

На правах рукописи

Косолапова Наталья Игоревна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХРОМА (III), ХРОМА (VI) И
ФОСФОРА (V) ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ
И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В АБИОТИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 02.00.02 - «Аналитическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2008

Работа выполнена в ГОУ ВПО «Курский государственный университет»

Научный руководитель: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Басаргин Николай Николаевич

Официальные оппоненты: Заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор
Резник Александр Маркович

доктор химических наук, профессор
Иванов Вадим Михайлович

Ведущая организация: ГОУ ВПО «Орловский государственный университет»

Защита диссертации состоится "___" _____ 2008 года в _____ часов на заседании диссертационного совета Д 212.120.05 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу: 119571 г. Москва, пр-т Вернадского, д. 86, в _____

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ им. М.В. Ломоносова

Автореферат разослан "___" _____ 2008 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 212.120.05

Ефимова Ю.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Несмотря на то, что в настоящее время имеется широкий круг современных высокочувствительных методов количественного анализа, проблема использования сорбентов для разделения и концентрирования элементов не только не потеряла своей актуальности, но и приобрела новое значение в свете необходимости идентификации отдельных форм существования элементов. Информация о формах элементов представляет большой интерес для специалистов, занимающихся токсикологией, клинической химией, промышленной экологией, геохимией, химией окружающей среды, так как способность элемента к миграции и проявлению токсических свойств зачастую зависит именно от формы его нахождения в конкретных объектах.

Хром является одним из ярчайших примеров контрастирующего физиологического влияния на живые системы. Cr(III) рассматривается как необходимый микроэлемент для нормального функционирования организмов, однако в определенных концентрациях может проявлять токсические свойства (ПДК=0,5 мг/л). Cr (VI) высокотоксичен из-за его высокого окислительного потенциала и способности легко проникать через биологические мембраны (ПДК=0,05 мг/л). Следовательно, важно иметь возможность точно определять индивидуальные количества обеих форм элемента в абиотических и биологических объектах.

Фосфор – один из наиболее важных биогенных элементов. Количество фосфора часто является фактором, определяющим биомассу и продуктивность живого вещества. Это связано с тем, что почти во всех природных биогеохимических системах фосфора меньше, чем азота. Хозяйственная деятельность человека изменила соотношение N : P в водных экосистемах в пользу фосфора, что привело к евтрофированию водоемов (содержание фосфора более 10–20 мкг/л). Концентрация фосфора в особо чистых водоемах не должна превышать 2 мкг/л. В связи с этим контроль содержания фосфора в природных водных объектах также является одной из приоритетных задач экологического мониторинга.

Разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного разделения и концентрирования компонентов – это один из перспективных путей решения проблемы получения надежных результатов при анализе сложных по составу объектов. Применение полистирольных сорбентов, содержащих функционально-аналитические группы в составе полимерной матрицы, позволяет не только снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно снизить влияние фоновых макрокомпонентов и повысить при этом воспроизводимость и чувствительность анализа, но и дает возможность отделить интересующую форму элемента от других его химических модификаций, присутствующих в растворе, обеспечивая неизменность состояния каждой из его форм в процессе аналитического определения.

Цель работы. Разработка новых эффективных комбинированных методик индивидуального выделения, концентрирования и определения Cr(III), Cr(VI) и P(V) в абиотических (вода, почва) и биологических (моча) объектах, с использованием полимерных сорбентов.

Реализация поставленной цели предусматривает решение следующих задач:

– изучение физико-химических и аналитических характеристик новых синтезированных полимерных сорбентов, а также процессов сорбции и десорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V);

– установление вероятного строения образующихся в результате сорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V) соединений с изучаемыми сорбентами;

– выбор оптимальных сорбционных систем, применение наиболее перспективных сорбентов для индивидуального выделения и концентрирования Cr(III), Cr(VI) и P(V) из реальных объектов.

Научная новизна. Систематически исследована сорбция Cr(III), Cr(VI) и P(V) шестью новыми полимерными сорбентами, имеющими в своем составе азотсодержащие функционально-аналитические группы. Определены оптимальные условия сорбции для каждой системы «элемент-сорбент» и аналитические характеристики процесса: интервал pH (pH_{opt}), в котором достигается максимальная (95-100%) степень сорбции (R); значение pH 50%-ной сорбции (pH_{50}); оптимальные время (τ_{opt}) и температура сорбции ($t^{\circ}C$); сорбционные емкости сорбентов по отношению к изучаемым элементам ($SEC_{эл}$); коэффициенты распределения (D) элементов в системе «раствор-сорбент». Для всех сорбентов определены значения рК ионизации ($pK_{ион}$) кислотных групп. Впервые для данной группы сорбентов и их комплексов получены данные ИК-спектроскопического исследования, с учетом которых на основе комплекса данных обоснована вероятная схема образования связи между элементом и сорбентом. Изучено влияние сопутствующих ионов на сорбцию исследуемых элементов. На основе экспериментальных результатов показана перспективность использования сорбента полистирол-метилбенз-триазола для индивидуального отделения и концентрирования Cr(III), Cr(VI) и P(V) из абиотических и биологических объектов со сложным химическим составом.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработаны новые эффективные комплексные методики выделения и концентрирования Cr(III), Cr(VI) с последующим атомно-абсорбционным и P(V) с спектрофотометрическим определением при анализе питьевой воды Центрального округа г. Курска; природных вод в черте и окрестностях г. Курска; сточной воды, прошедшей все стадии очистки на очистных сооружениях г. Курска, почв с разной степенью антропогенной нагрузки, мочи людей, не имеющих профессиональных вредностей, некурящих и курящих более 5 лет. Методики апробированы и внедрены в лаборатории ЛОС ООО «Курская Кожа», апробированы в Курском филиале «Центра

лабораторного анализа и технических измерений по Центральному Федеральному округу», в лаборатории агрохимии ГНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт земледелия и защиты почв от эрозии», на кафедре эндокринологии ФГОУ ВПО «Курский медицинский университет».

На защиту выносятся:

1. Результаты исследования физико-химических и аналитических свойств новой группы полимерных сорбентов, условий их взаимодействия с Cr(III), Cr(VI) и P(V).

2. Вероятное строение образующихся в результате сорбции ассоциатов «сорбент-элемент».

3. Новые методики предварительного индивидуального выделения Cr(III), Cr(VI) и P(V) и последующего их определения в абиотических (питьевые и природные воды) и биологических объектах (моча) атомно-абсорбционным (хром) и спектрофотометрическим (фосфор) методом.

