

В.А. Дорошук, М.С. Межуева, С.А. Лелюшок, С.А. Куличенко

## АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА И МАРГАНЦА В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ МИЦЕЛЛЯРНО-ЭКСТРАКЦИОННЫМ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ

Изучена мицеллярная экстракция цинка и марганца в присутствии сульфарсазена и катионных ПАВ фазами неионного ПАВ при температуре помутнения. Предложены условия атомно-абсорбционного определения ионов металлов в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием.

**ВВЕДЕНИЕ.** Цинк и марганец относятся к группе биометаллов с низким содержанием в объектах окружающей среды [1]. Физиологическое значение и биологическая роль марганца достаточно многообразны. Он стимулирует процессы роста, образования костной и нормального функционирования соединительной ткани [1]. Ионы цинка входят в состав более ста ферментов, обеспечивают стабильность биологических мембран и заживление ран [1]. Поэтому определение содержания таких металлов в природных водах является актуальной задачей аналитической и экологической химии. Определение цинка и марганца в таких объектах проводят с использованием предварительного концентрирования, как правило, методом экстракции органическими растворителями или с помощью сорбции на химически модифицированных кремнеземах [2, 3]. Однако сорбционно-фотометрические методики вследствие низкой селективности мало пригодны для определения металлов в природных водах. Недостатком экстракционного концентрирования является, в первую очередь, токсичность используемых растворителей и достаточно низкие коэффициенты концентрирования [3].

Экологически безопасной альтернативой классической экстракции органическими растворителями выступает интенсивно развивающийся метод мицеллярной экстракции микрокомпонентов фазами неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) при температуре помутнения [4—6]. Так, растворимость неионных ПАВ в воде обусловлена образованием системы водородных связей между атомами кислорода полиоксиэтиленовой цепи НПАВ и молекулами воды [7]. При нагревании растворов НПАВ выше некоторой температуры — температуры помутнения ( $T_{\text{п}}$ ), такие водородные связи разрушаются, и происходит фазовое расслоение. В результате образуются две фа-

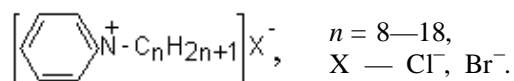
зы, одна из которых сформирована крупными гидратированными мицеллами НПАВ (мицеллярная фаза НПАВ), а вторая представляет собой водный раствор неионного ПАВ с концентрацией, близкой к критической концентрации мицеллообразования. В целях концентрирования используют мицеллярную фазу НПАВ. Мицеллярная экстракция фазами НПАВ обеспечивает более высокие коэффициенты абсолютного концентрирования при использовании небольших объемов пробы (10—100 мл), легко сочетается с основными физико-химическими методами определения, существенно повышает экобезопасность анализа, и, в ряде случаев, улучшает метрологические характеристики гибридных методик [8—10].

Цель работы — изучение возможности применения мицеллярной экстракции для совместного концентрирования цинка и марганца и разработка условий их атомно-абсорбционного определения в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием. В качестве реагента для мицеллярной экстракции цинка и марганца использовали сульфарсазен (СА). Выбор реагента был обусловлен его способностью к образованию устойчивых комплексных соединений с ионами  $Zn^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  и возможностью модификации гидрофобности аналитических форм катионными ПАВ по незадействованным на комплексобразование сульфо- и арсоногруппам.

**РЕАГЕНТЫ И АППАРАТУРА.** В качестве неионного ПАВ использовали препарат Triton X-100 (фирма Merck) — 4-(1,1,3,3-тетраметилбутил)-фенил-полиэтиленгликоль ( $4(C_8H_{17})C_6H_4(OCH_2CH_2)_{10}OH$ ). Выбор Triton X-100 был обусловлен его способностью к быстрому формированию фаз при нагревании растворов, компактностью и приемлемой вязкостью формируемой мицеллярной фазы НПАВ. Растворы Triton X-100 готови-

ли растворением навески препарата в дистиллированной воде.

Растворы сульфарсазена (ч.д.а, РЕАХИМ) готовили растворением точной навески препарата в водных растворах НПАВ. Рабочие растворы цинка и марганца готовили согласно [11]. Использовали галогениды алкилпиридиниев с различной длиной углеводородного радикала ( $n$ ) общей формулы:



В качестве катионных ПАВ также использовали галогениды алкиламмониев с  $n = 6-16$ .

