Методы и объекты химического анализа, 2007, т. 2, № 1, С. 40–50.

Иммобилизованный на кремнеземе 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол в анализе сосуществующих форм меди в природных водах

О. А. Запорожец, Р. П. Линник, О. Б. Воловенко, Т. М. Радзиевская

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, ул. Владимирская, 64, 01033 Киев, Украина; e-mail: linnik_ros@univ.kiev.ua

Поступила: 19 апреля 2007 / Принята к опубликованию: 26 мая 2007

Исследованы сорбция 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола (АТАН) на поверхности силикагеля, а также химико-аналитические свойства полученного твердофазного реагента. Предложена методика сорбционно-спектрофотометрического определения Cu(II) в природных водах. Предел обнаружения меди составляет 2,0 мкг/л. На модельных растворах с ЭДТА и гуминовыми кислотами изучена активность различных форм меди в реакции с иммобилизованным АТАН. С этой целью сопоставлены результаты определения концентрации Cu(II), полученные с помощью предложенной методики, хемилюминесцентного и инверсионно-вольтамперометрического методов, а также расчетные данные о соотношении различных форм меди в модельных растворах. Установлено, что наиболее активными в гетерофазной реакции являются аква- и моногидроксокомплексы Cu(II).

O.A. Zaporozhets, R.P. Linnik, O.B. Volovenko, T.M. Radzievska. 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol immobilized on silica surface in copper speciation analysis in natural water *– The sorption of 1-(4-adamantyl-2-thiasolylazo)-2-naphthol (ATAN) onto silica gel surface and analytical properties of obtained solid phase reagent are investigated. The sorption-spectrophotometric technique for the determination of Cu(II) in natural waters is proposed. The limit of detection of copper is 2.0 μg/L. The activity of various copper forms in reaction with immobilized ATAN is investigated on model solutions with EDTA and humic acids. For this purpose the results of Cu(II) determination obtained by proposed technique, chemiluminescent and stripping voltammetry methods as well calculating data about ratio of different copper species in model solutions are compared. It is established, that aqua- and monohydroxocomplexes of Cu(II) are most active forms in heterophase reaction.*

Ключевые слова: *сосуществующие формы металлов · "свободные" ионы · твердофазный реагент · сорбция · медь*
Keywords: *metal species · "free" ions · solid-phase reagent · sorption · copper*

Определение сосуществующих форм металлов в природных водах – достаточно сложная задача, успешное решение которой возможно благодаря применению комбинированных методов, сочетающих их разделение на отдельные фракции с последующим детектированием высокочувствительными методами [1–3]. Этот подход является наиболее рациональным для исследования состояния металлов в таких сложных по химическому составу объектах, как природные воды. Однако не всегда возникает необходимость в детальном исследовании распределения металлов среди всех сосуществующих форм. Так, при проведении экологического мониторинга с целью оценки качества воды важно иметь данные относительно концентрации наиболее токсичных форм металлов. Для большинства металлов, в частности Fe, Co, Cu, Zn, Ni, Pb, Cd, V и др., таковой являются "свободные" ионы (аквакомплексы). При определении микроколичеств металлов в последнее время широко используются методы атомно-эмиссионой и масс-спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой, а также атомно-абсорбционной спектроскопии с электротермической атомизацией [2–6]. Они характеризуются достаточно высокой чувствительностью, однако не пригодны для определения отдельных форм металлов без предварительного их фракционирования. Последнее, как правило, приводит к нарушению равновесия в системе, что является причиной получения недостоверных данных о состоянии

© О. А. Запорожец, Р. П. Линник, О.Б. Воловенко, Т. М. Радзиевская

металлов в исследуемом объекте. Кроме того, высокая стоимость оборудования, затраты на его эксплуатацию и обслуживание существенно увеличивают себестоимость анализа и делают экономически неоправданным использование указанных методов для массового контроля сосуществующих форм металлов в природных водах. Поэтому внедрение в практику экомониторинга более простых в использовании, экспрессных, недорогих, но, в то же время, высокочувствительных и избирательных методик определения наиболее токсичных форм металлов может обеспечить качественно более высокий его уровень. Указанным критериям в значительной степени соответствуют сорбционно-спектроскопические методы с использованием комплексообразующих органических реагентов, иммобилизованных на кремнеземах [7, 8]. Главным преимуществом гетерофазных реакций, кроме чувствительности (за счет высоких коэффициентов концентрирования), экспрессности и экобезопасности, является возможность проведения анализа в отсутствие избытка реагента в растворе, что обеспечивает минимальное его влияние на равновесие между сосуществующими формами элементов в природной воде. Кроме того, такие методики просты в исполнении, не требуют привлечения высококвалифицированного персонала, что делает их привлекательными для широкого использования потребителями с целью оценки качества питьевой воды.

В настоящее время существует целый ряд методик сорбционно-спектроскопического определения микроэлементов с применением модифицированных кремнеземов [8–11]. На данном этапе основное внимание исследователей сосредоточено в большей степени на усовершенствовании способов иммобилизации аналитических реагентов, разработке теоретических основ и практических рекомендаций по созданию сорбентов с заданными свойствами и выбору наиболее эффективных систем для решения конкретных аналитических задач. Недостаточно внимания, на наш взгляд, уделяется изучению возможности применения полученных сорбентов для определения различных форм элементов в объектах окружающей среды. Практически не исследованным остается вопрос, какие именно формы металлов извлекаются такими сорбентами. Эффективное использование модифицированных кремнеземов для экологического мониторинга невозможно без решения этой проблемы.

Целью данной работы было получение твердофазного реагента на основе адсорбированного на поверхности силикагеля 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтола (АТАН) и обоснование возможности его применения для определения сосуществующих форм меди в природных водах.

