

УДК 543.426:543.544-417.7:546.47

СОРБЦИОННО-ФЛУОРИМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦИНКА**В.М. Иванов, Е.В. Антонова****(кафедра аналитической химии; e-mail:mvonavi@mail.ru)*

Изучена сорбция ионов цинка на носителях, модифицированных 8-оксихинолином и его производными. Выявлены оптимальные параметры сорбции, на основе которых выбран силихром С-60 с иммобилизованным 8-оксихинолином (рН 7,1, время контакта 30 мин, масса сорбента 0,3 г, емкость сорбента по модификатору 60 мкмоль/г). При облучении ультрафиолетовым светом в фазе сорбента возникает желто-зеленая флуоресценция сорбата. Спектр флуоресценции представляет широкую бесструктурную полосу с максимумом при 505 нм. В условиях построения градуировочного графика определению 5–50 мкг цинка не мешают Си (II), Cd (II), Pb (II), Bi(III), Fe (III); мешают равные количества Al(III) (50–100 мкг). Методика применена для сорбционно-флуориметрического определения цинка в речной и сточных водах. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 ($n = 5$).

Ключевые слова: сорбция, концентрирование, носители, цинк, флуориметрия, 8-оксихинолин.

В последние годы проводятся систематические исследования нековалентной иммобилизации аналитических реагентов с целью их последующего применения для сорбционно-спектрофотометрического, твердофазно-спектрофотометрического и сорбционно-атомно-абсорбционного тест-определения ионов металлов. Простота получения нековалентно модифицированных аналитическими реагентами носителей с высокой концентрацией прочно закрепленных аналитических реагентов, а также высокая скорость сорбции позволяют считать их перспективными сорбентами.

Сорбционно-флуориметрический метод (одна из разновидностей люминесцентного метода) сочетает предварительное концентрирование элементов из водных растворов на сорбентах и последующее флуориметрическое определение непосредственно в фазе сорбента. При сохраняющейся простоте определения за счет сорбции и метода измерения аналитического сигнала значительно повышаются селективность и чувствительность.

Цинк – один из наиболее используемых элементов, поэтому определение его микроколичеств в объектах окружающей среды очень актуально. Ионы цинка широко применяют в металлургии, электротехнической промышленности и других областях. Цинк как биометалл играет важную роль в процессах кровеобразования, дыхания клеток и обмена веществ в организме человека. Однако при концентрации, превышающей предельно допустимую (ПДК), он токсичен.

ПДК цинка в питьевой воде составляет 1 мг/л, в водах культурно-бытового и хозяйственно-питьевого назначения – 5 мг/л, в водах рыбохозяйственного назначения – 0,01 мг/л, в почве – 110 мг/кг [1, 2]. Определение цинка в этих объектах без концентрирования практически невозможно. Поэтому сорбционному концентрированию цинка на модифицированных носителях уделяют особое внимание. Некоторые реагенты, применяемые для сорбционного концентрирования, представлены в табл. 1.

Цель настоящей работы – изучение сорбции цинка на носителях, модифицированных 8-оксихинолином и его производными, а также разработка метода сорбционно-флуориметрического определения цинка в воде. В работе использованы следующие носители: “Силохром С-60”, “Энтеросгель”, полисорб Chromaton N-Super, анионит АВ-17.

До сих пор 8-оксихинолин и его производные в сорбционных методах не применяли. Мы выбрали этот реагент в качестве модификатора благодаря ряду ценных химико-аналитических свойств: 1) образование устойчивых хелатов со многими металлами; 2) низкая растворимость в воде и как следствие минимальное вымывание сорбента, 3) значительная растворимость в органических растворителях, что облегчает иммобилизацию на носителях.

При взаимодействии 8-оксихинолина с ионами цинка образуется зеленовато-желтый осадок [1] состава $Zn(C_9H_6NO)_2 \cdot 1,5H_2O$ (высушен при 105°C). Произве-

*Мордовский государственный университет им. Н.П.Огарева, кафедра аналитической химии.