Спектры поглощения растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-46 и фотоколориметра КФК-3, кислотность растворов — рН-метром рН340 со стеклянным электродом ЭСЛ-43-07.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.** Водные растворы НПАВ ( $V_0 = 10$  мл), содержащие необходимые компоненты, помещали в калиброванные мерные цилиндры, закрепляли в штативе и погружали в стеклянную водяную баню. Нагревание проводили со скоростью  $\approx 1$  °С/мин. Температуру растворов контролировали термометрами, погруженными в один из цилиндров и непосредственно в водяную баню. При достижении температуры помутнения наблюдали характерную опалесценцию растворов и выдерживали систему при этой температуре до полного расслоения фаз. Плотность мицеллярной фазы несколько выше плотности воды, и мицеллярная фаза НПАВ собиралась на дне цилиндра. Специфика препаратов серии Triton состоит в очень медленном растворении образовавшейся при температуре помутнения мицеллярной фазы и возврате системы к равновесному гомогенному состоянию. Поэтому после разделения фаз и охлаждения растворов до комнатной температуры водную фазу отделяли декантацией.

Распределение цинка и марганца контролировали с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС 1N при 213.9 и 279.5 нм соответственно. Горючая смесь: ацетилен—воздух. На основе полученных данных рассчитывали степень извлечения ( $R$ ) и коэффициенты распределения ( $D$ ) цинка и марганца в системе вода—фаза Triton X-100.

Мицеллярно-экстракционному извлечению аналитов предшествует сольubilизация аналитической формы в мицеллярных растворах неионного ПАВ [12]. При этом протекающие сольуби-

лизационные процессы могут изменять характеристики комплексообразования ионов металлов по сравнению с водными растворами. Поэтому в работе изучили комплексообразование цинка и марганца с сульфарсазеном и КПАВ в присутствии неионного ПАВ Triton X-100. Спектр светопоглощения комплекса Zn–СА в 1 %-м растворе НПАВ характеризуется максимумом при  $\lambda = 490$  нм. Введение в исследованную систему бромида тетрадецилпиридиния (ТДПБ) приводит к смещению максимума поглощения трехкомпонентного комплекса в коротковолновую область на 10 нм. Образование комплексных соединений Zn–СА и Zn–СА–ТДПБ наблюдается при  $\text{pH} > 7.5$ . Спектры светопоглощения комплексных соединений Mn–СА