Материалы и методы исследования

АТАН синтезировали и очищали по методике [12]. Исходные ацетоновый (1,0 ммоль/л) и гексановый (0,58 ммоль/л) растворы готовили растворением точных навесок препарата. 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) (Reanal, Венгрия) использовали без дополнительной очистки. Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствор ПАР готовили растворением точной навески в бидистиллированной воде. Органические растворители (гексан и ацетон) квалификации х.ч., а также силикагель SG-60 (Merck, Германия; $S_{уд}$=490 м^2/г, $d_{пор}$=6 нм, $pH_{суспензии}$=7,5) использовали без дополнительной очистки. Растворы Fe(III), Co(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) и Cd(II) с концентрацией 1,0 мг/мл готовили растворением навесок соответствующих солей квалификации х.ч. в 0,1 моль/л HNO_3 с последующей стандартизацией известными методами [13]. Исходный 1,0 моль/л раствор KNO_3 готовили растворением в бидистиллированной воде точной навески препарата квалификации х.ч. Для приготовления 347,0 мкг/мл раствора гуминовых кислот (ГК) использовали препарат производства Олайнского завода химических реактивов (Латвия). Раствор этилендиаминтетраацетата натрия (ЭДТА) с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л готовили растворением в бидистиллированной воде точной навески препарата фирмы “Riedel-de-Haën” квалификации ос.ч.

Спектрофотометрические измерения выполняли при помощи спектрофотометров СФ-46 (ЛОМО, Россия), SPECORD M40 UV VIS (Германия) и фотоэлектроколориметра КФК-3 (Россия). Для отделения сорбента от раствора использовали настольную центрифугу.

Сорбцию АТАН немодифицированным и ионов металлов модифицированным кремнеземом изучали в статических условиях. Для этого раствор определенной концентрации реагента или соединения металла объемом 5–50 мл помещали в стакан соответствующей емкости (50–100 мл) и перемешивали на магнитной мешалке в течение 0,5–30 минут с 0,020–0,150 г сорбента. Суспензию центрифугировали, декантировали раствор и регистрировали светопоглощение сорбента в тонком слое (l=0,1 см). В фильтрате определяли остаточную или равновесную концентрацию сорбата: АТАН по собственному поглощению (λ_{max} = 490 нм, l = 1,0 см), а Cu, Co, Cd, Ni и Zn – спектрофотометрически с ПАР при pH 9,18 и l = 1,0 см [14].

Степень извлечения (*Г*, %) и емкость сорбента по изучаемому компоненту (*а*, моль/г) расчитывали по формулам:

$$Г = \frac{(C - [C])}{C} \cdot 100 ,$$

$$a = \frac{(C - [C]) \cdot V}{m} ,$$

где *С* и [*С*] – соответственно начальная и остаточная (равновесная) концентрация адсорбата, моль/л; остаточная (для *Г* %) или равновесная (для *а*) концентрация аналита, моль/л; *V* – объем раствора, л; *m* – масса сорбента, г.

Зависимость десорбции АТАН с поверхности модифицированного сорбента от кислотности среды и концентрации фонового электролита изучали в статических условиях. Навеску модифицированного сорбента массой 0,020±0,001 г помещали в стакан емкостью 50 мл, заливали водным раствором с определенным значением pH (контролировали pH-метром) при постоянной ионной силе и перемешивали на магнитной мешалке в течение 5–30 минут. Сорбент отделяли центрифугированием и в полученном фильтрате определяли концентрацию десорбированного АТАН по собственному поглощению.

Величину десорбции (*D*, %) расчитывали по формуле:

$$D = \frac{C \cdot V}{a \cdot m} \cdot 100 ,$$

где *С* – концентрация перешедшего в раствор вещества, моль/л; *а* – емкость сорбента по этому веществу, моль/г; *V* – объем раствора, л; *m* – масса сорбента, г.

Реакционную способность различных форм меди по отношению к твердофазному АТАН изучали на примере модельных растворов, содержащих металл, ЭДТА или ГК в различных соотношениях. Модельные растворы, содержащие ГК и Cu(II), выдерживали в течение определенного времени, необходимого для достижения равновесия комплексообразования. Предварительно при помощи хемилюминесцентного (ХЛ) метода было установлено, что для этого необходимо не менее 5–7 суток. В каждом растворе определяли концентрацию меди сорбционно-спектрофотометрическим методом. В случае модельных растворов с ЭДТА полученные результаты сравнивали с расчетными данными о содержании различных форм металла в указанных растворах. Результаты определения меди в растворах с ГК сравнивали с данными, полученными методом анодной инверсионной вольтамперометрии (АИВ) и ХЛ методом. Относительное содержание форм меди в модельных растворах расчитывали с помощью программы Visual MINTEQ с учетом констант устойчивости соответствующих комплексов.

Результаты исследований и их обсуждение

Иммобилизация АТАН на поверхности силикагеля

Гетарилазосоединения широко применяются в анализе различных объектов, что объясняется высокой контрастностью реакций с их участием, а также высокой чувствительностью по отношению к ионам металлов [15]. Однако, низкая избирательность существенно ограничивает их использование в экоанализе. Улучшить избирательность реагентов этого класса удалось путем иммобилизации их на поверхности кремнеземов [7]. Среди гетарилазосоединений 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол (ТАН) характеризуется как один из лучших по чувствительности и избирательности реагентов [15]. Недостатком твердофазного ТАН является относительно высокая степень его десорбции с поверхности кремнезема [11]. Более перспективным с точки зрения прочности закрепления реагента на

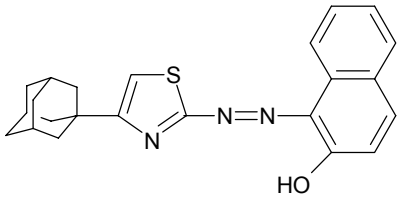

Рис. 1. 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол (АТАН).

поверхности сорбента является АТАН (рис. 1), в молекуле которого присутствует объемный гидрофобный заместитель [16].

