

## **Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов**

**С.Л. Дидух\*, В.Н. Лосев**

*Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл» Сибирского федерального университета, Российская Федерация, 660041, Красноярск, пр. Свободный, 79*

\*Адрес для переписки: Дидух Светлана Леонидовна, E-mail: semdid@mail.ru

Поступила в редакцию 25 января 2017 г., после исправлений – 17 февраля 2017 г.

Для сорбционно-фотометрического и тест-определения меди в варианте индикаторных трубок предложены сорбенты на основе оксидов алюминия, циркония и титана, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином (ПГМГ) и батокупроиндисульфокислотой (**Batocuprsulfo**). Эффективное закрепление реагента на поверхности неорганических оксидов, предварительно модифицированных ПГМГ, достигается в диапазоне pH = 3.0-7.0. Максимальная поверхностная концентрация Batocuprsulfo на поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, составляет 22, 11 и 7 мкмоль/г для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> соответственно. При сорбции Cu(II) в присутствии восстановителя (гидроксиламина гидрохлорида) на поверхности сорбентов образуется комплекс Cu(I) : Batocuprsulfo = 1 : 2, имеющий оранжевую окраску и максимум при 490 нм в спектрах диффузного отражения. Количественное извлечение Cu(I) неорганическими оксидами, модифицированными ПГМГ и Batocuprsulfo, достигается из растворов с pH = 6.0-7.0 и не зависит от природы матрицы сорбента. Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса Cu(I) сохраняется в диапазоне pH = 6.0-7.0. Образование окрашенных комплексов Cu(I) на поверхности сорбентов использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения с использованием спектроскопии диффузного отражения. Наибольшей чувствительностью характеризуется методика с использованием в качестве матрицы сорбента оксида алюминия. Предел обнаружения Cu(I), рассчитанный по 3s-критерию, равен 0.02 мкг/0.1 г сорбента. Линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне 0.1-15.0 мкг Cu на 0.1 г сорбента. С использованием оксида алюминия, модифицированного ПГМГ и Batocuprsulfo, в качестве тест-системы разработана методика тест-определения меди в природных водах по длине окрашенной зоны с минимально определяемой концентрацией меди 2 мкг/л. Правильность методик подтверждена методом «введено-найдено» и сопоставлением с результатами, полученными независимым методом – АЭС-ИСП.

**Ключевые слова:** медь, сорбционное концентрирование, неорганические оксиды, модифицирование, батокупроиндисульфокислота, сорбционно-фотометрическое определение, тест-определение.

For citation: *Analitika i kontrol'* [Analytics and Control], 2017, vol. 21, no. 1, pp. 49-56

DOI: 10.15826/analitika.2017.21.1.005

## **Adsorption-photometric and test-determination of copper in aqueous media using the oxides modified with polyhexamethylene guanidine and bathocuproinedisulfonic acid**

**Didukh S.L.\*, Losev V.N.**

*Scientific research engineering centre "Kristall" Siberian Federal University, Svobodnyi pr., 79, Krasnoiaarsk, 660041, Russian Federation*

\*Corresponding author: Svetlana L. Didukh, E-mail: semdid@mail.ru

Submitted 25 January 2017, received in revised form 17 February 2017

Adsorbents based on aluminium, zirconium and titanium oxides sequentially modified with polyhexamethylene guanidine (**PHMG**) and bathocuproinedisulfonic acid (**Batocuprsulfo**) were proposed for the adsorption-photometric and test-determination of copper in the variant of test tubes. An effective reagent fixation on the surface of inorganic oxides preliminarily modified with PHMG was attained in the range of pH 3-7. The adsorption capacity of the adsorbents for Batocuprsulfo was 22, 11, 7  $\mu\text{mol/g}$  for  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , and  $\text{TiO}_2$ , respectively. Complex compound of Cu(I) with Batocuprsulfo and stoichiometry Cu:Batocuprsulfo=1:2 was formed on the adsorbents surface during Cu(II) adsorption in the presence of reducing agent – hydroxylamine; it was orange colored with maximum at 490 nm in the diffuse reflectance spectra. The quantitative extraction of Cu(I) and the maximum intensity of the surface color of Cu(I) complex was attained from the solutions with pH 6.0–7.0. This effect was used for developing the procedures for adsorption-photometric determination of Cu(I). The most sensitive procedure used aluminium oxide as an adsorbent matrix. The detection limit of Cu(I) determination calculated by the 3s-criterion was 0.02  $\mu\text{g}/0.1$  g of the adsorbent. The calibration curves were linear over the range of 0.1 - 15.0  $\mu\text{g}/0.1$  g. The test-procedure for determination of copper by the length of colored area was developed. The minimum determined concentration of copper was 2  $\mu\text{g/L}$ . The proposed methods were used for the determination of Cu(I) in mineral and natural waters. The results obtained were confirmed by the added–found method, and the results of atomic-emission method with inductively coupled plasma.