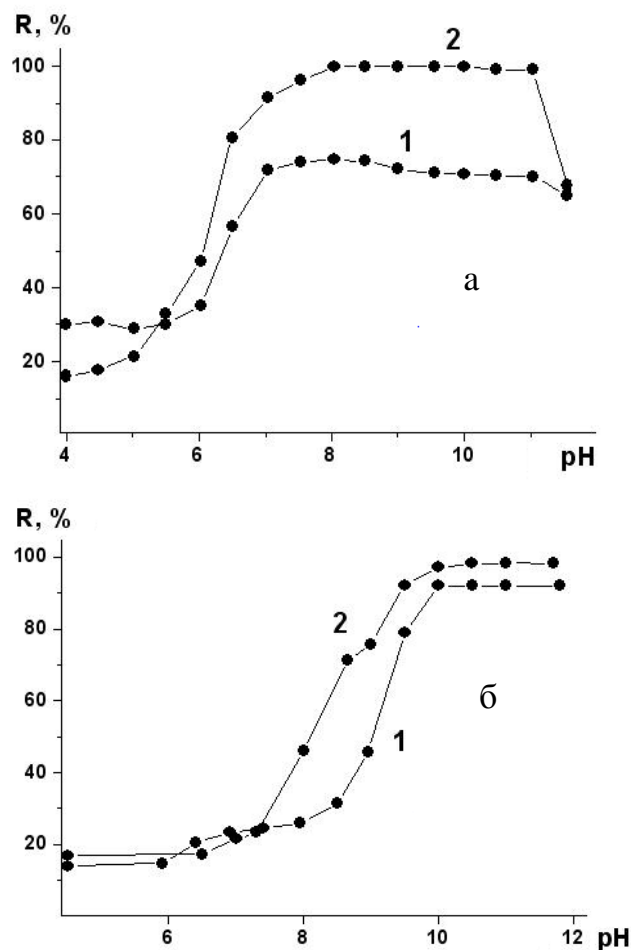


Рис. 1. Зависимость степени извлечения цинка (а) и марганца (б) в фазу Triton X-100 в двухкомпонентной системе М–СА (1) и трехкомпонентной системе М–СА–ТДПБ (2) от величины рН.  $C_{\text{Zn}} = 1.95$ ,  $C_{\text{Mn}} = 1.1$  мкг/мл,  $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{ТДПБ}} = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$ .

( $\text{pH} > 7$ ) и  $\text{Mn-CA-ТДПБ}$  ( $\text{pH} > 9$ ) в 1 %-м растворе Triton X-100 характеризуются максимумами при  $\lambda$  500 и 510 нм соответственно. Методом сдвига равновесия установлено образование в 1 %-м растворе НП АВ комплексных соединений с соотношением  $\text{M} : \text{CA} = 1:1$  и  $\text{M} : \text{CA} : \text{ТДПБ} = 1:1:2$ . При этом, координация катионов ТДПБ происходит по сульфо- и арсоногруппе сульфарсазена.

Установлено, что в присутствии сульфарсазена цинк и марганец извлекаются в мицеллярную фазу Triton X-100 на  $\approx 70$  и 90 % соответственно (рис. 1, кривые 1). Неполное извлечение ионов металлов из водных растворов индивидуальным реагентом объясняется гидрофильностью образующихся в системе комплексных соединений. Так, комплексы  $\text{Zn-CA}$  и  $\text{Mn-CA}$  в водно-мицеллярном растворе Triton X-100 находятся в анионных формах за счет диссоциации незадействованной в комплексообразовании сульфогруппы СА.

Удобным и эффективным приемом повышения гидрофобности комплексных соединений ионов металлов с органическими аналитическими реагентами является их модификация катионными ПАВ [12]. Так, введение в исследованные системы бромидов тетрадецилпиридиния способствует количественному ( $R > 99\%$ ) извлечению цинка и марганца в мицеллярную фазу Triton X-100. При этом ионы цинка и марганца извлекаются в мицеллярную фазу в интервале  $\text{pH}$  8—11 и 9.5—12 соответственно. Таким образом, образование электронейтральных гидрофобных трехкомпонентных комплексов приводит к полному извлечению ионов металлов в мицеллярную фазу.

Зависимости степени извлечения цинка и марганца в присутствии СА в фазу Triton X-100 от концентрации ТДПБ имеют вид кривых насыщения с выходом на плато при  $C_{\text{ТДПБ}} = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л (рис. 2). Полученные результаты позволяют создать условия для совместного мицеллярно-экстракционного концентрирования цинка и марганца в фазу НП АВ.

Изучение влияния длины углеводородного радикала ( $n$ ) катионных ПАВ галогенидов алкиламмониев и алкилпиридиниев на мицеллярную экстракцию цинка и марганца с СА позволило проследить влияние общей гидрофобности трехкомпонентного комплекса на его распределение в системе вода—фаза НП АВ. Увеличение длины углеводородного радикала КПАВ монотонно повышает степень извлечения цинка в мицеллярную фазу с дальнейшим выходом зависимостей  $R=f(n)$  на пла-

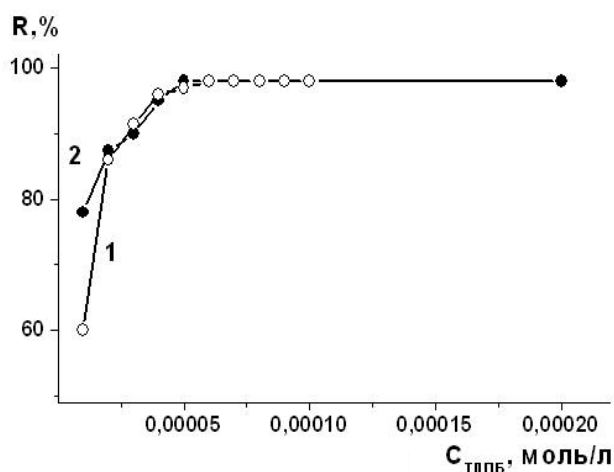


Рис. 2. Зависимость степени извлечения цинка (1) и марганца (2) в присутствии СА в фазу Triton X-100 от концентрации ТДПБ.  $C_{\text{Zn}} = 1.95$ ,  $C_{\text{Mn}} = 1.1$  мкг/мл,  $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{pH}$  10,  $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$ .