С целью выбора оптимального растворителя для модифицирования силикагеля сорбцию АТАН изучали из ацетонового, гексанового и ацетон-гексанового растворов. Оказалось, что наиболее эффективно реагент сорбируется из гексанового раствора. Результаты исследования сорбции АТАН на поверхности силикагеля в зависимости от продолжительности контакта фаз свидетельствуют, что равновесие в системе достигается в течение 5–7 минут. Изотерма сорбции АТАН (рис. 2) относится к Н-типу [17]. Видно, что из растворов с концентра-

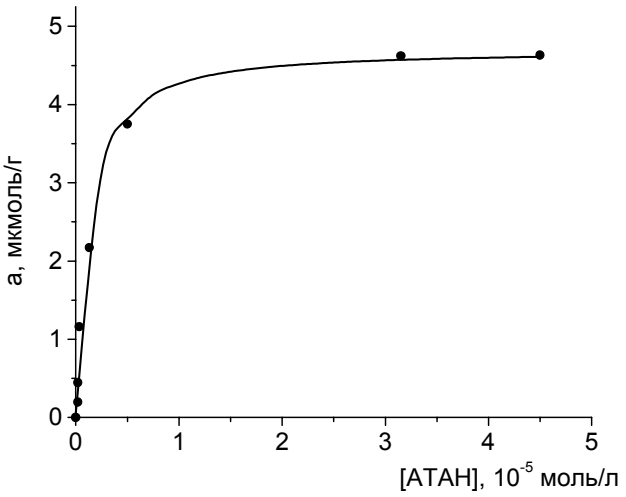

Рис. 2. Изотерма сорбции АТАН немодифицированным силикагелем.
$m_{сорбента}$= 0,020 г; V = 5 мл; T = 292±1 K.

цией менее 5 мкмоль/л АТАН практически полностью сорбируется силикагелем. Последнее, вероятно, обусловлено тем, что закрепление реагента, как и в случае ТАН [11], происходит при участии его донорных атомов и ОН-групп поверхности силикагеля. Изотерма сорбции условно линеаризуется в координатах Лэнгмюра. Максимальная сорбционная емкость (a_{max}) силикагеля по АТАН составляет 4,9 мкмоль/г, а константа сорбции k – (6,2±0,4)·10^5 л/моль.

В растворе АТАН в зависимости от pH может находиться в протонированной, молекулярной или анионной формах [12]. Сравнивая спектры поглощения протолитических форм реагента со спектром поглощения модифицированного сорбента (рис. 3), можно отметить, что максимумы поглощения молекулярной формы реагента (кривая 2) и иммобилизованного АТАН (кривая 4) практически совпадают. Это свидетельствует о доминировании на поверхности молекулярной формы реагента.

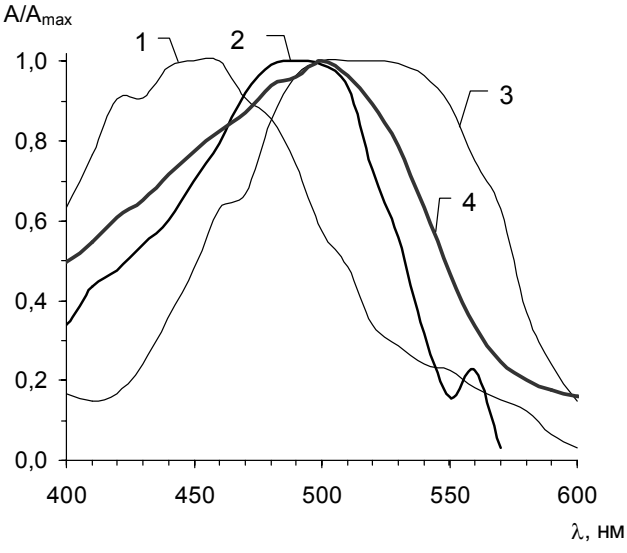

Рис. 3. Нормированные спектры поглощения протонированной (1), молекулярной (2), дисоциированной (3) форм АТАН в растворе и иммобилизованного АТАН (4).

С целью выяснения возможности аналитического применения полученного твердофазного реагента нами была изучена десорбция АТАН с поверхности силикагеля в зависимости от pH раствора и концентрации фонового электролита. Установлено, что в интервалах pH 1–8 и концентрации KNO_3 0,01–0,10 моль/л десорбция АТАН не превышает 1%, что в 10 раз ниже по сравнению с таковой для ТАН [11]. Это также подтверждает высокое сродство модификатора к поверхности силикагеля. Таким образом, наличие гидрофобного заместителя в молекуле АТАН способствует уменьшению степени его десорбции в водный раствор с поверхности силикагеля. Это особенно важно при определении сосуществующих форм металлов в природных водах, поскольку снижается риск нарушения равновесия между отдельными формами вследствие их взаимодействия с десорбированным реагентом в растворе.

На основании полученных результатов разработана методика получения твердофазного реагента путем иммобилизации АТАН на поверхности кремнезема. Для получения сорбента с емкостью по реагенту 2,0 мкмоль/г в коническую колбу емкостью 100 мл вносят 50 мл 5·10^{-5} моль/л гексанового раствора АТАН и навеску силикагеля массой 1,00 г. Содержимое колбы перемешивают на магнитной мешалке в течение 7 минут, отделяют сорбент и высушивают его до воздушно сухого состояния.

Химико-аналитические свойства иммобилизованного АТАН

Результаты исследования взаимодействия иммобилизованного АТАН с ионами металлов свидетельствуют о его перспективности для определения меди в природных водах. В отличие от Co, Cd, Zn и Ni, количественное извлечение которых происходит при pH 5–7 (рис. 4), медь взаимодействует с иммобилизованным АТАН в более кислой среде (pH≈3). В интервале pH 3,2–3,5 частично сорбируется также никель. Однако сорбция металла описывается изотермой S-типа [17] и при концентрации < 4 мкмоль/л он не извлекается модифицированным силикагелем (рис. 5). Таким образом, Ni(II), концентрация которого в поверхностных природных водах, как правило,

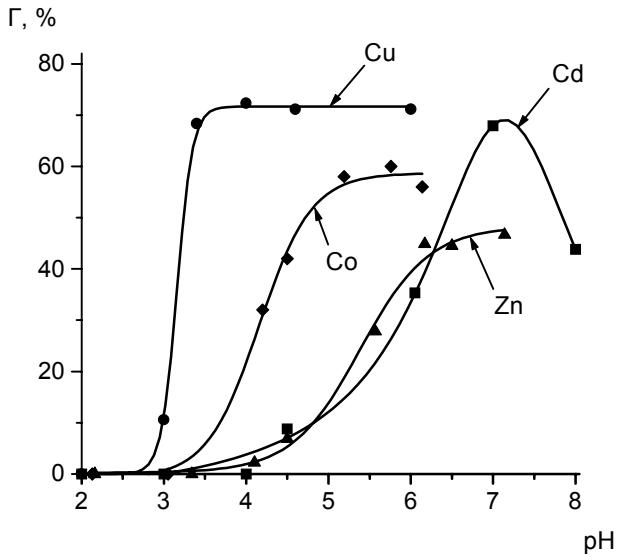

Рис. 4. Сорбция Cu, Co, Cd и Zn иммобилизованным АТАН в зависимости от pH.
t = 15 мин; $m_{сорбента}$ = 0,050 г; V (мл): 5 (Co); 10 (Cu, Zn, Cd); C_M (мкмоль/л): 5,0 (Co, Cu, Cd); 10,0 (Zn); $a_{АТАН}$ = 2,5±0,2 мкмоль/г.