**Key words:** copper(II), adsorption, inorganic oxides, modified, bathocuproinedisulfonic acid, diffuse reflectance spectroscopy, test determination

## ВВЕДЕНИЕ

Для организма человека медь является одним из важнейших микроэлементов: участвует в процессах обмена веществ, в тканевом дыхании, повышает устойчивость организма к некоторым инфекциям и пр. Однако высокие концентрации меди могут приводить к расстройствам нервной системы, нарушениям функций печени и почек, болезни Вильсона-Коновалова и др. Медь в организм человека попадает вместе с продуктами питания и питьевой водой. Поэтому контроль за ее содержанием в данных объектах является важной задачей.

Для определения ионов металлов в природных, питьевых и водопроводных водах широко используются сорбционно-фотометрические и тест-методы, основанные на образовании интенсивно окрашенных соединений выделяемого иона металла с функциональными группами сорбентов [1, 2]. Для концентрирования и последующего определения меди предложены сорбенты на основе полиметакрилатных матриц [3], желатиновой пленки [4], углеродных нанотрубок [5, 6], силикагелей [7, 8] и др.

Условием достижения низких пределов обнаружения сорбционно-фотометрическим и тест-методами является использование сорбентов, матрица которых и функциональные группы не имеют собственной окраски. К таким матрицам сорбентов относятся неорганические оксиды. В последнее время все большее внимание уделяется изучению сорбционных свойств оксидов алюминия [9, 10], циркония [11, 12] и титана [13]. Для придания неорганическим оксидам селективных свойств к выделяемому элементу их поверхность модифицируют различными комплексообразующими реагентами [14-18]. Неорганические оксиды могут заменить в качестве матрицы сорбентов широко используемые кремнеземы, поскольку они более устойчивы в щелочных средах, доступны, а удельная площадь поверхно-

сти оксида алюминия сопоставима с удельной площадью поверхности кремнеземов.

Высокоселективными реагентами для определения меди(I), не имеющими собственной окраски, являются производные 1,10-фенантролина: 2,9-диметил-1,10-фенантролин (неокупроин) и 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин (батокупроин) [19, 20]. Методики определения Cu(I) с применением батокупроина в два раза чувствительнее, чем методики, использующие неокупроин. Однако батокупроин и его комплекс с Cu(I) нерастворимы в воде, что предполагает его экстракционное отделение с использованием органических растворителей [21, 22]. В отличие от батокупроина, его сульфопроизводное (батокупроиндисульфокислота) растворимо в воде.

Нами ранее [18, 23] предложен способ закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности кремнеземов и оксида циркония, основанный на предварительном модифицировании их поверхности полигексаметиленгуанидином. Этот подход использован в настоящей работе для получения сорбентов на основе оксидов алюминия, циркония и титана, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой, для концентрирования и последующего определения меди в фазе сорбента сорбционно-фотометрическим и тест-методом.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Реагенты и растворы

Исходный раствор меди(II) с концентрацией 100 мг/л готовили из стандартного образца состава ионов меди (ГСО 7255-96). Рабочие растворы с меньшими концентрациями готовили разбавлением исходного раствора деионизованной водой.

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали дисперсные неорганические оксиды:  $\text{ZrO}_2$  квалификации «х.ч.»,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  фирмы

Таблица 1

Характеристики неорганических оксидов

Table 1

Characteristics of inorganic oxides

Оксид	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Диаметр пор, нм
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63–200	256	8–15
ZrO <sub>2</sub>	50	14	-
TiO <sub>2</sub>	35	10	-

Merck (Германия). Характеристики оксидов приведены в табл. 1. В качестве модификаторов поверхности неорганических оксидов использовали 5 %-ный водный раствор полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) и 1·10<sup>-3</sup> М водный раствор батocupроиндисульфокислоты (**Batocuprsulfo**). Для восстановления меди(II) до меди(I) использовали 0.1 М раствор солянокислого гидроксиламина. Необходимое значение pH создавали растворами HCl, NaOH квалификации «ос.ч.» и уксусно-ацетатным буферным раствором (0.1 М CH<sub>3</sub>COOH и 0.1 М CH<sub>3</sub>COONa).

### Аппаратура

Коэффициент диффузного отражения сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар» (НПО Химавтоматика, Россия). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре Cary 100 (Varian, США). Ионмер Seveeasy (Mettler-Toledo, Испания) использовали для измерения pH растворов. Содержание меди в растворах до и после сорбции определяли по анализу водной фазы атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) методом на спектрометре Optima 5300 (Perkin-Elmer, США) при длине волны 324.744 нм. Деионизированную воду (удельное сопротивление 18.1 МОм) получали на установке E-pure D4642-33 (Barnstead International).

Для тест-определения меди в варианте индикаторных трубок использовали стеклянную миниколонку с внутренним диаметром 2.5 мм и высотой 30 мм, заполненную сорбентом. Растворы через колонку прокачивали с помощью перистальтического насоса Masterflex L/S (Cole-Parmer Instruments Company, США).