Апробация работы. Результаты работы доложены на VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока (Новосибирск, 2004 г), Межвузовской научной конференции «Проблемы экологии в науке и образовании» (Курск, 2004 г), Межвузовской конференции, посвященной 50-летию кафедры химии КГУ «Современные проблемы химии и химического образования» (Курск, 2006), Межрегиональной научно-методологической конференции «Актуальные проблемы химии и методики ее преподавания» (Нижний Новгород, 2006 г), научно-практической конференции Курского отделения Всероссийского общества почвоведов имени В.В. Докучаева «Проблемы почвоведения, земледелия и экологии центрального Черноземья» (Курск, 2007), II Всероссийской конференции с международным участием (к юбилею академика Ю.А. Золотова) «Аналитика России 2007» (Краснодар, 2007), XVIII Менделеевском съезде по общей и прикладной химии с международным участием (Москва, 2007 г), XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2008), а также отчетных научных конференциях Курского государственного университета.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 5 статей и 6 тезисов докладов, 2 статьи депонированы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, трех глав экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков, 39 таблиц, 183 литературные ссылки.

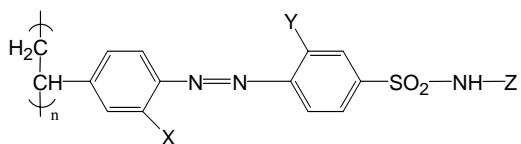
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы, изложены научная новизна и практическая значимость работы. В **обзоре литературы** приводится эколого-химическая характеристика Cr(III), Cr(VI), P(V). Рассмотрены наиболее широко используемые методы пробоподготовки и количественного определения хрома и фосфора при анализе объектов окружающей среды. Обобщены литературные

сведения по применению сорбционных методов разделения и концентрирования Cr(III), Cr(VI) и P(V) при их определении в биологических и абиотических объектах. Показаны преимущества использования полимерных сорбентов (ПС), содержащих привитые функционально-аналитические группы при определении индивидуальных форм исследуемых элементов. Обоснована необходимость поиска, изучения и практического применения новых ПС для концентрирования и выделения Cr(III), Cr(VI) и P(V) при анализе объектов окружающей среды со сложным химическим составом.

Методика экспериментальных исследований. Новая группа полимерных сорбентов, имеющих в своем составе азотсодержащие функционально-аналитические группы была синтезирована в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН.

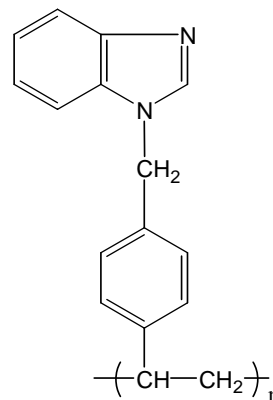
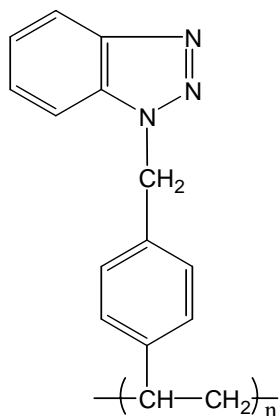
Исследуемые сорбенты №1–4



,где X, Y, Z –различные заместители

№ п/п	Название сорбента	Заместители		
		- X	- Y	- Z
1	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	- NH ₂	-	
2	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин	- NH ₂	-	
3	Полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	-	- NH ₂	
4	Полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин	-	- NH ₂	

Исследуемые сорбенты №5,6



№5 полистирол-метилен-бенз-триазол

№6 полистирол-метилен-бенз-имидазол

Исследование физико-химических и аналитических свойств включало изучение кислотно-основных свойств сорбентов ($pK_{ион}$); условий сорбции элементов: интервал рН (pH_{opt}), в котором достигается максимальная степень сорбции (R), оптимальное время (τ_{opt}) и температура сорбции ($t^{\circ}C$); сорбционной емкости сорбентов по отношению к изучаемым элементам ($SEC_{эл}$); коэффициентов распределения (D) элементов в системе «раствор-сорбент». Для установления вероятного строения полученных в результате сорбции продуктов также проводились ИК-спектроскопические исследования сорбентов и их ассоциатов с элементами, и квантово-химические расчеты энергии систем и их равновесных геометрий.

При изучении сорбционных процессов концентрацию элементов в анализируемых растворах определяли фотометрически на спектрофотометре СФ-46 с применением следующих реагентов: 1,5-дифенилкарбазида (Cr(VI)) и молибдата аммония (P(V)), а также методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией на приборе «Квант-Z.ЭТА». Значения рН растворов контролировали при помощи иономера И-130 с точностью $\pm 0,05$.

Кислотно-основные свойства азотсодержащих функциональных групп ПС исследовали методом потенциометрического титрования, предварительно определив статическую емкость сорбентов по гидроксил-иону ($SEC_{ОН-}$). Расчет $pK_{ион}$ проводили по кривым титрования с использованием модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха.

Сорбцию ионов Cr(III), Cr(VI) и P(V) исследовали в статических условиях. Степень сорбции (R) элементов вычисляли, определяя их концентрацию после сорбции в фильтрате и (или) в элюате после десорбции растворами кислот (Cr(III)), щелочей (P(V)), либо, как в случае Cr(VI), после озонения фильтра с сорбентом и растворением зольного остатка в «царской водке». Величины pH_{opt} , pH_{50} сорбции устанавливали из графиков зависимости $R = f(pH)$. Оптимальное время и температуру сорбции определяли, последовательно изменяя эти параметры при pH_{opt} . $SEC_{эл}$ определяли, анализируя содержание элементов в сорбенте и равновесном растворе после сорбции в оптимальных условиях при увеличивающемся количестве вводимого компонента. Оценку избирательности действия сорбентов, обладающих наиболее благоприятными сорбционными характеристиками (сорбент №5 и №6), проводили по допустимым массовым избыткам сопутствующих ионов в анализируемом растворе при условиях, оптимальных для индивидуального концентрирования изучаемых элементов с учетом 5%-ной погрешности полноты концентрирования.

При проведении ИК-спектроскопического исследования, спектр регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре «Инфралюм ФТ-801», посредством усреднения 4 интерферограмм и последующего их Фурье-преобразования в абсорбционный спектр в диапазоне $550-4000\text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Пробоподготовка – таблетирование с KBr. Расчеты энергии систем и их равновесной геометрии проводили полуэмпирическим квантово-химическим

методом – РМЗ, доступным в пакете программ HyperChem Release 7.01 for Windows.

Кислотно-основные свойства сорбентов. На основании анализа данных потенциометрического титрования сорбентов рассчитаны константы ионизации ($pK_{ион}$) кислотно-основных групп графически и по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха. На рис.1 в качестве примера представлены интегральная и дифференциальная кривые титрования сорбента полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидина, а на рис. 2 – графическое определение $pK_{ион}$ для этого же сорбента.