Т а б л и ц а 1

Краткая характеристика методов сорбционного концентрирования цинка

Реагент	Носитель	pH _{опт}	c _{мин}	Литература
Роданин	полистирол	7–10	10 ⁻³ мг/л	[3]
2-Амино-4-нитро-6-сульфоукснота	полибуаааиен	5–6	17,2 нг/мл	[4]
		4,8–5,5	0,018-0,300 мг/л	[5]
1,10-Фенантролин	силикагель	4,8–5,3	13-130 мкг/л	–
Ксиленоловый оранжесый	кремнезем	6,2	0,05 мг/л	[6]
Дитизон	полиуретан	9–10	0,1 мг/л	[7]
Органические реагенты	полиакрилонит-рильное волокно	–	–	[8]
1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол	силохром С-120	–	(3,8-39)×10 ⁻⁶ % в природной воде	[9]
1-(2-Тиазолилазо)-2-нафтол	силикагель С ₁₈	7,0-10,0	0,1 – 2,0 мг/мл	[10]
1-Фенил-3-метил-4-стеароил-5-пиразолон	силикагель	pH>6	–	[11]
Родамин Ж	катионит КУ-2	pH<5	–	[12]

денне растворимости составляет $3,2 \times 10^{-26}$. Цинк осааается 8-окснхинолином в широком интервале pH (4,6–13,4) из ацетатного и аммиачного растворов или из раствора NaOH, содержащего тартрат натрия. Комплекс растворяется в ряде органических растворителей (хлороформ, гексан и др.), константа устойчивости равна $7,24 \times 10^{18}$.

8-Окснхинолин-5-сульфоукснота образует с ионами цинка при pH 10 соединение с желто-зеленой флуоресценцией. Сам реагент не флуоресцирует в интервале pH 1–12. Компоненты взаимодействуют в соотношении 1:3. Определению не мешают ионы Cu²⁺, Ni²⁺ и Co²⁺, дающие нефлуоресцирующие комплексы с реагентом. Соединение 5,7-днбром-8-окснхинолин образует при взаимодействии с ионами цинка при pH 6 осадок состава Zn(C₉H₅ONBr₂)₂ [13].

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и аппаратура. Исходные растворы цинка готовили согласно руководству [14] и стандартизовали комплексонометрическим методом [15]. Буферные растворы с pH 2–10 готовили смешиванием 1 М CH₃COOH с конц. NH₃, для создания pH 1 использовали 0,1 М HCl, pH контролировали на потенциометре “pH-340” со стеклянным и хлоридсеребряным электродами. Интенсивность флуоресценции измеряли на установке, созданной в лаборатории. Регистрацию спектров сорбентов проводили с помо-

щью монохроматора “МДР-23”. Источником излучения служила ртутно-кварцевая лампа БУФ-18. В качестве приемников излучения для соответствующих спектральных интервалов использовали “ФЭУ-100”. Спектр люминесценции скорректирован с учетом поправочных коэффициентов, полученных в результате градуировки спектральной установки с помощью эталонной лампы “ТРИ 2850-3000”. Обработку спектров поглощения проводили на персональном компьютере.

Методика. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Серию пробирок с навесками сорбента массой 0,1 г заливали 10 мл модельного раствора с определенной концентрацией и выдерживали от 30 мин до 1,5 ч при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени растворы отфильтровывали.

Распределение ионов цинка между сорбентом и раствором контролировали по водной фазе, используя реакцию с сульфарсазеном, в результате которой образуется комплекс красно-оранжевого цвета. Пробу воды нейтрализовали раствором NH₃ (1:1) до нейтральной среды, а затем создавали pH 4,5 раствором H₂SO₄ (1:1). В мерную колбу помещали анализируемую пробу, добавляли 2 мл 0,05%-го раствора сульфарсазена, разбавляли 0,05 М Na₂B₄O₇ до 25 мл и тщательно перемешивали. Через 10 мин измеряли оптическую плотность раствора при 540 нм ($l = 5$ см) относительно раствора контрольного опыта [1]. Опти-

ческую плотность измеряли на “КФК-2”. Встряхивание сорбента с раствором проводили на шуттель-машине “АВУ-6С”.