### Методика модифицирования поверхности неорганических оксидов

Модифицирование поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub> проводили по методике, описанной в [18]. Контроль за распределением реагента осуществляли по анализу водной фазы фотометрическим методом по характеристичной полосе поглощения Batocuprsulfo 289 нм.

### Методика изучения сорбции Cu(II)

Сорбцию Cu(II) изучали в статическом и динамическом режимах. В статическом режиме в градуированную пробирку с притертой пробкой емкостью 20 мл вводили раствор Cu(II) необходимой концентрации, добавляли 1 мл 0.1 М раствора гидроксиламина гидрохлорида для восстановления Cu(II) до Cu(I), NaOH или уксусно-ацетатный буферный раствор для создания необходимого значения pH, деионизированную воду до 10 мл. Вносили 0.1 г сорбента (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-Batocuprsulfo, ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batocuprsulfo или TiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Batocuprsulfo) и перемешивали в течение 1–10 минут. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету, убирали излишки воды фильтровальной бумагой и регистрировали коэффициент диффузного отражения (R). Спектры диффузного отражения (СДО) приведены в координатах: Функция Гуревича–Кубелки–Мунка ( $F(R) = (1-R)^2 / 2R$ ) – Длина волны, нм.

При изучении сорбции в динамическом режиме через стеклянную миниколонку, содержащую 0.1 г сорбентов (высота сорбента в колонке – 13 мм), прокачивали от 10 до 100 мл раствора, содержащего медь(II) и гидроксиламин гидрохлорид с заданным значением pH, со скоростью потока 0.5–5.0 мл/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Закрепление Batocuprsulfo

Количественное извлечение (степень извлечения ≥ 98 %) Batocuprsulfo из водных растворов неорганическими оксидами, модифицированными ПГМГ, достигается при pH 3.0–7.0 (рис. 1).

Изотермы сорбции Batocuprsulfo (рис. 2) имеют L-образный вид. Емкость модифицированных ПГМГ неорганических оксидов по реагенту составляет 22, 11 и 7 мкмоль/г соответственно для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ, ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ и TiO<sub>2</sub>-ПГМГ. В области Генри

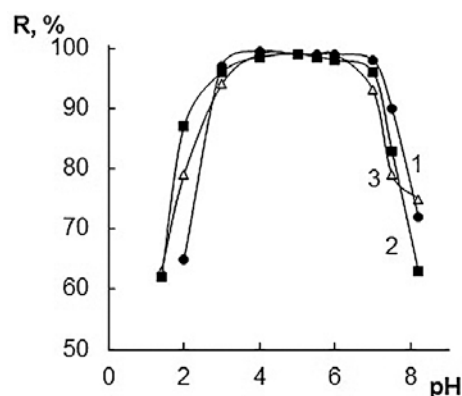


Рис. 1. Степень извлечения Batocuprsulfo на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ (1), ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ (2), TiO<sub>2</sub>-ПГМГ (3): 0.1 г сорбента; V = 10 мл; C<sub>Batocupr</sub> = 0.02 ммМ

Fig. 1. Recovery of Batocuprsulfo by Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-PHMG (1), ZrO<sub>2</sub>-PHMG (2), TiO<sub>2</sub>-PHMG (3): 0.1 g of the adsorbent; V = 10 mL; C<sub>Batocupr</sub> = 0.02 mmol·L<sup>-1</sup>

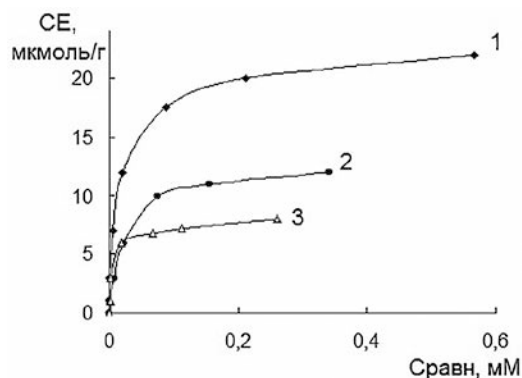


Рис. 2. Изотермы сорбции Batocuprsulfo на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ (1),  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ (2),  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ (3): 0.1 г сорбента;  $V = 10$  мл;  $\text{pH} = 6.0$

Fig. 2. Isotherms of Batocuprsulfo adsorption by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PHMG (1),  $\text{ZrO}_2$ -PHMG (2),  $\text{TiO}_2$ -PHMG (3): 0.1 g of the adsorbent;  $V = 10$  mL;  $\text{pH} = 6.0$

достигается количественное извлечение реагента, что позволяет получать сорбенты с заданной поверхностной концентрацией реагента в пределах сорбционной емкости сорбентов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ,  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ,  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ по Batocuprsulfo.