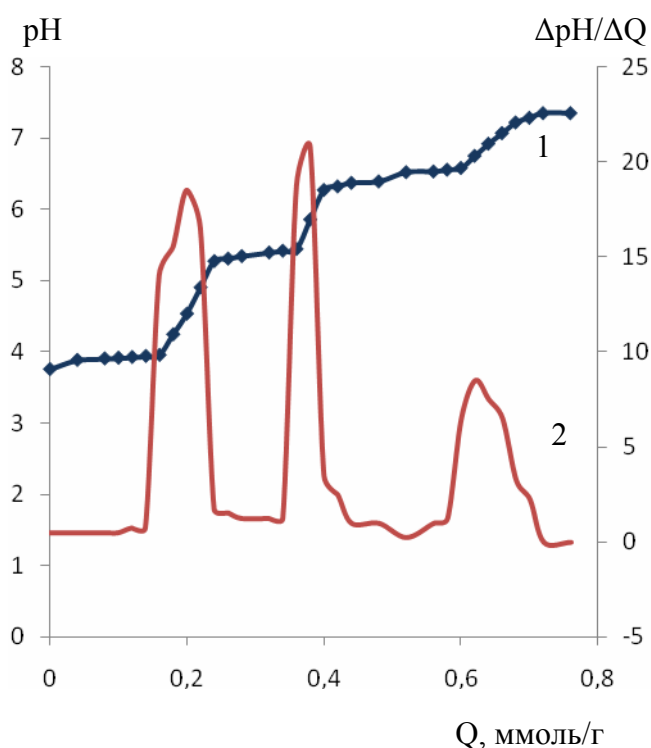


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые потенциометрического титрования сорбента полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидина

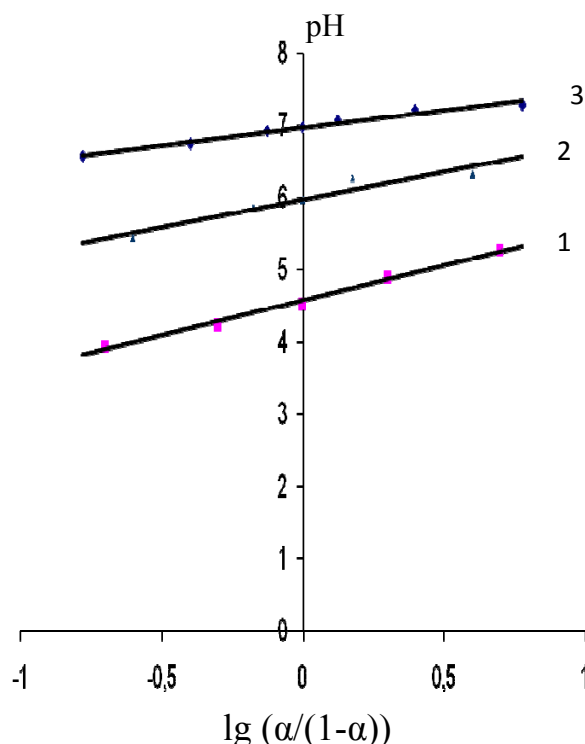


Рис. 2. Графическое определение констант ионизации сорбента полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидина; 1-3 – ступени ионизации

Интерпретация результатов потенциометрического титрования проводилась по аналогии с соответствующими мономерными органическими реагентами. Полученные значения $pK_{ион}$ исследуемых сорбентов, а также их интерпретация представлены в таблице 1. Следует отметить, что полимерная природа сорбентов и наличие большого числа функциональных групп оказывают существенное влияние на величины $pK_{ион}$ ФАГ.

Впервые для изученных сорбентов определены формы их существования в растворе при заданных значениях pH. Построены кривые распределения равновесных форм сорбента в зависимости от кислотности среды.

Таблица 1

Константы ионизации полимерных сорбентов №1–6

№ п/п	Название сорбента	pK_i			m	Предполагаемые титруемые группы
		i	графические	расчетные		
1	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	1	5,61	5,52±0,10	1,49	азогруппа
		2	7,69	7,69±0,03	0,93	аминогруппа
		3	9,30	9,30±0,07	0,54	пиримидиновая группа
2	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин	1	4,21	4,30±0,16	0,88	азогруппа
		2	6,26	6,26±0,11	0,62	аминогруппа
		3	7,91	7,97±0,13	1,58	гуанидиновая группа
3	Полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	1	4,11	4,25±0,24	0,91	азогруппа
		2	7,01	7,01±0,03	1,49	аминогруппа
		3	8,93	8,92±0,11	0,65	пиримидиновая группа
4	Полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин	1	4,53	4,58±0,06	0,97	азогруппа
		2	5,97	5,97±0,13	0,77	аминогруппа
		3	6,97	6,97±0,04	0,48	гуанидиновая группа
5	Полистирол-метилен-бенз-триазол	1	7,64	7,76±0,15	1,43	бензтриазольная группа
6	Полистирол-метилен-бенз-имидазол	1	6,04	6,04±0,14	1,47	бензимидазольная группа

Оптимальные условия взаимодействия ПС с исследуемыми элементами. Результаты исследования оптимальных условий сорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V) ($pH_{онм}$, pH_{50} , $\tau_{онм}$, $t^{\circ}C$), а также $CEC_{эл}$, D представлены в табл. 2. Изученными сорбентами Cr(III) количественно извлекается при температуре $20\pm 2^{\circ}C$ за 40–60 мин при pH 4,91–8,93, $CEC_{Cr(III)} = 3,25–24,46$ мг/г. Количественная сорбция Cr(VI) достигается при pH 0–8,1 в течение 5–90 мин, $CEC_{Cr(VI)}=24,10–49,9$ мг/г. Что касается P(V), то извлечение ионов из раствора происходит при pH 1,60–7,53 за 20–40 мин, $CEC_{P(V)}=1,73–2,35$ мг/г.

Лучшими кинетическими характеристиками при $t=20\pm 2^{\circ}C$ по отношению к Cr(III) обладают сорбенты №5 и №6, так как полнота сорбции ($R>97\%$) достигается за 40 мин; по отношению к Cr(VI) сорбент №6, так как $R>97\%$ достигается за 5 мин, а по отношению к P(V) сорбент №2, так как на количественную сорбцию затрачивается 20 мин.

Установлено, что повышение температуры способствует сокращению времени сорбции, но, например, для P(V) приводит к разрушению ионного ассоциата. Поэтому дальнейшие исследования проводились при комнатной температуре.