значительно ниже, чем Cu(II) [18], не будет мешать ее определению. Избирательность определения Cu(II) в присутствии ионов других металлов достигается благодаря различной кинетике сорбции: равновесие в случае меди достигается в течение 2 минут, тогда как для извлечения Co, Cd и Zn необходимо 15–20 минут (табл. 1). Другие микро- (Pb(II), Mn(II) и Fe(III)) и макрокомпоненты воды не мешают определению меди с иммобилизованным АТАН.

В оптимальных условиях сорбции максимальный коэффициент распределения меди при соотношении объема раствора к массе сорбента V/m = 100 мл/г равен 2,6 л/г. Изотерма сорбции Cu(II) относится к H-типу (рис. 5) и формально линеаризуется в координатах Лэнгмюра. Максимальная сорбционная емкость (a_{max}) сорбента по меди составляет 2,6 мкмоль/г, а

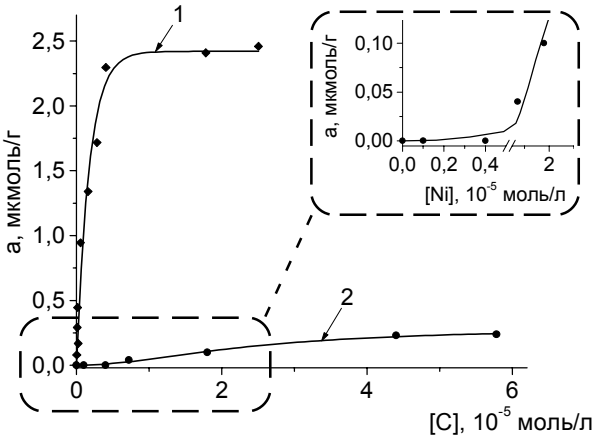

Рис. 5. Изотермы сорбции Cu (1) и Ni (2) силикагелем, модифицированным АТАН.
$m_{сорбента}$ = 0,100 г; V, мл: 10 (Cu), 5 (Ni); pH: 4,0 (Cu); 5,3 (Ni); T = 292±1 K.

константа сорбции – $(4,7\pm0,1)\cdot10^5$ л/моль. Результаты спектрофотометрических исследований (рис. 6) свидетельствуют об образовании на поверхности силикагеля комплекса с эквимолекулярным соотношением компонентов. В оптимальных условиях реакции поглощение модифицированного сорбента при 550 нм возрастает пропорционально концентрации меди в растворе (рис. 7), что было положено в основу методики сорбционно-спектрофотометрического ее определения в природных водах. Предел обнаружения Cu(II), рассчитанный по 3σ критерию, составляет 2,0 мкг/л при V/m = 1000 мл/г. Градуировочный график линеен в диапазоне концентраций Cu(II) 0,002–0,5 мг/л. Уравнение градуировочного графика имеет вид: $\Delta A = (0,85 \pm 0,06)\cdot C_{Cu}$, где C_{Cu} – концентрация Cu(II) в растворе, мг/л; ΔA – аналитический сигнал, рассчитанный следующим образом:

$$\Delta A = \Delta A_к - \Delta A_х,$$
$$\Delta A_к = A_к^{550} - A_к^{750},$$
$$\Delta A_х = A_х^{550} - A_х^{750},$$

Таблица 1. Условия взаимодействия некоторых ионов металлов с иммобилизованным АТАН

Ион металла	pH	$\tau_{равн}$, мин.	λ_{max}, нм	Δλ, нм
Cd(II)	6,8–7,3	20	550	60
Co(II)	5,2–5,8	15	570	80
Cu(II)	3,4–6,0	2	550	60
Ni(II)	4,5–6,5	15	570	80
Zn(II)	6,2–7,1	30	560	70

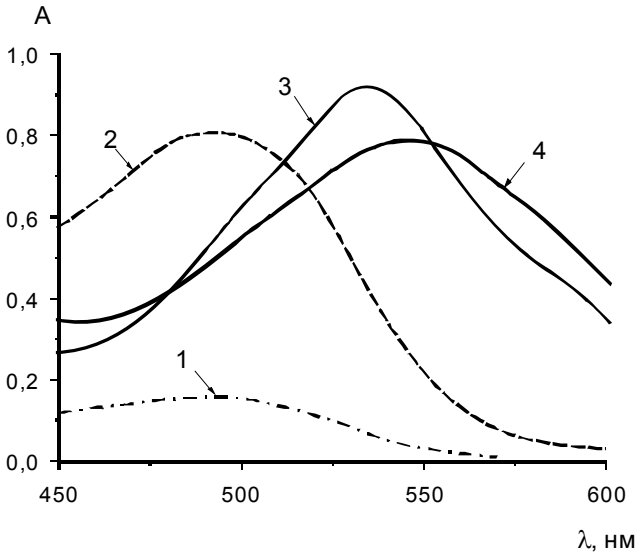

Рис. 6. Спектры поглощения хлороформных растворов АТАН (8,0 мкмоль/л) (1) и $Cu(АТАН)_2$ (2), водно-ацетонового раствора CuАТАН (3) и твердофазного АТАН, обработанного 10 мкмоль/л раствором меди (4). l: 1 см (1–3), 0,1 см (4); $m_{сорбента}$ = 0,100 г; $a_{АТАН}$ = 2,9 мкмоль/г.