Методика иммобилизации. Иммобилизацию 8-оксихинолина на носителях проводили при перемешивании раствора реагента в хлороформе с определенной навеской сорбента, а для иммобилизации 5,7-дибром-8-оксихинолина смешивали сорбент с раствором 5,7-дибром-8-оксихинолина в ацетоне (0,3%-й раствор). Для иммобилизации 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты реагент предварительно растворяли в небольшом количестве воды при нагревании. Полученные смеси после равномерного распределения сорбента по дну колбы оставляли на сутки в темноте при комнатной температуре, накрыв горло колбы бумагой с отверстиями для испарения растворителя. Средняя емкость 1 г носителя по модификатору составила 60 мкмоль. Модифицировали следующие сорбенты: полисорб Chromaton N-Super; энтеросгель (гидрогель метилкремниевой кислоты) – фармацевтический препарат, применяемый для выведения токсических веществ из организма (имеет пористую структуру кремнийорганической матрицы гидрофобной природы, которая характеризуется сорбционным действием по отношению только к среднемолекулярным токсическим метаболитам); сильноосновный анионит АВ-17 и силохром С-60 с размером частиц 0,2–0,5 мм. Исследованные носители и модификаторы приведены в табл. 2. Для определения сорбционной емкости сорбентов (СЕС) по цинку в серию колб емкостью 50 мл помещали 0,1 г

сорбента, 7 мл буферного раствора с оптимальным значением рН и раствор цинка с концентрацией в интервале 10–200 мкг/мл. Смесь встряхивали в течение 40 мин, затем жидкость декантировали и определяли в фильтрате остаточную концентрацию цинка(II). Затем для каждого опыта вычисляли содержание сорбированного цинка, делая пересчет на 1 г сорбента по формуле:

$$СЕС_{\text{ме}} = \frac{m}{0,1} \times \frac{R}{100},$$

где m – масса цинка в аликвоте исходного раствора, мкг; R – степень извлечения цинка, %.

Для количественной оценки сорбции рассчитывали коэффициент распределения D , который в данном случае представляет собой отношение концентрации сорбируемого цинка в твердой фазе к его концентрации в растворе. Коэффициент распределения вычисляли по формуле:

$$D = \frac{R}{100 - R} \times \frac{V_p}{M_c},$$

где R – степень сорбции цинка, %; V_p – объем раствора, мл; M_c – масса сорбента, г.

Результаты и их обсуждение

Оптимальный диапазон рН сорбции ионов Zn(II) сорбентами. Оптимальное значение рН является одним из наиболее важных условий полного связывания цинка(II) в комплекс с иммобилизованными

Т а б л и ц а 2

Исследованные сорбенты

Номер сорбента	Название сорбента и обозначение
1	энтеросгель немодифицированный (Ent)
2	энтеросгель + 8-оксихинолин (Ent-Ох)
3	энтеросгель + 5,7-дибром-8-оксихинолин (Ent-Br-Ох)
4	анионит АВ-17 немодифицированный (АВ-17)
5	анионит АВ-17 + 8-оксихинолин (АВ-17-Ох)
6	анионит АВ-17+5,7-дибром-8-оксихинолин (АВ-17-Br-Ох)
7	анионит АВ-17+8-оксихинолин-5-сульфо кислота (АВ-17-Ох-С)
8	полисорб немодифицированный (Pol)
9	полисорб + 8-оксихинолин (Pol-Ох)
10	полисорб + 5,7-дибром-8-оксихинолин (Pol-Br-Ох)
11	силохром С-60 немодифицированный(С-60)
12	силохром С-60 + 5,7-дибром-8-оксихинолин (С-60-Br-Ох)
13	силохром С-60 + 8-оксихинолин (С-60-Ох)

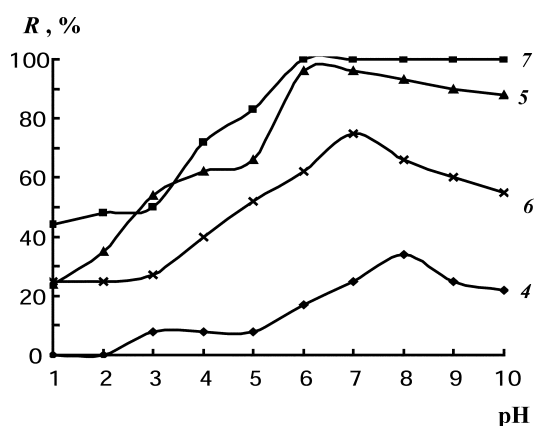


Рис. 1. Зависимость степени сорбции цинка(II) сорбентами 4–7 от pH среды ($m_{\text{Zn}^{2+}}^{\text{исх}} = 61,75$ мкг, $t_{\text{конт}} = 60$ мин, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_p = 12$ мл); цифры у кривых соответствуют номерам сорбентов

реагентами, так как органические реагенты находятся в различных таутомерных и ионных формах в зависимости от кислотности среды.