Таблица 2

Основные характеристики процесса сорбции Cr(VI), Cr(III), P(V) полимерными сорбентами ($t=20\pm 2$ °C)

№	сорбент	ион	pH_{opt}	pH_{50}	τ , мин	$CEC_{ион}$, мг/г	$10^{-3} D$, мл/г
1	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	Cr(III)	6,24–8,60	2,40	60	3,25	33,33
		Cr(VI)	0–4,47	7,10	60	47,10	10
		P(V)	1,69–2,20	5,75	30	1,73	-
2	Полистирол-амино-азо-бензолсульфамидогуанидин	Cr(III)	5,63–6,03	2,32	90	4,17	10
		Cr(VI)	0–2,85	6,90	90	32,40	10
		P(V)	1,60–2,05	4,40	20	2,06	-
3	Полистирол-азо-2-амино-бензолсульфамидо-4,6-диметилпиримидин	Cr(III)	4,91–8,01	1,91	60	11,49	11,11
		Cr(VI)	0–3,85	6,80	90	24,10	10
		P(V)	2,54–3,05	8,50	40	1,75	-
4	Полистирол-азо-амино-бензолсульфамидогуанидин	Cr(III)	6,26–8,01	2,46	60	15,59	33,33
		Cr(VI)	0–3,74	5,85	90	31,20	20
		P(V)	3,00–3,81	6,70	30	1,76	-
5	Полистирол-метилен-бенз-триазола	Cr(III)	7,54–8,34	3,45	40	16,36	142,86
		Cr(VI)	2,00–6,20	7,40	60	24,30	1
		P(V)	5,53–5,97	7,25	30	2,35	-
6	Полистирол-метилен-бенз-имидазола	Cr(III)	8,03–8,93	2,00	40	24,46	125
		Cr(VI)	0–8,01	11,52	5	49,90	250
		P(V)	6,54–7,53	8,25	40	2,27	-

Проанализировав полученные результаты, можно сделать вывод о том, что наиболее перспективными для практического использования являются сорбенты №5 и №6. Они обладают достаточно высокими сорбционными емкостями по отношению к определяемым элементам и хорошими кинетическими характеристиками процесса сорбции. Однако для разделения Cr(VI) и Cr(III) наиболее эффективно может быть использован только сорбент №5 (полистирол-метилен-бенз-триазол), так как диапазоны pH, в которых происходит сорбция данных форм хрома, не перекрываются. На рис.3. показано, что при pH 2,0 степень сорбции Cr(VI) полистирол-метилен-бенз-триазолом достигает 100%, а Cr(III) в данных условиях практически не сорбируется ($R=5\%$), в то время как при pH 8,0 степень сорбции Cr(III) равна 100%, а Cr(VI) в данных условиях остается в растворе ($R=3\%$).

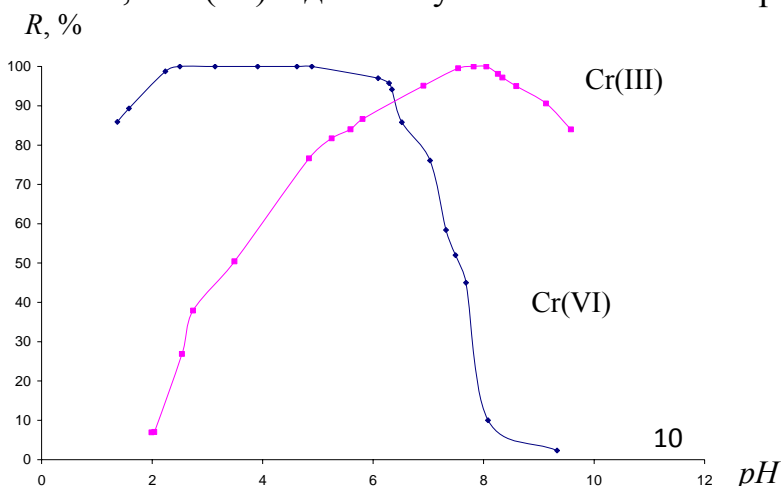


Рис.3. Влияние pH среды на полноту сорбции Cr(VI) и Cr(III) сорбентом №5

Обоснование вероятного строения ассоциатов «элемент-сорбент».

В данной работе выводы о вероятном строении образующихся в результате сорбции соединений были сделаны при анализе целого ряда данных (структуры фрагмента, вводимого при синтезе в полимерную матрицу сорбента; pH сорбции; ионного состояния ФАГ сорбента и элемента в растворе в оптимальных условия сорбции; вида изотерм сорбции изучаемых систем «элемент-сорбент»; результатов ИК-спектроскопического исследования сорбентов и их комплексов с элементами; результатов квантово-химических расчетов энергии систем и их равновесной геометрии).

Исследование изотерм сорбции дало возможность не только сделать определенные выводы о возможной схеме химического взаимодействия в изучаемых системах «элемент-сорбент», но и позволило определить несколько важнейших количественных характеристик процесса сорбции: сорбционную емкость по ионам элементов, коэффициенты распределения.

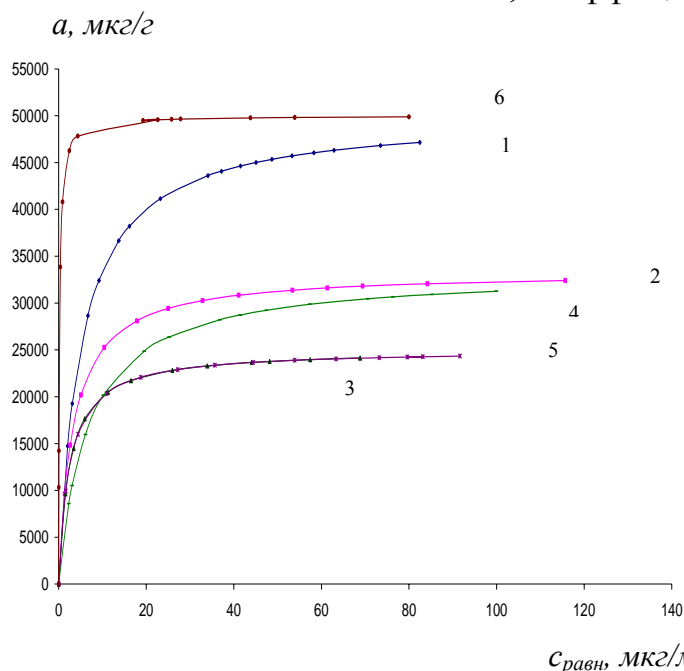


Рис. 4. Изотермы сорбции ионов Cr(VI) на сорбентах №1–6 ($m(\text{сорбента})=20$ мг, $V(\text{раствора})=20$ мл, $pH_{\text{онм}}$, $t=20^{\circ}\text{C}$)