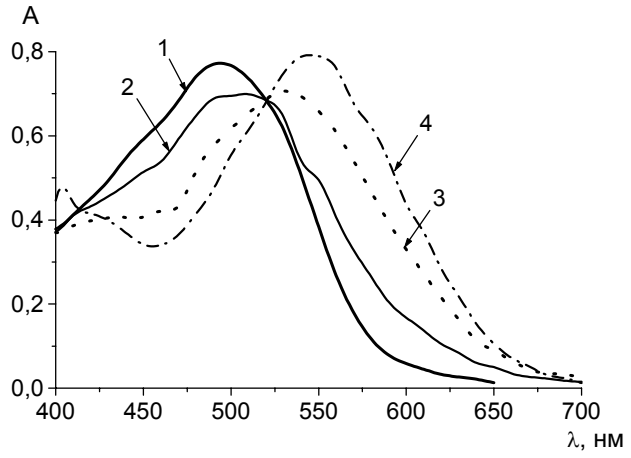

Рис. 7. Спектры поглощения модифицированного АТАН силикагеля, обработанного раствором Cu(II) различной концентрации. $C_{Cu(II)}$, мкмоль/л: 0 (1); 5 (2); 10 (3); 50 (4); pH 3,6; V = 10 мл; $m_{сорбента}$ = 0,100 г; $a_{АТАН}$ = 2,5 мкмоль/г.

Таблица 2. Сравнительная характеристика методик сорбционно-спектроскопического определения Cu(II) в водах

Сорбент	Предел обнаружения, мг/л	Область определяемых концентраций, мг/л	Литература
ПАН-Сх	0,010	0,05–0,5	[9]
ТАР-СГ	0,067	0,07–4,0	[10]
ТАН-СП	0,010	0,01–0,1	[11]
ТАН-АВ-17	0,500	0,5–3,5	[19]
ТАН-3,6S-АВ-17Х8	0,020	–	[20]
АТАН-СГ	0,002	0,002–0,5	*

Примечания:
ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол; ТАР – 4-(2-тиазолилазо)-резорцин; СГ – силикагель; СП – Silpearl UV 254; Сх – силохром С–120; * – разработанная методика.

($A_к^{550}$, $A_к^{750}$, $A_х^{550}$, $A_х^{750}$ – оптические плотности модифицированных сорбентов, обработанных исследуемым (индекс к) и холостым (индекс х) раствором, измеренные соответственно при 550 и 750 нм).

В табл. 2 приведены некоторые характеристики предложенной методики, которые сопоставлены с лучшими известными аналогами. Видно, что по чувствительности определения меди данная методика превосходит разработанные ранее.

Сорбционно-спектрофотометрическое определение сосуществующих форм меди в природных водах.

Состояние меди в природных водах существенно зависит от ряда физико-химических, гидродинамических и биотических факторов водной среды. Среди них важное место занимают гидролиз и комплексообразование с растворенными органичес-

кими веществами (РОВ) природных вод. Доля комплексных соединений меди с органическими лигандами различной химической природы и молекулярной массы достигает 68–97% от общего содержания ее растворенных форм [18, 21, 22]. Концентрация "свободных" ионов металла может составлять несколько микрограммов в 1 л. Влияние сосуществующих форм меди на формирование аналитического сигнала в сорбционно-спектрофотометрическом методе изучали на примере модельных растворов, содержащих в качестве комплексообразующих лигандов ЭДТА или ГК. Выбор ЭДТА обусловлен его способностью к образованию устойчивых комплексов с медью эквимолекулярного состава [23]. Кроме того, комплексообразующие свойства ЭДТА хорошо изучены, а значения констант устойчивости соответствующих комплексных соединений определены с высокой степенью достоверности, что позволяет с достаточной точностью рассчитать долю каждой из форм металла, находящихся в растворе. ГК были выбраны как представители гумусовых веществ, которые в большинстве случаев доминируют в компонентном составе органических веществ поверхностных вод и играют определяющую роль в связывании ионов металлов в комплексные соединения [24–28].

При взаимодействии указанных лигандов с ионами меди в растворе образуются соответствующие комплексы (этилендиаминтетраацетатные или гуматные), а в результате гидролиза – гидроксокомплексы металла. При отсутствии избытка комплексообразователя некоторая часть Cu(II) остается в несвязанном состоянии, в виде "свободных" ионов. Таким образом, происходит перераспределение металла среди различных его форм, находящихся в растворе в равновесии. Такая ситуация в определенном приближении моделирует состояние меди в природных водах (полностью воссоздать реальное состояние металлов в природной воде практически невозможно). Модельные растворы с различным соотношением сосуществующих форм металла можно получить путем варьирования pH, концентрации Cu(II) и комплексообразующего лиганда. Сравнение результатов определения содержания меди в таких растворах, полученных сорбционно-спектрофотометрическим методом, с расчетными данными позволяет сделать вывод об активности различных форм металла в гетерофазной реакции.

Система "Cu(II)–ЭДТА". Реализуя описанный выше подход, нами было установлено, что при pH 3,5, при котором в растворе существуют "свободные" ионы меди и комплексы с ЭДТА, результаты экспериментального определения концентрации Cu(II) в модельных растворах достаточно хорошо согласуются с расчетными данными о содержании "свободных" ионов этого металла (рис. 8 а). Так, согласно расчетам относительное содержание "свободных" ионов Cu(II) в исследуемых модельных растворах в зависимости от концентрации ЭДТА изменяется от 87 до 36%. По данным сорбционно-спектрофотометрического определения концентрация меди в этих растворах уменьшается с увеличением концентрации ЭДТА с 385 до 185 мкг/л, что составляет соответственно 77 и 37% от общего содержания металла.

Для природных вод характерны более высокие значения pH (6,5–9,0), при которых ионы меди подвергаются гидролизу [29]. С целью изучения реакционной способности гидроксокомплексов Cu были исследованы серии модельных растворов с pH 6,5 и 7,5.

По данным расчетов при pH 6,5 и общей концентрации меди в растворе 500 мкг/л в зависимости от концентрации ЭДТА около 8–3% Cu находится в составе $CuOH^+$. При этом несколько уменьшается доля "свободных" ионов Cu (79–33%) по сравнению с их содержанием в модельных растворах с pH 3,5, относительное же содержание комплексов с ЭДТА практически не изменяется. Анализируя данные, приведенные на рис. 8 б, можно предположить, что при сорбционно-спектрофотометрическом определении меди в модельных растворах аналитический сигнал формируется при участии ее моногидроксокомплексов.