### Сорбционное концентрирование Cu(I) в статическом режиме

Batocuprsulfo образует комплекс с Cu(I). В качестве восстановителя Cu(II) до Cu(I) наиболее широко используется гидросиламин. В диапазоне концентраций гидросиламина гидрохлорида 0.005-0.1 М время установления сорбционного равновесия при извлечении Cu(I) не превышает 5 минут для сорбента  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo и 10 минут для сорбентов на основе  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , а ее количественное извлечение ( $\geq 98\%$ ) не зависит от природы матрицы сорбента и достигается в диапазоне  $\text{pH} = 6.0-7.0$ .

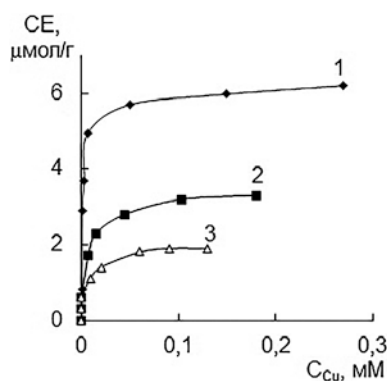


Рис. 3. Изотермы сорбции Cu(I) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo (1),  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo (2),  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo (3): 0.1 г сорбента;  $V = 10$  мл;  $\text{pH} = 6.3$ ;  $C_{\text{Batocuprsulfo}}$ , мкмоль/г: 12 (1), 7 (2), 4 (3)

Fig. 3. Isotherms of Cu(I) adsorption by  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PHMG-Batocuprsulfo (1),  $\text{ZrO}_2$ -PHMG-Batocuprsulfo (2),  $\text{TiO}_2$ -PHMG-Batocuprsulfo (3): 0.1 g of the adsorbent;  $V = 10$  mL;  $\text{pH} = 6.3$ ;  $C_{\text{Batocuprsulfo}}$ ,  $\mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ : 12 (1), 7 (2), 4 (3)

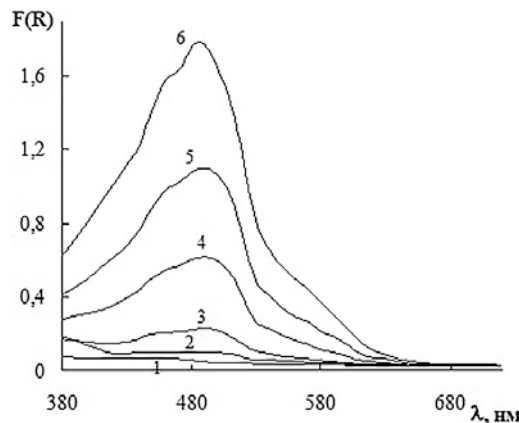


Рис. 4. Спектр диффузного отражения поверхностных комплексов Cu(I) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo:  $C_{\text{Cu}}$ , мкг / 0.1 г сорбента: 0 (1), 0.25 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6);  $\text{pH} = 6.3$

Fig. 4. Diffuse reflectance spectrum of Cu(I) complex on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -PHMG-Batocuprsulfo surface:  $C_{\text{Cu}}$ ,  $\mu\text{g}$  per 0.1 g of the adsorbent: 0 (1), 0.25 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6);  $\text{pH} = 6.3$

Из сопоставления сорбционной емкости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo,  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo по Cu(I) (рис. 3) с поверхностной концентрацией Batocuprsulfo можно сделать заключение, что на поверхности сорбента образуется комплекс стехиометрии Cu: Batocuprsulfo=1:2. Комплексы Cu(I) с Batocuprsulfo аналогичного состава образуются в водных растворах [19].

В процессе сорбции Cu(II) в присутствии восстановителя поверхность сорбентов окрашивается в оранжевый цвет, характерный для комплекса Cu(I) с Batocuprsulfo. СДО поверхностных комплексов Cu(I) на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo,  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo представляют собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 490 нм (рис. 4).

Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса Cu(I) с Batocuprsulfo постоянна в диапазоне  $\text{pH} = 6.0-7.0$  и совпадает с диапазоном  $\text{pH}$  ее количественного извлечения. При увеличении концентрации Cu(I) на поверхности сорбента пропорционально возрастает интенсивность полосы с максимумом при 490 нм (рис. 4).

### Сорбционно-фотометрическое определение меди с использованием сорбентов $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo, $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo, $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Batocuprsulfo

Образование интенсивно окрашенных комплексов Cu(I) с Batocuprsulfo на поверхности сорбентов использовано при разработке методик ее сорбционно-фотометрического определения в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения.

**Построение градуировочных графиков.** В ряд градуированных пробирок вводят раствор, содержащий от 0.1 до 20 мкг Cu(II), 1 мл 0.1 М раство-

Таблица 2

Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения меди ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Table 2

Performance characteristics of the procedures for the adsorption-photometric determination of Cu ( $n = 5$ ,  $P = 0.95$ )

Сорбент	Диапазон определяемых содержаний, мкг / 0.1 г сорбента	Предел обнаружения, мкг / 0.1 г сорбента	$s_r^*$	Уравнения градуировочных графиков (коэффициент корреляции)
$Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo	0.1-15.0	0.02	0.06	$\Delta F(R) = 0.182 \cdot C_{Cu}$ (0.9971)
$ZrO_2$ -ПГМГ- Batocuprsulfo	0.1-6.5	0.04	0.08	$\Delta F(R) = 0.142 \cdot C_{Cu}$ (0.9939)
$TiO_2$ -ПГМГ- Batocuprsulfo	0.3-3.0	0.08	0.1	$\Delta F(R) = 0.123 \cdot C_{Cu}$ (0.9960)

Примечание: \* – при определении содержаний меди в 10 раз больших предела обнаружения.