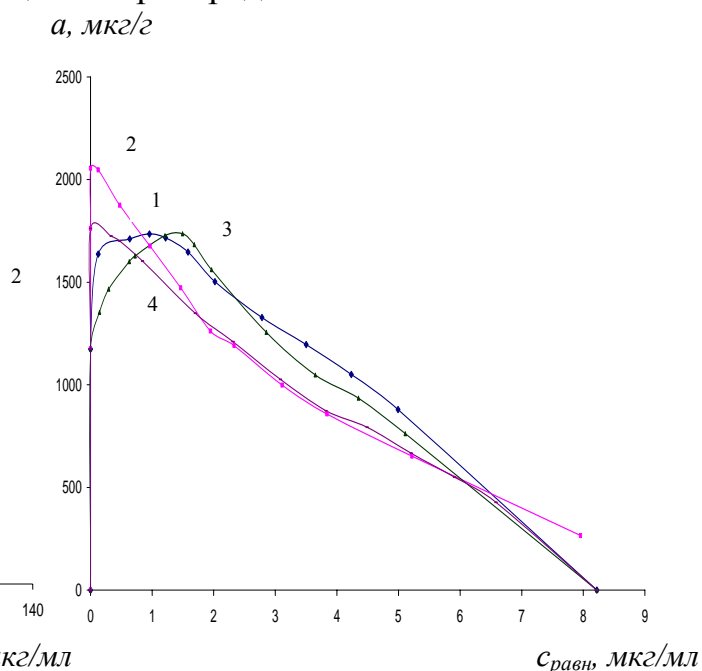


Рис. 5. Изотермы сорбции ионов P(V) на сорбентах №1–4 ($m(\text{сорбента})=20$ мг, $V(\text{раствора})=20$ мл, $pH_{\text{онм}}$, $t=20^{\circ}\text{C}$)

Установлено, что для исследуемых систем «Cr(VI) – сорбент» и «Cr(III) – сорбент» характерны изотермы Лэнгмюровского типа, так как обратная величина удельной абсорбции в значительной области концентраций есть линейная функция обратной величины равновесной концентрации ионов в растворе. На рис. 4 в качестве примера приведены изотермы сорбции ионов Cr(VI). Изотермы сорбции P(V) по форме значительно отличаются от представленных выше изотерм (рис. 5.). Полученные кривые вначале круто поднимаются вверх, проходят через максимум (CEC_{An^-}) и затем почти прямолинейно падают до нуля. Для объяснения такого снижения сорбции нами было сделано предположение, что при увеличении концентрации элемента в

исходном растворе в процессе сорбции увеличивается количество P(V) и в поверхностном слое сорбента. Это вероятно способствует агрегации ионов H_2PO_4^- в более крупные полиоксионы: $2 \text{H}_2\text{PO}_4^- + \text{HN}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7^- + \text{H}_2\text{O} + \text{N}^0$



Положительный заряд с ФАГ сорбента снимается, и крупные ионы не могут удерживаться в фазе полимера, сорбция прекращается.

При сопоставлении ИК-спектров сорбента №6, характеризующегося высоким сродством ко всем изучаемым элементам, и его соединений с Cr(III), Cr(VI), P(V) был обнаружен ряд отличий. В спектре сорбента №6 хорошо заметна широкая полоса (2683 см^{-1}), интерпретированная как ν N⁺-H гетероцикла. На спектре его комплекса с Cr(III) она практически исчезает. Такое изменение интенсивности рассматриваемой полосы говорит об образовании химической связи по донорно-акцепторному механизму между Cr(III) и атомом азота гетероцикла ФАГ. При этом происходит перераспределение электронной плотности, которое подтверждается значительным усилением полосы 1383 см^{-1} в ИК-спектре, отвечающей за валентные колебания связи C-N в гетероцикле; снижением интенсивности всех трех полос ($1612; 1562; 1493 \text{ см}^{-1}$), отвечающих за валентные колебания связей C=C бензольного кольца, что говорит о снижении сопряжения в системе (так как неподеленная электронная пара атома азота включилась в образование комплекса с хромом).

При сравнении спектров сорбента №6 и его ассоциата с Cr(VI) также можно заметить исчезновение широкой полосы $2683 \text{ (см}^{-1}\text{)}$. Это обстоятельство дает возможность предположить, что неподеленная электронная пара атома азота гетероцикла участвует в образовании связи между ФАГ полимера и ионами хрома. Однако следует отметить, что сорбция ионов Cr(VI) осуществлялась в кислой среде (pH 2,0–2,5), следовательно, атомы азота ФАГ должны быть протонированы. Для объяснения возникшего противоречия нами было сделано предположение о том, что в системе «водный раствор – сорбент» протекает процесс восстановления Cr(VI) до Cr(III). Предположение подтверждается тем, что в широком диапазоне концентраций элюентов (в качестве элюентов выступали растворы щелочей) не достигается полнота десорбции Cr(VI) с исследуемых сорбентов, а также литературными данными.

Анализ спектров сорбента №6 и его ассоциата с P(V) позволяет увидеть изменения в области $2683 \text{ (см}^{-1}\text{)}$. При этом наблюдается не исчезновение указанной полосы, а лишь некоторое снижение ее интенсивности. Следовательно, характер взаимодействия P(V) отличается от характера взаимодействия Cr(III) и Cr(VI) с исследуемым сорбентом. Вероятно, большую роль здесь играет ионное взаимодействие между протонированной формой атома азота гетероцикла и ионом H_2PO_4^- .

Для того чтобы определить, какие именно атомы в составе функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбентов имеют приоритет в процессе взаимодействия с изучаемыми ионами, были проведены расчеты

энергии систем и их равновесной геометрии полуэмпирическим квантово-химическим методом – РМЗ, доступным в пакете программ HyperChem Release 7.01 for Windows. Проанализировав результаты расчетов распределения зарядов на атомах ФАГ сорбентов, предположили, что наиболее низкие заряды на атомах азота обеспечивают им преимущественное протонирование в кислой среде, следовательно, они способны образовывать более прочные ионные ассоциаты с анионами (Cr(VI) и P(V)), а также приоритетную возможность их участия в качестве доноров неподеленных электронных пар при взаимодействии с Cr(III).

Так как наибольший практический интерес представляет сорбент №5 полистирол-метилбенз-триазол, то на рис. 6. представлены схематичные изображения структур ионных ассоциатов «сорбент №5 – Cr(VI)/P(V)» и комплекса «сорбент №5 – Cr(III)», образующиеся в условиях, создаваемых при использовании сорбента для индивидуального выделения и концентрирования указанных ионов.

Cr(III) при pH_{opt} 7,5–8,0 присутствует в растворе преимущественно в форме нейтрального соединения Cr(OH)₃, образуя в процессе сорбции с депротонированным атомом азота гетероцикла ФАГ сорбента №5 координационную связь: $\equiv N \rightarrow Cr(OH)_3$ (рис.6а.) Cr(VI) при pH_{opt} 2–2,5 взаимодействует с протонированным атомом азота в форме иона $HCrO_4^-$, образуя ионный ассоциат (рис.6б.). P(V) в оптимальных условиях сорбции (pH 5,5–6,0) присутствует в форме иона $H_2PO_4^-$ и также благодаря электростатическому взаимодействию с протонированным атомом азота образует ионный ассоциат «ФАГ сорбента №5 – $H_2PO_4^-$ » (рис.6б.)