При дальнейшем увеличении pH растворов доля гидроксокомплексов меди повышается и при pH 7,5, по данным расчетов, достигает 19–49%. Относительное содержание "свободных" ионов металла не превышает 17–38% от общего его содержания в растворе. Сравнение расчетных данных с результатами, полученными сорбционно-спектрофотометрическим методом с использованием иммобилизованного АТАН, подтверждает высказанное выше предположение об участии гидроксокомплексов меди в формировании аналитического сигнала (рис. 8 в).

Таким образом, результаты определения содержания меди в сложной системе, содержащей "свободные" ионы, а также комплексные соединения с органическими и неорганическими лигандами, зависят от термодинамической устойчивости указанных соединений. Медь, связанная в устойчивый комплекс с ЭДТА, становится неактивной в гетерофазной реакции с АТАН. В то же время менее устойчивые комплексные соединения с неорганическими ионами (например, гидроксокомплексы)

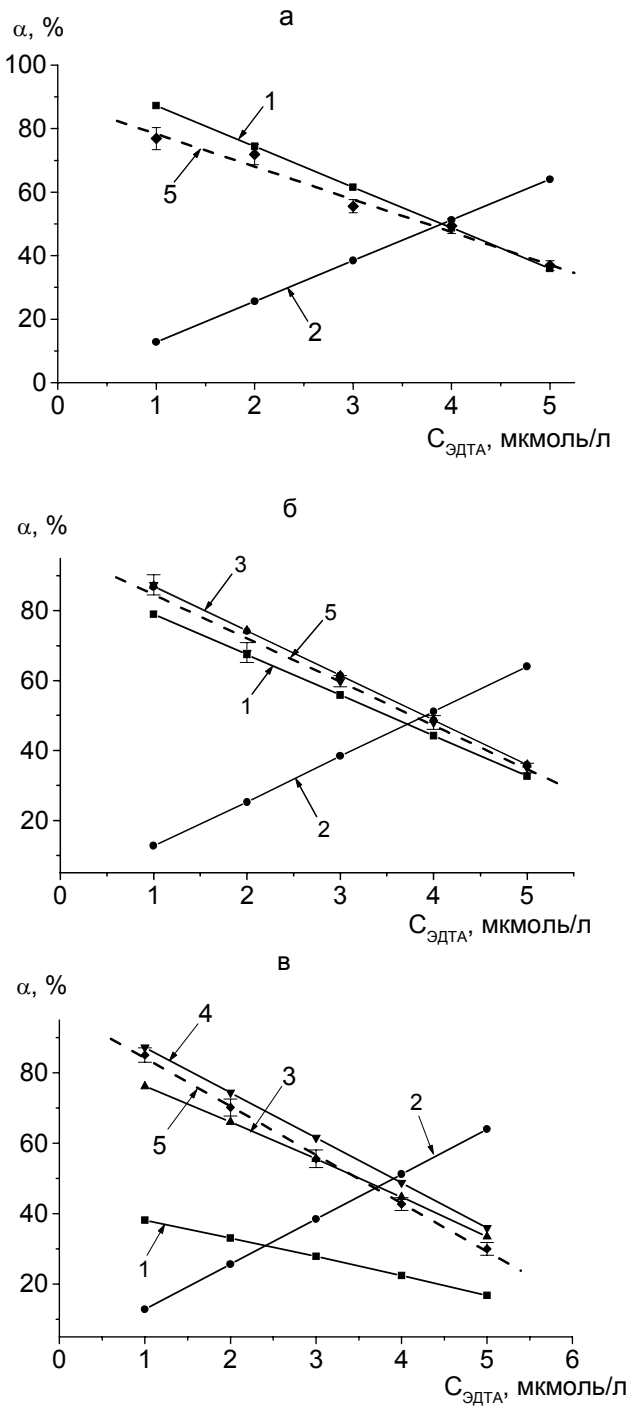

Рис. 8. Относительное содержание сосуществующих форм меди в модельных растворах с ЭДТА по результатам расчетов и данным, полученным сорбционно-спектрофотометрическим методом при pH 3,5 (а), 6,5 (б) и 7,5 (в). $C_{Cu(II)}$ = 500 мкг/л, V=10 мл, $m_{сорбента}$=0,100 г.
1 – Cu^{2+}, 2 – $CuЭДТА^{2-}$ + $CuHЭДТА^{-}$ + $CuH_2ЭДТА$, 3 – Cu^{2+} + $CuOH^{+}$, 4 – Cu^{2+} + $CuOH^{+}$ + $Cu(OH)_{2(aq)}$, 5 – экспериментальные данные.

могут вступать в реакцию с иммобилизованным реагентом. В связи с этим при увеличении продолжительности контакта твердофазного реагента с исследуемым раствором вероятно возрастание роли кинетического фактора, а именно: усиление сдвига равновесия в системе "неорганический комплекс меди в растворе – комплекс с АТАН на поверхности".

Система "Cu(II)–ГК". Гумусовые вещества, в частности ГК, являются смесью отличающихся по молекулярной массе, составу и строению соединений природного происхождения, свойства которых в значительной степени зависят от многочисленных факторов окружающей среды. Отсутствие единых подходов к исследованию комплексообразующих свойств этих органических полимеров является одной из причин значительных расхождений (иногда на несколько порядков) приведенных в литературе значений констант устойчивости комплексов металлов с гумусовыми веществами [30]. Такие константы являются условными и характеризуют усредненную прочность связывания ионов металлов комплексообразующими центрами различного типа. Это осложняет получение надежных результатов при расчете распределения металлов среди сосуществующих форм [31]. Поэтому, в отличие от модельных растворов с ЭДТА, данные сорбционно-спектрофотометрического определения меди в растворах с ГК сравнивали с результатами, полученными ХЛ и АИВ методами, которые позволяют определять "свободные" ионы металлов и их лабильные комплексы.