Результаты исследования влияния pH растворов на степень сорбции представлены на примере сорбентов 4–7 (рис. 1). Оптимальные параметры сорбции цинка приведены в табл. 3. Видно, что в кислой среде сорбция протекает незначительно. Это может быть связано с протонизацией 8-оксихинолина и его произ-

водных при pH 1–5. Атомы азота пиридинового кольца, через которые преимущественно и происходит связывание ионов цинка, оказываются недоступными. Предположительно сорбция идет за счет диффузии ионов Zn^{2+} в поры сорбента. Степень извлечения максимальна при pH 6–8. При такой кислотности Zn(II) находится в растворах в виде иона ZnOH^+ , который сорбируется на модифицированных и немодифицированных сорбентах. При более высоких значениях pH сорбция уменьшается, что связано с появлением в растворе гидролизованных форм Zn(OH)_2 и Zn(OH)_3^- . Полученные результаты хорошо согласуются с литературными данными ($\text{pH}_{\text{осажд}} = 4,6\text{--}13,4$) [16].

У всех модифицированных сорбентов интенсивность окраски зависит от концентрации сорбированных ионов цинка. После извлечения из раствора цинка сорбенты приобретают желто-зеленую окраску, интенсивность и оттенок которой зависят от концентрации цинка в фазе сорбента. Модифицирование носителей в большинстве случаев улучшает сорбцию в 1,5–3 раза. Результаты показали, что степень извлечения на немодифицированном силихроме С-60 при оптимальном значении pH составляет 96%. Имобилизация 8-оксихинолина и 5,7-дибром-8-оксихинолина на данном носителе нецелесообразна. Лучшими сорбционными свойствами обладают АВ-17, модифицированный 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, а также энтеросгель,

Таблица 3

Характеристика сорбции цинка(II)

Номер сорбента	pH _{опт}	t _{опт} , мин	D, мл/г	СЕС, мкг/г	R _{макс} , %
1	6,3–7,1	30	70,5	577	37
2	6,3–7,0	40	2880	1610	99
3	6,5–8,3	40	1213	960	88
4	8,3	30	62	375	34
5	6,3–7,1	40	2880	2100	96
6	7,0	40	360	1420	75
7	6,3–10,1	30	11800	2650	99
8	8,3	30	106	105	57
9	6,3–7,2	40	300	410	79
10	6,3–7,1	40	420	390	84
11	8,3–10,1	30	11800	4550	96
12	7,3–10,1	30	5880	3500	98
13	7,0–10,1	30	5880	3980	98

модифицированный 5,7-дибром-8-оксихинолином. Изучение ИК-спектров сорбентов показало, что в спектрах сорбентов с иммобилизованным ионом цинка по сравнению со спектрами модифицированных носителей наблюдается смещение полосы поглощения гидроксогрупп. Например, для немодифицированного С-60 частота колебаний гидроксогруппы составляет 3433 см^{-1} , в спектрах сорбент–элемент по сравнению со спектрами немодифицированных сорбентов наблюдается bathochrome смещение полосы поглощения $3433\text{--}3468\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует об изменении полярности связи О–Н. При комплексообразовании изменяется интенсивность полосы поглощения вследствие образования валентной связи Me–O. Иммобилизация органических реагентов приводит к смещению полос поглощения в сторону больших частот.

Оптимальное время контакта фаз и температура раствора. Скорость установления сорбционного равновесия определяется диффузией ионов цинка в поры сорбента, что зависит от свойств матрицы, а также реакций комплексообразования на поверхности сорбента. Полученные нами данные показывают, что для достижения максимальной степени сорбции ионов цинка при оптимальном значении pH время контакта составляет 40 мин для большинства модифицированных сорбентов. Исключением является анионит АВ-17, модифицированный 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для которого время достижения равновесия составляет 30 мин. Для немодифицированных матриц оптимальное время контакта фаз составляет 20–30 мин.