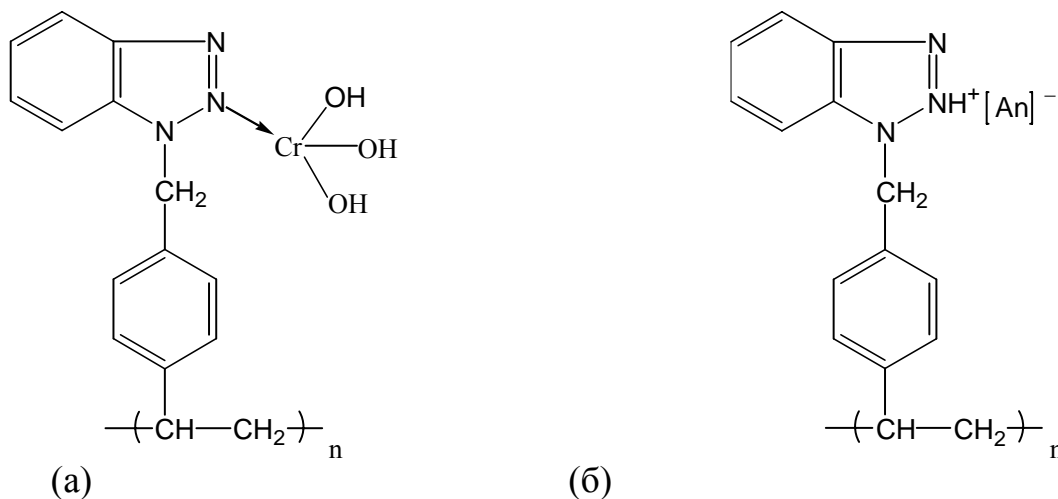


Рис. 6. Схематичное изображение структур комплекса «сорбент №5 – Cr(III)» (а) и ионных ассоциатов «сорбент №5 – Cr(VI)/P(V)» (б), где [An]⁻ – анионы в оптимальных условиях сорбции: $HCrO_4^-$, $H_2PO_4^-$

Разработка и применение новых методик индивидуального определения Cr(III), Cr(VI), P(V) в объектах окружающей среды.

Аналитическая ценность исследованных ПС определялась по следующим показателям: оптимальный диапазон значений pH сорбции (pH_{opt}), степень

сорбции (R , %), сорбционная емкость сорбентов ($CEC_{эл}$) по отношению к изучаемым элементам, коэффициенты распределения (D) элементов в системах «раствор-сорбент»; учитывалась также доступность исходных продуктов синтеза. На основании сопоставления указанных характеристик для практического применения был выбран наиболее перспективный сорбент полистирол-метилбенз-триазол (сорбент №5).

Исследования избирательности действия этого сорбента по отношению к Cr(III), Cr(VI) в присутствии наиболее распространенных в природных экосистемах макрокомпонентов, показали, что количественной сорбции не мешают $n \cdot 10^5$ кратные количества Na^+ , Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- ; $n \cdot 10^4$ – NH_4^+ , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Al^{3+} ; $n \cdot 10^3$ – K^+ , Ba^{2+} , Fe^{3+} , SO_4^{2-} ; $n \cdot 10^2$ – Pb^{2+} , Cd^{2+} , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} .

С целью повышения эффективности использования сорбента изучена зависимость степени десорбции от кислотности среды и природы элюента. Установлено, что количественная десорбция ионов Cr(III) происходит при элюировании их с сорбентов 20 мл раствора H_2SO_4 (2 моль/л) либо 10 мл раствора H_2SO_4 (4 моль/л). Смыть Р (V) с порции сорбента можно 20 мл раствора NaOH или KOH (0,1 моль/л), либо 10 мл раствора NaOH (0,5 моль/л). Переведение Cr(VI) в раствор с сорбента осуществлялось путем озонения последнего и растворения зольного остатка, так как в широком диапазоне концентраций элюентов не достигается полнота десорбции.

Разработанные новые сорбционно-атомно-абсорбционные методики индивидуального определения Cr(VI), Cr(III) и сорбционно-спектрофотометрическая методика определения Р(V) включают в себя следующие аналитические процедуры:

- отбор и подготовка проб к анализу;
- индивидуальное выделение микроколичеств изучаемых ионов в оптимальных условиях сорбции (рН, время, температура раствора, масса сорбента);
- десорбция определяемых элементов обработкой их ассоциатов с сорбентом растворами кислот (щелочей) или разложение сорбента с ионом;
- определение содержания элемента в аликвоте полученного раствора атомно-абсорбционным (хром) или спектрофотометрическим (фосфор) методом.

Для апробации сорбционно-спектрофотометрической методики определения Р(V) были исследованы модельные растворы, содержащие менее 2,35 мг/л Р(V). Исследование питьевых, природных и сточных вод г. Курска не проводилось, так как содержание определяемого компонента в них зачастую превышает 2,35 мг/л, что обусловлено естественными факторами.

Предел обнаружения Р(V) составил 7,7 мкг/л. Правильность определения Р(V) с предварительным концентрированием на сорбенте полистирол-метилбенз-триазоле проверена методом «введено-найдено» с применением стандартных растворов и использованием всех вышеописанных процедур на модельных растворах. Результаты проверки представлены в таблице 3.

Таблица 3

Результаты проверки правильности сорбционно-
спектрофотометрического определения Р(V) в стандартных модельных
растворах
(n = 5; P = 0,95)

Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r
0,10	0,115±0,01	0,09
0,15	0,15±0,01	0,01
0,30	0,31±0,02	0,06

Методика индивидуального определения Cr(VI) и Cr(III) в питьевой, природной и сточной водах представлена в двух вариантах. Первый вариант предусматривает количественное определение Cr(III) методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией (ААС ЭА) с предварительным выделением и концентрированием данной формы элемента с использованием сорбента. Концентрацию Cr(VI) определяют как разницу между общей концентрацией хрома в воде и концентрацией Cr(III). Валовое содержание ионов хрома проводят ААС ЭА. Второй вариант наоборот включает в себя количественное определение Cr(VI) ААС ЭА с предварительным выделением и концентрированием данной формы элемента с использованием сорбента. Концентрацию Cr(III) определяют как разницу между общей концентрацией хрома в воде и концентрацией Cr(VI). Валовое содержание ионов хрома проводят так же ААС ЭА.