ра  $NH_2OH \cdot HCl$ , 3 мл уксусно-ацетатного буферного раствора ( $pH = 6.3$ ) и деионизованную воду до объема 10 мл. Вносят 0.1 г сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo или  $ZrO_2$ -ПГМГ- Batocuprsulfo, или  $TiO_2$ -ПГМГ- Batocuprsulfo, перемешивают 10 минут. Сорбент отделяют от раствора декантацией, переносят во фторопластовую кювету, убирают излишки воды фильтровальной бумагой и измеряют коэффициент диффузного отражения при 490 нм. Уравнения, описывающие градуировочные зависимости в координатах  $\Delta F(R) - C_{Cu}$ , мкг на 0.1 г сорбента, и метрологические характеристики методик приведены в табл. 2.

Как видно из табл. 2, наибольшей чувствительностью ( $S = \Delta F(R) / \Delta C_{Cu}$ ) характеризуется методика определения меди с использованием сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo.

Для проверки селективности метода создавали бинарные системы, в которых определяли содержание меди на фоне других элементов. Сорбционно – фотометрическому определению 1 мкг меди не мешают: 1000-кратные избытки  $Ca(II)$ ,

Таблица 3

Результаты сорбционно-фотометрического определения меди в питьевой скважинной и водопроводной воде с использованием сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo: 0.1 г сорбента;  $V = 10$  мл;  $pH = 6.3$ ; 0.01 М  $NH_2OH \cdot HCl$  ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Table 3

Results of the adsorption-photometric determination of Cu in drinking well and tap water using  $Al_2O_3$ -PHMG- Batocuprsulfo adsorbent: 0.1 g of the adsorbent;  $V = 10$  mL;  $pH = 6.3$ ; 0.01 M  $NH_2OH \cdot HCl$  ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Образец	Введено, мкг	Найдено, мкг
Скважинная вода, Емельяновский район Красноярского края	-	$0.77 \pm 0.03$
	1.0	$1.80 \pm 0.08$
	2.0	$2.8 \pm 0.1$
Водопроводная вода, г. Красноярск	-	$0.13 \pm 0.01$
	1.0	$1.12 \pm 0.06$
	2.0	$2.14 \pm 0.09$

$Mg(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Pb(II)$  и  $Sr(II)$ , 500-кратные  $Al(III)$ ,  $Ni(II)$  и  $Co(II)$ , 200-кратные  $Fe(II)$ , 100-кратные  $Cr(III)$  и  $Cd(II)$ .

Разработанная методика сорбционно-фотометрического определения меди с применением сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo использована при определении ее содержания в скважинной и водопроводной воде (табл. 3). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найденно».

### Тест-определение меди в варианте индикаторных трубок

Образование интенсивно окрашенного комплекса  $Cu(I)$  с Batocuprsulfo использовано при разработке методики тест-определения меди в варианте индикаторных трубок. При пропускании растворов, содержащих  $Cu(II)$  в присутствии гидроксиламина гидрохлорида, через миниколонку, содержащую сорбент, наблюдается окрашивание его верхнего слоя в оранжевый цвет, соответствующий комплексу  $Cu(I)$  с Batocuprsulfo. Мелкодисперсные сорбенты на основе  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  оказывают высокое гидродинамическое сопротивление потоку растворов, что затрудняет проведение сорбции в динамическом режиме. Поэтому в качестве индикаторного порошка для определения меди по длине окрашенной зоны в природных водах использовали сорбент  $Al_2O_3$ -ПГМГ- Batocuprsulfo с поверхностной концентрацией реагента 12 мкмоль/г.

На длину окрашенной зоны и четкость ее нижней границы, оказывают влияние:  $pH$  раствора, скорость потока и объем пропускаемого раствора, концентрация восстановителя – гидроксиламина гидрохлорида, солевой фон.

Интенсивная окраска и четкая нижняя граница окрашенной зоны происходит при  $pH = 6.0-6.5$ . При  $pH > 6.5$  и  $pH < 6.0$  наблюдается размывание нижней границы окрашенной зоны сорбента в миниколонке.