Результаты сорбции цинка на сорбенте **2** показывают, что повышение температуры до $60\pm 2^\circ\text{C}$ увеличивает степень извлечения до 100%, но не влияет на время достижения сорбционного равновесия. Для немодифицированного сорбента **1** наблюдается некоторое уменьшение сорбции при увеличении температу-

ры. Это можно объяснить тем, что ионы цинка извлекаются матрицей за счет физической сорбции, которая с ростом температуры уменьшается. Для сорбента **5** увеличение температуры до $60\pm 2^\circ\text{C}$ сокращает время сорбции до 10 мин. На немодифицированном анионите также незначительно увеличивается степень извлечения с 35% при $20\pm 2^\circ\text{C}$ до 41% при $60\pm 2^\circ\text{C}$.

Сорбционная емкость сорбентов по цинку. Данные по анализу кривых насыщения показывают, что высоким значением СЕС_{Zn} характеризуется сорбент **11**. Сорбция в данном случае идет не за счет комплексообразования, а за счет диффузии ионов цинка в поры сорбента. Модифицированные сорбенты **12**, **13** обладают меньшей сорбционной емкостью по сравнению с немодифицированными. Хорошим значением СЕС_{Zn} характеризуется сорбент **5**. 8-Оксихинолин-5-сульфокислота закрепляется на анионите АВ-17 за счет ионного обмена по сульфогруппе, и в результате этого получается носитель со свободными группами 8-оксихинолина. 8-Оксихинолин и 5,7-дибром-8-оксихинолин иммобилизуются на АВ-17 преимущественно по ионообменному механизму по оксигруппе. Полученные сорбенты могут образовывать комплексы (типа хинолиновых) с ионами цинка по гетероциклическому азоту. Однако эти комплексы менее прочны, чем соответствующие комплексы цинка с 8-оксихинолином, которые помимо гетероциклического азота содержат группу R–ОН.

Полисorb обладает меньшим значением СЕС_{Zn} . ИК-спектроскопическое исследование показало, что реагенты не иммобилизуются на данном носителе. Можно предположить, что в растворе образуются комплексы Zn^{2+} с 8-оксихинолином и 5,7-дибром-8-оксихинолином, часть которых затем сорбируется. Это относится также к сорбенту **3**.

Оптимальное количество модификатора – важная характеристика, которая позволяет выяснить минимальное количество реагента на 1 г носителя, обеспечивающее наиболее полную сорбцию ионов. На примере сорбента **7** исследовали сорбцию цинка при разном содержании модификатора. Оптимальное количество составляет 60 мкмоль на 1 г данного носителя (рис. 3). Уменьшение количества модификатора приводит к уменьшению степени извлечения ионов цинка.

Для изучения эффективности элюирования цинка(II) использовали HNO_3 , H_2SO_4 и HCl . Количественная десорбция происходит при элюировании 2–4 М азотной кислотой, а также 1 М серной кислотой. Из мо-

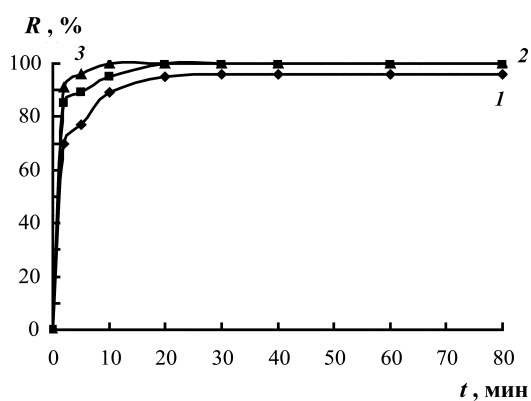


Рис. 2. Зависимость сорбции цинка(II) сорбентом **7** от времени при температуре, $^\circ\text{C}$: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60