Апробация методик индивидуального количественного определения Cr(III), Cr(VI) осуществлялась при исследовании питьевой воды Центрального округа г. Курска, природной воды реки Сейм, на участках выше и ниже по течению г. Курска, сточной воды, прошедшей все этапы очистки на городских очистных сооружениях, при анализе образцов почв, отобранных на территории полигона для хранения твердых бытовых отходов г. Курска (пос. Чаплыгино) и в лесной зоне, удаленной от г. Курска на 2 км. Результаты исследования природных и сточных вод по предложенным вариантам методики представлены в таблице 4. Известно, что концентрация Cr в питьевой воде колеблется 0,0023 до 0,079 мг/л. ПДК для Cr(III) = 0,5 мг/л, ПДК для Cr(VI) = 0,05 мг/л. В водоемах санитарно-бытового использования содержание хрома не должно превышать ПДК_в для Cr(VI) 0,05 мг/л, для Cr(III) 0,5 мг/л. Превышения уровня ПДК по Cr(III) и Cr(VI) для исследуемой питьевой и природной воды не было обнаружено.

Правильность определения Cr(III) и Cr(VI) с использованием разработанных методик проверена методом «введено-найденно» с применением стандартных растворов. В таблице 5 представлены результаты проверки сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III) и Cr(VI) в природных водах по двум вариантам методики.

Таблица 4

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III) и Cr(VI) в природных и сточных водах с использованием сорбента полистирол-метилбенз-триазола по двум вариантам методики
(n = 5; P = 0,95)

Объект анализа	Результаты, полученные с использованием варианта №1 методики			Результаты, полученные с использованием варианта №2 методики		
	Определяемая форма элемента	Найдено, мкг/л	S_r	Определяемая форма элемента	Найдено, мкг/л	S_r
р. Сейм, по течению выше г. Курска	Cr(III)	3,19±0,07	0,02	Cr(VI)	1,09±0,09	0,04
	Cr(VI) _p	1,11±0,08	0,05	Cr(III) _p	3,22±0,05	0,01
	Cr _{общ}	4,30±0,05	0,01	Cr _{общ}	4,30±0,05	0,01
р. Сейм, по течению ниже г. Курска	Cr(III)	4,31±0,02	0,01	Cr(VI)	1,63±0,05	0,03
	Cr(VI) _p	1,62±0,10	0,05	Cr(III) _p	4,30±0,02	0,02
	Cr _{общ}	5,93±0,03	0,02	Cr _{общ}	5,93±0,03	0,02
Сточные воды городских очистных сооружений г. Курска	Cr(III)	61,75±6,68	0,08	Cr(VI)	121,00±7,89	0,05
	Cr(VI) _p	120,02±11,17	0,06	Cr(III) _p	60,76±6,17	0,02
	Cr _{общ}	181,77±9,96	0,04	Cr _{общ}	181,77±9,96	0,04

Таблица 5

Результаты проверки правильности сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III) и Cr(VI) в природных водах по двум вариантам методики
(n = 5; P = 0,95)

Результаты, полученные с использованием варианта №1 методики					Результаты, полученные с использованием варианта №2 методики				
Определяемая форма элемента	Исходное содержание, мкг/л	Введено Cr(III), мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r	Определяемая форма элемента	Исходное содержание, мкг/л	Введено Cr(VI), мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
воды р. Сейм по течению выше г. Курска									
Cr(III)	3,19	1,5	4,68±0,08	0,01	Cr(VI)	1,09	1,0	2,10±0,05	0,02
		3,0	6,19±0,14	0,02			1,5	2,60±0,09	0,03
Cr(VI) _p	1,11	1,5	1,11±0,05	0,03	Cr(III) _p	3,22	1,0	3,23±0,07	0,02
		3,0	1,08±0,11	0,07			1,5	3,19±0,07	0,02
Cr _{общ}	4,30	1,5	5,80±0,04	0,01	Cr _{общ}	4,30	1,0	5,33±0,04	0,02
		3,00	7,27±0,11	0,02			1,5	5,80±0,04	0,01
воды р. Сейм по течению ниже г. Курска									
Cr(III)	4,31	1,5	5,86±0,10	0,02	Cr(VI)	1,63	1,5	3,14±0,07	0,02
		3,00	7,31±0,16	0,02			3,0	4,64±0,05	0,01
Cr(VI) _p	1,62	1,5	1,57±0,07	0,03	Cr(III) _p	4,30	1,5	4,29±0,04	0,01
		3,0	1,63±0,03	0,02			3,0	4,30±0,02	0,01
Cr _{общ}	5,93	1,5	7,43±0,06	0,01	Cr _{общ}	5,93	1,5	7,43±0,06	0,01
		3,0	8,94±0,05	0,01			3,0	8,94±0,05	0,01

Методика определения Cr(III) в моче человека была апробирована при исследовании мочи курильщиков и некурящих. Результаты исследования представлены в таблице 6. В таблице 7 приведены результаты проверки правильности методики определения Cr(III) в моче. Среднее содержание хрома в моче здорового человека составляет 0,1–1,5 мкг/л. Повышенная концентрации до 25–50 мкг/л свидетельствует о серьезной интоксикации организма данным элементом.

Таблица 6

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III) в моче с использованием сорбента полистирол-метилен-бенз-триазола
(n = 3; P = 0,95)

№п/п	Пол испытуемого	Найдено, мкг/л	S_r
Моча взрослых людей, не имеющих профессиональных вредностей и некурящих			
1	ж	1,97±0,09	0,02
2	ж	1,53±0,13	0,09
3	ж	1,87±0,05	0,05
4	ж	1,45±0,04	0,02
Моча детей			
1	ж	1,06±0,01	0,01
2	ж	0,45±0,01	0,01
3	м	0,63±0,01	0,02
4	м	0,74±0,05	0,03
Моча взрослых людей, не имеющих профессиональных вредностей и курящих более 5 лет			
1	м	4,08±0,13	0,04
2	м	8,13±0,09	0,05
3	м	4,52±0,07	0,03
4	м	3,48±0,11	0,07

Таблица 7

Результаты проверки правильности сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cr(III) в моче с использованием сорбента полистирол-метилен-бенз-триазола
(n = 5; P = 0,95)

Определяемая форма элемента	Исходное содержание компонента, мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
Cr(III)	1,45	1,0	2,45±0,02	0,02
		1,5	2,94±0,14	0,01

Установлено, что среднее содержание хрома в моче первой группы испытуемых составило 1,7 мкг/л, что немного выше верхней границы диапазона средних содержаний, приводимых в литературе. Концентрация хрома в исследуемой детской моче не превышает допустимых уровней. Среднее содержание хрома в моче курильщиков 5,1 мкг/л, что в 3 раза

выше, чем у некурящих. При этом отмечено, что с увеличением стажа курения концентрация хрома в моче повышается.

Предел обнаружения Cr(III) с использованием предлагаемых методик составил 12 нг/л, а Cr(VI) 15 нг/л.

Выводы

1. Рассмотрены наиболее широко используемые методы пробоподготовки и количественного определения хрома и фосфора при анализе объектов окружающей среды. Обобщены литературные сведения по применению сорбционных методов разделения и концентрирования Cr(III), Cr(VI) и P(V) при их определении в биологических и абиотических объектах. Показаны преимущества использования полимерных сорбентов (ПС), содержащих привитые функционально-аналитические группы при определении индивидуальных форм исследуемых элементов. Обоснована необходимость поиска, изучения и практического применения новых ПС для концентрирования и выделения Cr(III), Cr(VI) и P(V) при анализе объектов окружающей среды со сложным химическим составом.