При скорости потока раствора от 0.5 до 2.0 мл/мин длина окрашенной зоны не изменяется и составляет 1.5 мм для 1 мкг меди. Увеличение скорости потока раствора выше 2.0 мл/мин приводит

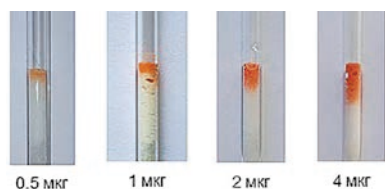


Рис. 5. Длина окрашенной зоны меди на сорбенте  $Al_2O_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo при различных ее содержаниях: pH = 6.3;  $V_{p-pa} = 50$  мл; 0.1 г сорбента; скорость потока раствора 1.5 мл/мин

Fig. 5. The length of colored zone of  $Al_2O_3$ -PHMG-Batocuprsulfo vs. Cu content: pH = 6.3;  $V_{solut} = 50$  mL; 0.1 g of the adsorbent; flow rate 1.5 mL·min<sup>-1</sup>

к размыванию нижней границы окрашенной зоны и увеличению ошибки определения меди. При скорости потока раствора 5 мл/мин длина окрашенной зоны увеличивается в два раза. При пропуске через миниколонку объемов растворов от 5.0 до 100.0 мл, содержащих одинаковое количество меди – 1.0 мкг, со скоростью 1.5 мл/мин длина окрашенной зоны не изменяется.

Концентрация гидроксиламина гидрохлорида в диапазоне 0.005-0.02 М не оказывает влияния на четкость нижней границы окрашенной зоны и ее длину. При концентрации восстановителя больше 0.05 М происходит размывание нижней границы окрашенной зоны и увеличение ее длины практически в два раза, что связано с высоким солевым фоном раствора.

Для изучения влияния солевого фона на четкость нижней границы окрашенной зоны в растворы, содержащие Cu(II) и 0.01 М  $NH_2OH \cdot HCl$ , добавляли NaCl или  $Na_2SO_4$  до концентраций 0.1-10 г/л. Солевой фон до 5 г/л не оказывает влияния на длину окрашенной зоны.

С увеличением концентрации Cu(I) в растворе при его прохождении через миниколонку пропорционально увеличивается и длина окрашенной в оранжевый цвет зоны сорбента (рис. 5).

Достаточное для визуального определения окрашивание верхнего слоя сорбента в миниколонке наблюдается уже при содержании 0.1 мкг меди. Однако линейная зависимость длины окрашенной зоны наблюдается в диапазоне 0.2-8.0 мкг. Зависимость длины окрашенной зоны ( $l$ , мм) от содержания меди описывается уравнением  $l_{mm} = 1.5 \cdot c$ , где  $c$

– концентрация меди на поверхности сорбента, мкг. При использовании 100 мл раствора минимально определяемая по длине окрашенной зоны концентрация меди составляет 2 мкг/л.

Верхняя граница диапазона определяемых содержаний обусловлена массой сорбента и его высотой в миниколонке. При увеличении массы сорбента до 0.2 г и высоты слоя сорбента до 26 мм верхняя граница определяемых содержаний меди составляет 16 мкг. Погрешность определения меди по длине окрашенной зоны равна половине цены деления линейки (0.5 мм) и составляет 0.35 мкг меди на поверхности сорбента.

### Методика тест-определение меди в природных водах в варианте индикаторных трубок с использованием сорбента $Al_2O_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo

Для тест-определения меди в природных скважинных водах к 50 мл образца воды добавляют 1 мл 0.1 М гидроксиламина гидрохлорида, 3 мл ацетатного буферного раствора с pH 6.3 и пропускают воду через миниколонку, содержащую 0.1 г сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo с поверхностной концентрацией реагента 12 мкмоль/г, со скоростью 1.5 мл/мин. После прохождения воды, линейкой измеряют длину окрашенной зоны сорбента. Концентрацию меди (мкг/мл) в образце рассчитывают по формуле

$$C = \frac{l}{1.5 \cdot V},$$

Результаты определения меди в природных водах приведены в табл. 4. Правильность полученных результатов подтверждена методом АЭС-ИСП.

Результаты сорбционно-фотометрического и тест-определения меди в природных водах с использованием предложенных сорбентов на основе неорганических оксидов характеризуются хорошей правильностью и воспроизводимостью. Доступность реагентов и простота методики синтеза позволяют получать данные сорбенты практически в любой лаборатории. Использование сорбентов на основе оксида алюминия в качестве тест-средства позволяет осуществить определение меди по длине окрашенной зоны непосредственно на месте отбора проб.

Таблица 4

Результаты тест-определения меди в природных водах с использованием сорбента  $Al_2O_3$ -ПГМГ-Batocuprsulfo:  $V = 50$  мл; pH = 6.3; скорость потока раствора 1.5 мл/мин ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Table 4

Results of test-determination of Cu in natural water using  $Al_2O_3$ -PHMG-Batocuprsulfo adsorbent:  $V = 50$  mL; pH = 6.3; flow rate 1.5 mL·min<sup>-1</sup> ( $n = 5$ ;  $P = 0.95$ )

Образец	Длина окрашенной зоны, мм	Найдено меди, мкг/мл	
		тест-методом	АЭС-ИСП
Скважинная вода Большемуртинский район Красноярского края	1.5 ± 0.5	0.020 ± 0.007	0.017 ± 0.001
Скважинная вода Казульский район Красноярского края	2.5 ± 0.5	0.033 ± 0.007	0.028 ± 0.001