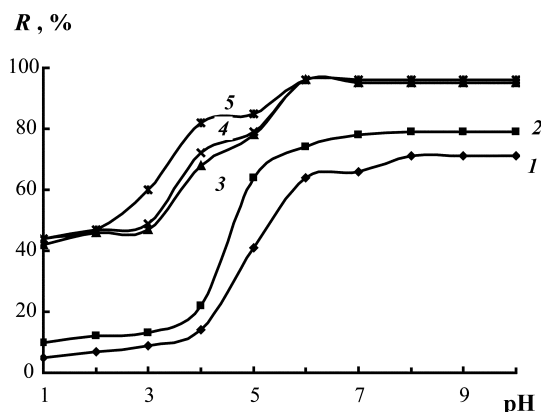


Рис. 3. Зависимость степени сорбции ионов цинка на сорбенте 7 от pH среды и количества модификатора в фазе сорбента, мкмоль/г: 1 – 20, 2 – 40, 3 – 60, 4 – 80, 5 – 100

дифицированного АВ-17 цинк десорбировали 1 М азотной кислотой. С поверхности немодифицированных носителей десорбцию проводили 10 %-й HCl с последующей нейтрализацией ее и фотометрическим определением сорбированного цинка без упаривания.

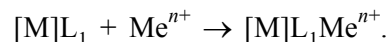
Сорбционно-флуориметрическое определение ионов цинка. 8-Оксихинолин – люминесцирующий реагент, используемый для определения металлов экстракционно-флуориметрическим методом. При комнатной температуре обычно флуоресцируют оксихинолинаты металлов с заполненными электронными оболочками (Al^{3+} , Zn^{2+} , Ga^{3+}), их спектры поглощения и флуоресценции представляют собой широкие размытые полосы.

В литературе отмечено, что цинк образует с 8-оксихинолином и его производными внутрикомплексное соединение, флуоресцирующее зеленым светом при возбуждении ультрафиолетовыми лучами [17, 18]. Все методики основаны на предварительном экстракционном выделении комплексов цинка и последующем определении интенсивности в фазе раствора.

Чувствительность люминесцентного определения цинка можно повысить сорбцией комплекса с оксихинолином и последующим измерением интенсивности их люминесценции непосредственно на поверхности сорбента, а селективность повысить за счет различий в сорбируемости комплекса цинка на сорбентах различной природы.

Закрепление 8-оксихинолина на поверхности силикагеля, при взаимодействии с которым образуются флуоресцирующие соединения цинка, позволит создавать селективные сорбенты для сорбционно-флуориметрического определения цинка. Один из способов получения поверхностных люминесцирующих соедине-

ний – извлечение комплексообразующего иона [M] сорбентом, который содержит органический реагент L_1 , образующий люминесцирующий комплекс [19, 20]



Таким образом, для нековалентно связываемых с сорбентом реагентов можно достичь их высоких локальных концентраций и необходимой подвижности на поверхности при получении флуоресцирующих комплексов [21].

При сорбции на поверхности сорбента образуется флуоресцирующее при комнатной температуре координационное соединение цинка с оксихинолиновыми группами, нековалентно закрепленными на поверхности силикагеля. При облучении ультрафиолетовым светом сухих сорбатов при комнатной температуре в фазе сорбента появляется желто-зеленая люминесценция. Спектр флуоресценции представляет собой широкую бесструктурную полосу с максимумом при 505 нм.

Найдены оптимальные условия образования люминесцирующего комплекса цинка с 8-оксихинолином на поверхности силикагеля. Интенсивность свечения сорбатов в значительной степени зависит от кислотности раствора, из которого проводили сорбцию. С этой целью в колбы емкостью 25 мл вносили 0,1 г сорбента 13 с иммобилизованными группами 8-оксихинолина, 3 мл $1,5 \times 10^{-4}$ М раствора цинка, 5 мл буферного раствора с переменным значением pH и перемешивали в течение 30 мин. Жидкость декантировали, а сорбент высушивали на воздухе до воздушно-сухого состояния. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностных комплексов цинка с иммобилизованными группами 8-оксихинолина от pH показала, что интенсивность свечения сорбатов увеличивается с увеличением pH и достигает максимального значения при pH 7,1. Вид зависимости интенсивности люминесценции сорбатов от pH практически идентичен виду зависимости степени извлечения цинка от кислотности раствора.