2. Систематически изучены физико-химические и аналитические свойства новой группы сорбентов, имеющих в своем составе азотсодержащие функционально-аналитические группы. Определены оптимальные условия сорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V) и аналитические характеристики процесса. Изучена избирательность действия сорбентов по отношению к Cr(III), Cr(VI) и P(V) на фоне значительных количеств сопутствующих ионов.

3. Определены графически и рассчитаны по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха константы ионизации кислотных групп сорбентов. Впервые для изученных сорбентов определены формы их существования в растворе при заданных значениях pH. Построены кривые распределения равновесных форм сорбента в зависимости от кислотности среды.

4. Построены и проанализированы изотермы сорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V) изученными сорбентами.

5. Впервые проведены ИК-спектроскопические исследования данных сорбентов и их соединений с указанными элементами. Подтверждено участие атомов азота ФАГ сорбентов в образовании химических связей с изучаемыми анионами.

6. Осуществлены квантово-химические расчеты энергии систем и их равновесных геометрий с использованием пакета программ HyperChem Release 7.01 for Windows. Установлены атомы азота в составе ФАГ сорбента, имеющие приоритет в процессе взаимодействия с изучаемыми ионами.

7. Предложен и обоснован вероятный характер химической связи Cr(III), Cr(VI) с P(V) с изученными сорбентами.

8. При сопоставлении основных показателей, характеризующих процесс сорбции Cr(III), Cr(VI) и P(V) изученными сорбентами показана перспективность практического применения сорбента полистирол-метилен-

бенз-триазола для индивидуального выделения указанных форм элементов из растворов сложного состава.

9. Разработаны оригинальные методики количественного определения Cr(III), Cr(VI) и P(V) в объектах окружающей среды. Новые методики анализа вод, почв, мочи человека апробированы на реальных объектах. Их применение обеспечивает получение правильных результатов, что подтверждено с использованием метода «введено-найдено». Методики апробированы и внедрены в практику, что подтверждено актами внедрения.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

1. Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Аникин В.Ю., Розовский Ю.Г. Физико-химические свойства сорбентов на основе аминополстирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида // Журнал физической химии, 2007, Т.81, №3. – С. 532–535.

2. Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Аникин В.Ю., Розовский Ю.Г. Исследование сорбции фосфора полимерными сорбентами на основе аминополстирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида // Журнал неорганической химии, 2007, Т.52., №10. – С. 1740–1744.

3. Аникин В.Ю., Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Розовский Ю.Г. Определение хрома (VI) и хрома (III) в почвах, питьевых, природных и сточных водах с использованием нового полимерного хелатного сорбента // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2008, №6 – С15–19.

4. Косолапова Н.И., Басаргин Н.Н., Дорофеева Е.А., Аникин В.Ю. ИК-спектроскопические исследования сорбентов полистирол-метилен-бенз-триазола, полистирол-метилен-бенз-имидазола и их ассоциатов с Cr(III), Cr(VI) и P(V) // Москва, 2007. – Деп. в ВИНТИ, 30.10.07., №10.02 – В 2007.

5. Косолапова Н.И., Басаргин Н.Н., Аникин В.Ю. Новый метод определения Cr(III) в моче с использованием сорбента полистирол-метилен-бенз-триазола // Москва, 2007. – Деп. в ВИНТИ, 30.10.07., №10.03 – В 2007.

6. Косолапова Н.И. Сравнение применимости методов определения хрома в различных растворах // Материалы межвузовской научной конференции «Проблемы экологии в науке и образовании». – Курск, 2004. – С. 50–53.

7. Косолапова Н.И., Сапрыкина А.В., Татаринев А.А., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. Определение статической емкости полимерных хелатообразующих сорбентов на основе аминополстирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида // Сборник тезисов докладов VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» Т.1. – Новосибирск, 2004. – С. 231.

8. Косолапова Н.И., Аникин В.Ю. Выбор типа сорбента и условий сорбции на основе форм сорбируемого элемента // Сборник статей по материалам конференции, посвященной 50-летию кафедры химии КГУ «Современные проблемы химии и химического образования». – Курск, 2006. – С. 88–91.

9. Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И., Аникин В.Ю., Розовский Ю.Г. Физико-химические свойства и условия сорбции хрома (VI) полимерными сорбентами с азотсодержащими гетероциклами // Сборник материалов межрегиональной

научно-методической конференции «Актуальные проблемы химии и методики ее преподавания». – Нижний Новгород, 2006. – С. 186–187.

10. Косолапова Н.И. Разработка метода предварительного концентрирования Cr(VI) сорбентами на основе аминополистирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида из воды и почвенной вытяжки // Материалы научно-практической конференции Курского отделения Всероссийского общества почвоведов имени В.В. Докучаева «Проблемы почвоведения. Земледелия и экологии центрального Черноземья». – Курск, 2007. – С. 64–66.

11. Косолапова Н.И. Басаргин Н.Н., Аникин В.Ю. Исследование изотерм сорбции Cr(VI) сорбентами на основе аминополистирола и 4-амино-N-азо-бензолсульфамида // Материалы II всероссийской конференции с международным участием (к юбилею академика Ю.А.Золотова «Аналитика России 2007»). – Краснодар, 2007. – С. 218.

12. Басаргин Н.Н., Косолапова Н.И. Аникин В.Ю. Исследование изотерм сорбции Cr(VI) сорбентами полистирол-метилен-бенз-триазолом и полистирол-метилен-бенз-имидазолом // Сборник тезисов докладов XVIII Менделеевского съезда по общей и прикладной химии в 5 томах. Т.4. – М.: Граница, 2007. – С. 78.

13. Косолапова Н.И. Новый способ индивидуального определения Cr(III) и Cr(VI) в водах различных типов // Материалы докладов XV Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов». [Электронный ресурс] – М.: Изд-во МГУ; СП МЫСЛЬ, 2008 – 1 электр. опт. диск.

КОСОЛАПОВА НАТАЛЬЯ ИГОРЕВНА

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ХРОМА (III), ХРОМА (VI) И
ФОСФОРА (V) ПОЛИМЕРНЫМИ СОРБЕНТАМИ
И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В АБИОТИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Автореферат

Лицензия на издательскую деятельность
ИД№06248 от 12.11.2001 г.

Подписанов печать «22» сентября 2008 г. Формат 60x84/16
Тираж 100 экз. Усл. печ. л. 1,4 Заказ № _____

Курский государственный университет
305000, г. Курск, ул. Радищева, д. 33

Отпечатано в лаборатории информационно-методического обеспечения КГУ