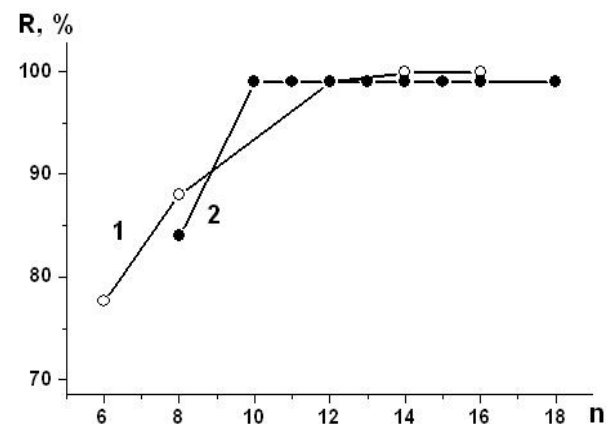


Рис. 3. Зависимость степени извлечения цинка в присутствии СА в фазу Triton X-100 от длины углеводородного радикала катионов алкиламмония (1) и алкилпиридиния (2).  $C_{\text{Zn}} = 1.95$  мкг/мл,  $C_{\text{СА}} = 6 \cdot 10^{-5}$ ,  $C_{\text{КПАВ}} = 9 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $\text{pH}$  10,  $C_{\text{НПАВ}} = 1\%$ .

то (рис. 3). При использовании для модификации комплекса солей алкиламмония полное мицеллярно-экстракционное извлечение цинка в фазу НП АВ наблюдается при  $n \geq 12$ . Галогениды алкилпиридиния обеспечивают количественное извлечение металла уже при  $n \geq 10$ . Аналогичные результаты были получены и при мицеллярной экстракции марганца. Следует отметить, что в литературе не удалось найти данных о различном влиянии катионов алкиламмония и алкилпиридиния на условия образования, состав и свойства трехкомпонентных комплексов металл—реагент—катионное ПАВ. С

Результаты определения цинка и марганца в природных водах по предложенной методике ( $P=0.95$ ,  $n=4$ )

Объект (место отбора пробы, май 2009 г.)	Марганец				Цинк			
	Найдено, мкг/л	$S_r$	Найдено согласно [13], мкг/л	$S_r$	Найдено, мкг/л	$S_r$	Найдено согласно [13], мкг/л	$S_r$
р. Десна (с. Осещино)	71 ± 3	0.03	68 ± 4	0.04	31 ± 3	0.07	34 ± 5	0.10
Киевское водохранилище	26 ± 3	0.06	29 ± 4	0.08	45 ± 4	0.05	43 ± 4	0.06
Озеро (с. Малютянка)	91 ± 3	0.02	88 ± 4	0.05	13 ± 2	0.08	10 ± 4	0.10
р. Йохаган-Су (с. Соколиное, АР Крым)	15 ± 3	0.07	14 ± 3	0.09	88 ± 2	0.02	92 ± 4	0.03

нашей точки зрения дифференциальное влияние катионов алкиламмония и алкилпиридиния с одинаковой длиной углеводородного радикала на мицеллярно-экстракционное извлечение ионов металлов можно объяснить большей гидрофобностью именно алкилпиридиниев. Таким образом, при использовании для мицеллярной экстракции в качестве аналитической формы трехкомпонентных комплексов металл—реагент—катионное ПАВ предпочтительным представляется применение галогенидов алкилпиридиниев.

С учетом полученных данных разработаны условия атомно-абсорбционного определения цинка и марганца в природных водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием в фазу НП АВ.

