хитозан, электрохимически осажденный на поверхности углеродного волокна. Недостатком предлагаемого способа является длительность анализа (десорбция меди с поверхности сорбента занимает 1 ч). Для десорбции аналита с поверхности сорбента используют достаточно концентрированный раствор элюента (HNO₃ (1:2)). Сложно сделать вывод о селективности предложенного способа, однако в работе [15] отмечается, что одновременно с медью происходит концентрирование железа.

Предложенная в данной работе методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в природных и питьевых водах обладает оригинальностью и на основании результатов экспериментов, представленных в диссертационной работе, оформлена заявка на изобретение (Способ определения меди в природных и питьевых водах / Ю. С. Петрова, Л. К. Неудачина, А. В. Пестов. Заявка на изобретение № 2013113764 от 27.03.2013 г.).

Таким образом, в настоящей работе экспериментально показана возможность использования сорбента

Таблица 3. Результаты определения меди в водах г. Екатеринбурга методом ААС с атомизацией в пламени с предварительным концентрированием СЭХ 0,5

Введено меди, мкг/дм ³	Найдено меди в водопроводной воде г. Екатеринбурга, мкг/дм ³	Введено меди, мкг/дм ³	Найдено меди в воде р. Исеть, г. Екатеринбург, мкг/дм ³
0	43,3 ± 2,3	0	12,1 ± 0,2
30	74,5 ± 2,5	10	21,1 ± 0,7
60	101,1 ± 3,3	20	31,6 ± 0,1

на основе сульфэтилированного хитозана для селективного извлечения ионов меди (II) и серебра (I) из растворов сложного состава. Предложена методика селективного количественного извлечения меди из природных и питьевых вод с последующим определением данного элемента методами атомной спектроскопии. Данный способ определения меди выгодно отличается экспрессностью, селективностью, а также использованием для концентрирования меди сорбента на основе нетоксичного, биосовместимого и доступного полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека. — М.: Оникс 21 век: Мир, 2004. — 216 с.
2. Хухрянский В. Г. Химия биогенных элементов: учебное пособие. — Киев: Выща шк., 1990. — 207 с.
3. ГОСТ Р 54276–2010. Вода. Методы определения меди. — М.: Стандартинформ, 2012. — 16 с.
4. Котов А. В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов / Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 5. С. 937 – 951.
5. Пестов А. В., Петрова Ю. С., Бухарова А. В. и др. Синтез в геле и сорбционные свойства N-2-сульфоэтилхитозана / Журн. прикл. химии. 2013. Т. 86. № 2. С. 290 – 293.
6. Пятницкий И. В., Сухан В. В. Аналитическая химия серебра. — М.: Наука, 1975. — 264 с.
7. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. — М.: Наука, 1984. — 173 с.
8. Лосев В. Н., Мазняк Н. В., Буйко Е. В., Трофимчук А. К. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно-связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 1. С. 81 – 85.
9. Подчайнова В. Н., Симонова Л. Н. Медь. — М.: Наука, 1990. — 279 с.
10. Лосев В. Н., Аленникова Ю. В., Елсуфьев Е. В., Трофимчук А. К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение меди в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами / Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 5. С. 721 – 725.
11. Пат. 2013766 РФ. Способ определения микроконцентрации меди / Гончаров Б. В., Гончарова Н. А., Быцан Н. В., Буринский С. В.; заявитель и патентообладатель Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна — № 5037915/25; заявл. 16.04.1992; опубл. 30.05.1994.

12. **Лосев В. Н., Елсуфьев Е. В., Метелица С. И. и др.** Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N-пропилмочевинными группами / Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 4. С. 360 – 364.
13. **Лосев В. Н., Мазняк Н. В., Качин С. В. и др.** Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно-связанной плазмой) определение цветных и тяжелых металлов в природных водах с использованием хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 / Аналитика и контроль. 2003. Т. 7. № 3. С. 270 – 275.
14. **Лосев В. Н., Дидух С. Л., Буйко Е. В. и др.** Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфоокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах / Аналитика и контроль. 2009. Т. 13. № 1. С. 33 – 39.
15. **Земскова Л. А., Войт А. В., Емелина Т. Б., Куриленко Л. Н.** Применение волокнистого хитозан-углеродного сорбента для концентрирования меди (II) при анализе природных вод / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 10. С. 17 – 19.