Как уже отмечалось, количественное извлечение меди из раствора модифицированным силикагелем происходит в интервале pH 3,4–6,0. Проведение анализа при pH 3,4–3,6 позволяет избежать сорбции модифицированным сорбентом других металлов и, тем самым, повысить избирательность определения Cu(II). Поскольку значения pH модельных растворов находились в пределах 7,3–7,8, нами была изучена кинетика диссоциации комплексов меди с гумусовыми веществами и другими органическими лигандами природных вод в кислой среде. Оказалось, что разрушение комплексов металла с органическими веществами природных вод происходит достаточно медленно (рис. 9). Полученные результаты позволяют предположить, что в течение времени, необходимого для сорбционно-спектрофотометрического определения меди, сдвиг равновесия в системе за счет подкисления незначительный и им можно пренебречь.

Подтверждением сказанному выше являются результаты определения меди в модельных растворах сорбционно-спектрофотометрическим, ХЛ и АИВ

методами. Видно (табл. 3), что полученные этими методами результаты достаточно хорошо согласуются между собой, что свидетельствует о пригодности твердофазного АТАН для определения концентрации меди, не связанной в комплексы с РОВ природных вод.

На основании полученных результатов предложена *методика сорбционно-спектрофотометрического определения меди, не связанной в комплексы с органическими лигандами природных вод*. В стеклянный стакан емкостью 50 мл помещают 10 мл пробы исследуемой воды, доводят pH до 3,4–3,6 при помощи 0,1 моль/л раствора HNO_3, добавляют 0,100 г силикагеля, модифицированного АТАН, и перемешивают на магнитной мешалке в течение 2 минут. Сорбент отделяют, вместе с небольшой порцией раствора вносят в кювету фотоэлектроколориметра КФК-3 с l = 1,0 мм и измеряют поглощение при 550 нм (максимум поглощения комплекса Cu с иммобилизованным АТАН) и 750 нм (длина волны, при которой комплекс не поглощает) относительно влажного немодифицированного силикагеля. Содержание меди в пробе воды находят по градуировочному графику, построенному в координатах "$\Delta A - C_{Cu}$ (мкг/л) в растворе".

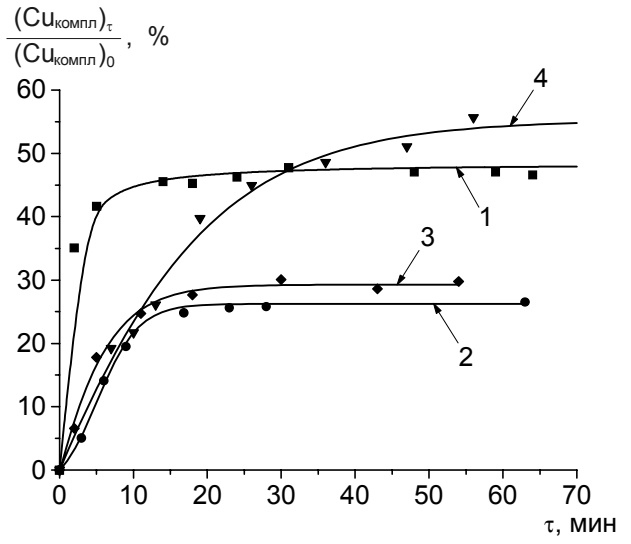

Рис. 9. Кинетика диссоциации комплексов Cu(II) с ГК (1), фульвокислотами из р. Стохид (2), РОВ воды из верхней части Каневского водохранилища (3) и р. Рось (4) при pH 2,4 (1) и 3 (2, 3, 4).
$(Cu_{компл})_0$, $(Cu_{компл})_\tau$ – концентрация меди, связанной в комплексы с РОВ, соответственно общая и на момент времени τ.

Методика была проверена на примере воды из верхней части Каневского водохранилища методом "введено–найдено". По данным ХЛ и АИВ методов общая концентрация растворенной меди в пробе этой воды составляла 0,35±0,08 мкг/л, а не связанной в комплексы с РОВ – <0,05 мкг/л. Определение добавок Cu(II) осуществляли сразу же после их внесения в пробу. Учитывая результаты исследования кинетики комплексообразования меди с РОВ природных вод [27], можно утверждать, что связывание введенной меди в комплексы с органическими веществами в данном случае не происходило. В то же время такой способ постановки эксперимента позволил установить влияние матрицы природной воды на результаты определения Cu(II). Приведенные в табл. 4 результаты подтверждают предположение о пригодности сорбционно-спектрофотометрического метода для определения в природных водах концентрации меди, не связанной в комплексы с РОВ.

*Таблица 3. Результаты определения меди в модельных растворах с гуминовыми (ГК) и фульвокислотами (ФК) (*n = *3,* P = *0,95)*

№	Введено, мг/л			pH	Найдено Cu^{2+}, мг/л			Степень связывания[2)] в комплексы, %
	ГК	ФК	Cu(II)		ХЛ	АИВ	ССФ[1)]	
1	20	—	0,2	7,3	0,09±0,02	0,10±0,01	0,09±0,02	55
2	30	—	0,3	7,8	0,12±0,01	0,15±0,02	0,13±0,01	60
3	50	—	0,3	7,8	0,08±0,01	0,09±0,01	0,06±0,01	73
4	—	50	0,5	7,8	0,35±0,04	0,32±0,04	0,34±0,05	30

Примечания:
1) ССФ – сорбционная спектрофотометрия;
2) – степень связывания меди в комплексы с ГК и ФК рассчитывали на основании данных ХЛ определения.

*Таблица 4. Результаты определения добавок меди в воде из верхней части Каневского водохранилища (*n = *3,* P = *0,95)*

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
–	<0,002	–
0,05	0,06 ± 0,02	0,13
0,10	0,13 ± 0,02	0,07
0,20	0,22 ± 0,03	0,06

Заключение

Таким образом, наличие в молекуле АТАН объемного гидрофобного заместителя позволило получить комплексообразующий сорбент с более прочным, по сравнению с иммобилизованным ТАН, закреплением реагента на поверхности носителя. Это расширило возможности аналитического применения твердофазного АТАН, в частности для сорбционно-спектрофотометрического определения сосуществующих форм металлов в природных водах. На примере модельных растворов с ЭДТА и ГК было установлено, что наиболее активными в реакции с иммобилизованным АТАН являются аква- и моногидроксокомплексы меди. Эти формы вносят основной вклад в формирование аналитического сигнала, что было положено в основу сорбционно-спектрофотометрического определения наиболее токсичных форм меди в природных водах.