## ЛИТЕРАТУРА

1. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
2. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов / Ю.А. Золотов [и др.]. М.: Наука, 2007. 320 с.
3. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неocupроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20, № 4. С. 330-336.
4. Reshetnyak E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10, № 5. P. 1617-1623.
5. Bingol D., Kulcu M. Optimization of the solid phase extraction method for determination of Cu(II) in natural waters by using response surface methodology // Analyst. 2011. V. 136. P. 4036-4044.
6. Liang P., Ding Q., So F. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples // J. Sep. Sci. 2005. V. 28. P. 2339-2343.
7. Anilan B., Gedikbey T., Akar S.T. Determination of copper in water samples after solid-phase extraction using dimethylglyoxime-modified silica // Clean-Soil, Air, Water. 2010. V. 38. P. 344-352.
8. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica / W. Ngeontae [et al.] // Talanta. 2009. V. 78, № 3. P. 1004-1010.
9. Selective Solid Phase Extraction of Trace Thallium with Nano- $Al_2O_3$  from Environmental Samples / L. Zhang [et al.] // Journal of Analytical Chemistry. 2011. V. 66, № 4. P. 368-372.
10. Liu Q. Determination of ultra-trace amounts of inorganic selenium species in natural water by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with nano- $Al_2O_3$  solid phase extraction // Cent. Eur. J. Chem. 2010. V. 8, № 2. P. 326-330.
11. Morris B.D., Schriener R.B. Development of an Automated Column Solid-Phase Extraction Cleanup of QuEChERS Extracts, Using a Zirconia-Based Sorbent, for Pesticide Residue Analyses by LC-MS/MS // J. Agric. Food Chem. 2015. V. 63, № 21. P. 5107-5119.
12. Evaluation of zirconium dioxide-based sorbents to decrease the matrix effect in avocado and almond multiresidue pesticide analysis followed by gas chromatography tandem mass spectrometry / A. Lozano [et al.] // Talanta. 2014. V. 118. P. 68-83.
13. Hutchins C.M., Panther J.G., Wang F. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters // Talanta. 2012. V. 97. P. 550-556.
14. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES / Ch. Hang [et al.] // Talanta. 2007. V. 71, № 3. P. 1239-1249.
15. Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / A. Ramesh [et al.] // Microchem. J. 2007. V. 86. P. 124-130.
16. Application of dithizone-modified  $TiO_2$  nanoparticles in the preconcentration of trace chromium and lead from sample solution and determination by inductively coupled plas-

ma atomic emission spectrometry / N. Lian [et al.] // Microchim. Acta. 2005. V. 151. P. 81-88.

17. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with immobilized nanometer titanium dioxide / P. Liang [et al.] // Microchim. Acta. 2007. V. 159. P. 35-40.
18. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, Феррозином и Ференом С // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18, № 4. С. 430-437.
19. Марченко З., Бальцежак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: пер. с польского А.В. Гармаша. М.: БИНОМ, 2007. 711 с.
20. Schiff A.A. Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds. Pergamon Press. Ltd, 1969. 195 p.
21. Automatic determination of copper by in-syringe dispersive liquid-liquid microextraction of its bathocuproine-complex using long path-length spectrophotometric detection / B. Horstkotte [et al.] // Talanta. 2012. V. 99. P. 349-356.
22. Rapid Determination of Dissolved Copper in Jet Fuels Using Bathocuproine / Q. Lu [et al.] // Energy Fuels. 2003. V. 17, № 3 P. 699-704.
23. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролина // Известия вузов. Химия и химическая технология. 2009. Т.52, № 7. С. 32-36.

## REFERENCES

1. Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Khimicheskie test-metody analiza* [Chemical test methods of analysis]. Moscow, Editorial URSS, 2002. 304 p. (in Russian)
2. Zolotov Yu.A., Tsizin G.I., Dmitrienko S.G., Morosanova E.I. *Sorbtsionnoe kontsentrirvanie mikrokomponentov iz rastvorov* [Sorption concentration of microcomponents from solutions]. Moscow, Science, 2007. 320 p. (in Russian).
3. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. [The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix] *Analitika i kontrol'* [Analytics and control], 2016, vol. 20, no. 4, pp. 330-336. (in Russian). doi: 10.15826/analitika.2016.20.4.001.
4. Reshetnyak E.A., Ivchenko N.V., Nikitina N.A. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films. *Cent. Eur. J. Chem.* 2012, vol. 10, no. 5, pp. 1617-1623. doi: 10.2478/s11532-012-0081-7.
5. Bingol D., Kulcu M. Optimization of the solid phase extraction method for determination of Cu(II) in natural waters by using response surface methodology. *Analyst*, 2011, vol. 136, pp. 4036-4044. doi: 10.1039/c1an15358g.
6. Liang P., Ding Q., So F. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples. *J. Sep. Sci.* 2005, vol. 28, pp. 2339-2343. doi: 10.1002/jssc.200500154.
7. Anilan B., Gedikbey T., Akar S.T. Determination of copper in water samples after solid-phase extraction using dimethylglyoxime-modified silica. *Clean-Soil, Air, Water*, 2010, vol. 38, pp. 344-352. doi: 10.1002/clen.201000009.
8. Ngeontae W., Aeungmaitrepirom W., Tuntulani T., Imyim A. Highly selective preconcentration of Cu(II) from seawater and water samples using amidoamidoxime silica. *Talanta*