Результаты измерения в указанных условиях яркости свечения растворов с разным содержанием цинка представлены на рис. 4. При малом содержании цинка градуировочный график линеен в пределах от 5 до 120 мкг; при большом содержании этого элемента воспроизводимость результатов измерения ухудшается. Кроме цинка в выбранных условиях флуоресцирует только алюминий. Интенсивность флуоресценции возрастает с увеличением концентрации цинка на поверхности сорбента. Этот эффект поло-

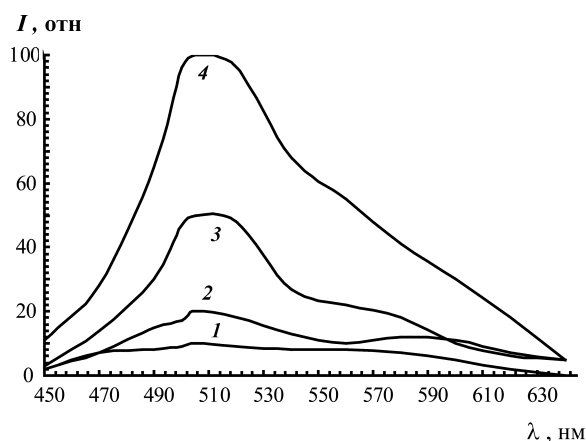


Рис. 4. Спектры люминесценции комплексов цинка на поверхности 0,1 г сорбента **13**, образующихся при pH 7,1 $c(\text{Zn}^{2+})$, мкг: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 50, 4 – 100

жен в основу сорбционно-флуориметрического метода определения цинка в фазе сорбента. При оптимальных значениях pH изучена зависимость интенсивности флуоресценции поверхностных комплексов от концентрации цинка. В условиях построения градуировочного графика определению микроколичеств цинка не мешают Cu(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III), Fe(III); мешают равные количества Al(III) в пределах 50–100 мкг [20]. Уравнение градуировочного графика $y = 0,0708x + 0,0069$. Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации цинка сохраняется до 120 мкг/г. На основании полученных результатов делается вывод, что данная методика может быть использована при определении

ионов цинка в природных объектах. Низкие пределы обнаружения цинка в природных и сточных водах позволяют сделать заключение, что достигаемый предел обнаружения цинка при использовании 0,1 г сорбента достаточно низок.

Методика выделения, концентрирования и определения цинка в природных и сточных водах. Результаты проведенных исследований использованы для разработки высокочувствительной методики определения элементов в различных объектах. Разработанная методика концентрирования цинка включает следующие аналитические этапы:

- 1) пробоподготовка образцов, обеспечивающая перевод цинка в ионную форму;
- 2) концентрирование цинка при оптимальных условиях (pH 7,1, время контакта 30 мин, масса сорбента 0,1 г, емкость сорбента по модификатору 60 мкмоль/г);
- 3) флуориметрическое определение содержания цинка в фазе сорбента.

Из всех сорбентов на основании данных о проценте извлечения, сорбционной емкости, pH сорбции предпочтение было отдано сорбенту **13** (силохром С-60 с иммобилизованными группами 8-оксихинолина). Сложность определения цинка на уровне микроколичеств заключается в значительном влиянии макрокомпонентов матрицы, снизить которое удастся регулированием pH и использованием маскирующих веществ. При оптимальных значениях pH извлечения цинка из растворов сорбируются ионы меди и кадмия. В условиях флуориметрического определения цинка мешают только ионы алюминия. К 150 мл ана-

Т а б л и ц а 4

Результаты сорбционно-флуориметрического определения цинка(II) в природных водах

Объект анализа	Введено цинка, мкг	Найдено цинка, мкг	Найдено в 10 мл воды, мкг	s_r
Промывная вода гальванического цеха	0,00	7,98	7,98	0,05
	2,47	10,28	7,81	0,04
	4,94	13,15	8,21	0,01
Природная вода (р. Инсар)	0,00	0,57	0,57	0,04
	0,82	1,28	0,46	0,01
	1,65	2,33	0,68	0,01
Сточная вода ОАО "Электровыпрямитель"	0,00	0,16	0,16	0,05
	1,23	1,42	0,19	0,02
	1,85	2,05	0,20	0,03
Сточная вода ТЭЦ-2	0,00	0,78	0,78	0,03
	2,47	3,32	0,85	0,01
	4,94	5,66	0,72	0,03