Работа частично выполнена при поддержке гранта Президента Украины для молодых ученых – GP/F11/0092.

Литература

1. *Templeton D.M., Ariese F., Cornelis R., Danielsson L.-G., Muntau H., van Leeuwen H.P., Łobiński R.* Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches // Pure Appl. Chem. – 2000. – **72**, № 8. – P. 1453–1470.
2. *Das A.K., de la Guardia M., Cervera M.L.* Literature survey of on-line elemental speciation in aqueous solutions // Talanta. – 2001. – **55**. – P. 1–28.
3. *Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А.* Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах (Обзор) // Методы и объекты химического анализа. – 2006. – **1**, № 1. – С. 4–26.
4. *Поляков Е.В., Егоров Ю.В.* Современные методы определения физико-химического состояния микроэлементов в природных водах // Успехи химии. – 2003. – **11**. – С. 1103–1114.
5. *Vanhaecke F., Moens L.* Recent trends in trace element determination and speciation using inductively coupled plasma mass spectrometry // Fresenius J. Anal. Chem. – 1999. – **364**. – P. 440–451.
6. *Перечень* рыбохозяйственных нормативов: предельно допустимых концентраций (ПДК) и ориентировочно безопасных уровней воздействия (ОБУВ) вредных веществ для воды водных объектов, имеющих рыбохозяйственное значение. – М.: Изд-во ВНИРО. – 1999. – 304 с.
7. *Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В.* Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // Успехи химии. – 1997. – **66**, № 7. – С. 702–712.
8. *Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М.* Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНИТИ РАН, 2002. – 266 с.
9. *Морозко С.А., Иванов В.М.* Тест-методы в аналитической химии. Иммобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол как аналитический реагент // Журн. аналит. химии. – 1995. – **50**, № 6. – С. 629–635.
10. *Иванов В.М., Кузнецова О.В.* Иммобилизованный 4-(2-тиазолилазо)-резорцин как аналитический реагент. Тест-реакции на кобальт, палладий и уран(VI) // Журн. аналит. химии. – 1995. – **50**, № 5. – С. 498–504.
11. *Zaporozhets O., Petruniock N., Bessarabova O., Sukhan V.* Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol // Talanta. – 1999. – **49**. – P. 899–906.
12. *Пилипенко А.Т., Пархоменко Е.А., Исаев С.Д.* Изучение кислотно-основных свойств 4-адамантил-2-(2'-оксинафтилазо-1')-тиазола и взаимодействие реактива с катионами металлов // Укр. хим. журн. – 1976. – **42**, № 7. – С. 741–744.
13. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Изд-во АН СССР, 1962. – 311 с.
14. *Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.* Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестн. моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 1992. – **33**, № 6. – С. 570–574.
15. *Иванов В.М.* Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 229 с.
16. *Запорожець О.А.* Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу: Автореф. дис... д-ра хім. наук: 02.00.02 / Київ. нац. ун-т ім. Тараса Шевченка. – К., 2003. – 34 с.
17. *Парфит Г., Рочестер К.* Адсорбция малых молекул // В кн. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел. Пер. с англ. / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – С. 13–63.
18. *Линник П.Н., Набиванец Б.И.* Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеоиздат. – 1986. – 270 с.
19. *Брыкина Г.Д., Степанова Г.Т., Белявская Т.А.* Влияние адсорбции 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола и его производных при модификации сорбента АВ-17 на комплексообразующую способность этих реагентов // Журн. аналит. химии – 1982. – **37**. – С. 208–212.
20. *Брыкина Г.Д., Марчак Т.В., Крысина Л.С., Белявская Т.А.* Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием анионообменника АВ-17Х8, модифицированного 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфо-кислотой // Журн. аналит. химии. – 1980. – **54**, № 12. – С. 2294–2299.
21. *Xue H.B., Sigg L.* Free cupric ion concentration and Cu(II) speciation in a eutrophic lake // Limnol. Oceanogr. – 1993. – **38**. – P. 1200–1213.

22. *Линник П.Н.* Тяжелые металлы в поверхностных водах Украины: содержание и формы миграции // Гидробиол. журн. – 1999. – **35**, № 1. – С. 22–42.
23. *Першибил Р.* Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. – М.: Мир, 1975. – 533 с.
24. *Guthriea J.W., Hassana N.M., Salama M.S.A., Fasfousa I.I., Murimboha C.A., Murimboha J., Chakrabarti C.L., Gregoire D.C.* Complexation of Ni, Cu, Zn, and Cd by DOC in some metal-impacted freshwater lakes: a comparison of approaches using electrochemical determination of free-metal-ion and labile complexes and a computer speciation model, WHAM V and VI // Anal. Chim. Acta. – 2005. – **528**. – P. 205–218.
25. *Hiraide M*. Heavy metals complexed with humic substances in fresh water // Anal. Sci. – 1992. – **8**. – P. 453–459.
26. *Линник П.Н., Васильчук Т.А., Болелая Н.В.* Гумусовые вещества в воде днепровских водохранилищ // Гидробиол. журн. – 1995. – **31**, № 2. – С. 74–81.
27. *Linnik P.N., Vasilchuk T.A.* Role of humic substances in the complexation and detoxification of heavy metals: case study of the Dnieper reservoirs. In: Use of Humic Substances to Remediate Polluted Environments: From Theory to Practice / Ed. by I.V. Perminova, K. Hatfield and N. Hertkorn. NATO Science Series: IV: Earth and Environmental Sciences. – Vol. 52. – Netherlands: Springer, 2005. – P. 135–154.
28. *Förstner U., Wittmann G.T.V.* Metal pollution in the aquatic environment, 2nd edn. – Berlin, Heidelberg, New York: Springer-Verlag, 1983. – 486 p.
29. *Baes C.F., Jr., Mesmer R.E.* The Hydrolysis of Cations. – New York: Wiley-Interscience, 1976. – 489 p.
30. *Town R.M., Filella M.* A comprehensive systematic compilation of complexation parameters reported for trace metals in natural waters // Aquat. Sci. – 2000. – 62. – P. 252–295.
31. *Линник Р.П., Запорожец О.А.* Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта и никеля в пресных поверхностных водах // Экологическая химия. – 2003. – 12, № 2. – С. 79–92.