**МЕТОДИКА ОПРЕДЕЛЕНИЯ.** Пробу воды объемом 100 мл подкисляли азотной кислотой до pH 1–2 и обрабатывали ультразвуком в течение 5 мин. В подготовленной воде растворяли 0.5 г препарата Triton X-100, 0.055 г сульфарсазена и 0.01 г бромида тетрадецилпиридиния. С помощью раствора гидроксида калия устанавливали pH раствора 10.0. Нагревали раствор на водяной бане до температуры помутнения ( $\approx 68^\circ\text{C}$ ) и выдерживали при этой температуре на протяжении 30 мин до полного расслоения фаз. После охлаждения водную фазу отделяли декантацией, а образовавшуюся мицеллярную фазу разбавляли дистиллированной водой до 5 мл и проводили атомно-абсорбционное определение цинка и марганца. Содержание металлов в пробе находили по градуировочному графику.

Методика была проверена методом “введено—найденно” и апробирована при определении цинка и марганца в природных водах (таблица). Правильность полученных результатов контролировали согласно [13] с использованием для концентриро-

вания упаривание пробы. Полученные данные свидетельствуют об удовлетворительной правильности и воспроизводимости результатов определения металлов в предложенных условиях. С учетом концентрирования нижний предел определения цинка и марганца ( $3\sigma$ ) по разработанной методике составляет 5 и 10 мкг/л соответственно (пламя — смесь ацетилена и воздуха). Методика обеспечивает 20-кратное концентрирование ионов металлов при использовании для анализа 100 мл воды.

Таким образом, в работе изучена мицеллярная экстракция цинка и марганца фазами неионного поверхностно-активного вещества Triton X100 в присутствии сульфарсазена и катионных ПАВ. Показано, что полное совместное извлечение металлов в виде трехкомпонентных комплексных соединений металл—сульфарсазен—бромид тетрадецилпиридиния в мицеллярную фазу наблюдается в интервале pH 9.5–11. Предложена методика атомно-абсорбционного определения металлов в водах с предварительным мицеллярно-экстракционным концентрированием при температуре помутнения. Методика апробирована при определении содержания цинка и марганца в природных водах.

**РЕЗЮМЕ.** Вивчено міцелярну екстракцію цинку і маргану у присутності сульфарсазена та катіонних ПАВ фазами неіонної ПАВ при температурі помутніння. Запропоновано умови атомно-абсорбційного визначення іонів металів у природних водах з попереднім міцелярно-екстракційним концентруванням.

**SUMMARY.** The cloud point extraction of zinc and manganese by phases of non-ionic surfactant Triton X-100 in the presence of sulpharsazene and cationic surfactants was studied. The procedure of atomic absorption determination of metals in natural waters after cloud point preconcentrating was elaborated.

- 
1. *Крамаренко В.Ф.* Токсикологическая химия. –Киев: Высш. шк., 1989.
  2. *Matsuoka S., Yoshimura K.* // *Anal. Chim. Acta.* -2010. -**664**, № 1. -P. 1—18.
  3. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1998.
  4. *Hinze W.L., Pramauro E.* // *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* -1993. -**24**, № 2. -P. 133—177.
  5. *Garrido M., Di Nesio M.S., Lista A.G. et al.* // *Anal. Chim. Acta.* -2004. -**502**, № 2. -P. 173—177.
  6. *Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Lelyushok S.O.* // *Talanta.* -2003. -**59**, № 4. -P. 767—773.
  7. *Поверхностно-активные вещества и композиции.* Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. -М.: ООО Фирма Клавель, 2002.
  8. *Kulichenko S.A., Doroschuk V.O., Gonta N.A.* // *Chemical Papers.* -2010. -**64**, № 1. -P. 91—97.
  9. *Куцевская Н.Ф., Горбачевский А.Н., Дорошук В.А., Куличенко С.А.* // *Химия и технол. воды.* -2008. -**30**, № 5. -С. 521—543.
  10. *Doroschuk V.O., Kulichenko S.A., Lelyushok S.O.* // *J. Colloid Interf. Sci.* -2005. -**291**, № 1. -P. 251—255.
  11. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Изд-во АН СССР, 1964.
  12. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. -М.: Наука, 1991.
  13. *Лурье Ю.Ю.* Аналитическая химия промышленных сточных вод. -М.: Химия, 1984.

Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко

Поступила 08.02.2011