лизируемой воды добавляют 1 мл конц. HNO_3 и 0,5 г $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ для разрушения органической матрицы. Пробу нагревают до кипения и оставляют на 1 ч. Раствор фильтруют, избыток кислоты нейтрализуют раствором аммиака до pH 1–2,5. При сильной жесткости воды для маскирования избытка кальция, магния, железа, алюминия, хрома добавляют 10 мл 1%-го раствора Na_2HPO_4 , 0,3 г сульфосалициловой кислоты и 1 мл 5%-го раствора тиомочевины для маскирования Cu^{2+} . Затем в раствор вносят 0,1 г

сорбента и устанавливают оптимальное значение pH 7,1 добавлением уксусной кислоты и аммиака. Смесь перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 2–3 раза дистиллированной водой, высушивают при комнатной температуре и измеряют интенсивность флуоресценции в фазе сорбента. Правильность разработанной методики выделения цинка проверена методом “введено-найденно” на образцах воды (табл. 4).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Животисцев В.П. Аналитическая химия цинка. М., 1975.
2. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М., 1977.
3. Ахмедов С.А., Бабуев М.А., Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. // ЖАХ. 2003. **69**. № 2. С. 12.
4. Алиева Р.А., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М., Азизов А.Л. // ЖАХ. 2005. **60**. № 12. С. 1251.
5. Запорожец О.А., Иванько Л.С., Быкова Л.В., Мостовая Н.А. // ЖАХ. 2004. **59**. № 1. С. 29.
6. Запорожец О.А., Цюкало Л. Е. // ЖАХ. 2004. **59**. № 4. С. 434.
7. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М., 2002.
8. Швоева О.П., Дедкова В.П., Гитлиц А.Г., Саввин С.Б. // ЖАХ. 1997. **52**. № 1. С. 89.
9. Морозко С.А., Иванов В.М. // ЖАХ. 1997. **52**. № 8. С. 858.
10. Саввин С.Б., Дедкова В.Б., Швоева О.П. // Успехи химии. 2000. **69**. № 3. С. 203.
11. Запорожец О. А., Гавер О.М., Сухан В.В. // Успехи химии. 1997. **66**. № 7. С. 702.
12. Зауэр Е.А. // ЖПХ. 2006. **79**. № 3. С. 370.
13. Виноградов А.В., Елинсон С.В. Оксихинолин. М., 1979.
14. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1964.
15. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюни Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975.
16. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков, 1997.
17. Лисицина Д.Н., Щербов Д.П. Исследования в области химических и физических методов анализа минерального сырья. Алма-Ата, 1972. С. 61.
18. Щербов Д.П., Колмогорова В.В. // Заводская лаб. 1962. **28**. № 6. С. 649.
19. Теренин А.Н. Избранные труды. Т.3. Спектроскопия адсорбированных молекул и поверхностных соединений. Л., 1976.
20. Saari L.A., Seitz W.R. // Anal. Chem. 1987. **55**. P. 667.
21. Weaver M.R., Harris J.M. // Anal. Chem. 1989. **61**. P.1001.

Поступила в редакцию 25.11.08

SORPTION-FLUORIMETRIC DETERMINATION OF ZINC

V.M. Ivanov, E.V. Antonova

(Division of Analytical Chemistry)

Is investigated sorption of ions of zinc on carriers modified 8-oxyquinoline and its derivative. The optimum parameters sorption are revealed, on the basis of which is chosen silochrome S - 60 with immobilized 8-oxyquinoline (pH 7,1, time of contact 30 mines, weight sorbent 0,3 g, capacity sorbent on the modifier 60 mcm/g). At an irradiation by ultra-violet light in a phase sorbent arises yellow - green fluorescence sorbate. The spectrum fluorescence represents a wide unstructured strip with a maximum at 505 nm. In conditions of construction plot of the diagram definition 5–50 mcg of zinc do not prevent Cu(II), Cd(II), Pb (II), Bi(III), Fe(III); the equal amounts Al(III) (50–100 mcg) prevent. The technique is applied for sorption-fluorimetric of determination of zinc in river and waste water. The relative standard deviation does not exceed 0.05 (n = 5).

Key words: sorption, preconcentration, carriers, zinc, fluorimetry, 8-oxyquinoline.

Сведения об авторах: Иванов Вадим Михайлович – профессор кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, докт. химич. наук (mvonavi@mail.ru); Антонова Екатерина Викторовна – ассистент кафедры аналитической химии Мордовского университета им. Н.П. Огарева (aka22@yandex.ru).