- ta, 2009, vol. 78, no. 3, pp. 1004-1010. doi: 10.1016/j.talanta.2009.01.017.
9. Zhang L., Huang T., Liu X., Zhang M., Li K. Selective Solid Phase Extraction of Trace Thallium with Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  from Environmental Samples. *J. Analyt. Chem.*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 368–372. doi: 10.1134/S1061934811040113.
10. Liu Q. Determination of ultra-trace amounts of inorganic selenium species in natural water by ion chromatography-inductively coupled plasma-mass spectrometry coupled with nano- $\text{Al}_2\text{O}_3$  solid phase extraction. *Cent. Eur. J. Chem.*, 2010, vol. 8, no. 2, pp. 326–330. doi: 10.2478/s11532-009-0132-x.
11. Morris B.D., Schriener R.B. Development of an Automated Column Solid-Phase Extraction Cleanup of QuEChERS Extracts, Using a Zirconia-Based Sorbent, for Pesticide Residue Analyses by LC-MS/MS. *J. Agric. Food Chem.*, 2015, vol. 63, no. 21, pp. 5107-5119. doi: 10.1021/jf505539e.
12. Lozano A., Rajska L., Uclés S., Belmonte-Valles N., Mezcuca M., Fernández-Alba A.R. Evaluation of zirconium dioxide-based sorbents to decrease the matrix effect in avocado and almond multiresidue pesticide analysis followed by gas chromatography tandem mass spectrometry. *Talanta*, 2014, vol. 118, pp. 68-83. doi: 10.1016/j.talanta.2013.09.053.
13. Hutchins C.M., Panther J.G., Wang F. Evaluation of a titanium dioxide-based DGT technique for measuring inorganic uranium species in fresh and marine waters. *Talanta*, 2012, vol. 97, pp. 550–556. doi: 10.1016/j.talanta.2012.05.012.
14. Hang Ch., Hu B., Jiang Z., Zhang N. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES. *Talanta*, 2007, vol. 71, no. 3, pp. 1239-1249. doi: 10.1016/j.talanta.2006.06.033.
15. Ramesh A., Devi B.A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K. Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchem. J.*, 2007, vol. 86, pp. 124-130. doi: 10.1016/j.microc.2007.01.002.
16. Lian N., Chang X., Zheng H., Wang S., Cui Y., Zhai Y. Application of dithizone-modified  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in the preconcentration of trace chromium and lead from sample solution and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Microchim. Acta*, 2005, vol. 151, pp. 81–88. doi: 10.1007/s00604-005-0381-0.
17. Liang P., Cao J., Liu R., Liu Y. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration with immobilized nanometer titanium dioxide. *Microchim. Acta*, 2007, vol. 159, pp. 35–40. doi: 10.1007/s00604-006-0708-5.
18. Didukh S.L., Mukhina A.N. Losev V.N. [Sorption-photometric and test-determination of total iron in natural waters using zirconium oxide based sorbents, modified with polyhexamethylene guanidine Ferrozine and Ferene S] *Analitika i kontrol'* [Analytical and control], 2014, vol. 18, no 4, pp. 430-437. (in Russian).
19. Marchenko Z., Bal'tsezhak M. *Metody spektrofotometrii v UF i vidimoi oblastiakh v neorganicheskom analize* [Spectrophotometric methods in UV and VIS ranges in inorganic analysis]. Moscow, Binom, 2007. 711 p. (in Russian)
20. Schiff A.A. *Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds*. Pergamon Press. Ltd, 1969. 195 p.
21. Horstkotte B., Alexovic M., Maya F., Duarte C.M., Andrich V., Cerda V. Automatic determination of copper by in-syringe dispersive liquid–liquid microextraction of its bathocuproine-complex using long path-length spectrophotometric detection. *Talanta*, 2012, vol. 99, pp. 349-356. doi: 10.1016/j.talanta.2012.05.063.
22. Lu Q., Wei J-F., Collins G.E., Morris R.E., Serino P.M., Guo Y. Rapid Determination of Dissolved Copper in Jet Fuels Using Bathocuproine. *Energy Fuels*, 2003, vol. 17, no. 3, pp. 699–704. doi: 10.1021/ef0202642
23. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K. [Sorption photometric determination of iron using sorbents on the basis of inorganic oxides having functional groups of 4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline]. *Izvestiia vuzov. Khimiia i khimicheskaiia tehnologiia* [Chemistry and chemical technology], 2009, vol. 52, no. 7, pp. 32-36 (in Russian).