

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ УЗБЕКИСТАНА ИМЕНИ
МИРЗО УЛУГБЕКА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ**

КАФЕДРА АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

НАПРАВЛЕНИЕ 5140500 -ХИМИЯ

АТАЖАНОВА ЗУБАЙДА СУЛЕЙМАНОВНА

Сорбционно-спектроскопическое определение ионов цинка

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Сманова З.А

ТАШКЕНТ-2018

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ
МИРЗО УЛУҒБЕК НОМИДАГИ ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ
УНИВЕРСИТЕТИ

КИМЁ ФАКУЛЬТЕТИ

АНАЛИТИК КИМЁ КАФЕДРАСИ

5140500 – Кимётаълимийўналиши

АТАЖАНОВА ЗУБАЙДА СУЛЕЙМАНОВНА

“Рух ионларини сорбцион-спектроскопик аниклаш” мавзусидаги

БИТИРУВ МАЛАКАВИЙ ИШИ

Илмий раҳбар:

к.ф.д.,проф.Сманова З.А

ТОШКЕНТ – 2018

Основные сокращения и обозначения

КФК- концентрационный фотоколориметр

СФ- спектрофотометр

ОП - оптическая плотность

ℓ - толщина поглощающего слоя

A - оптическая плотность раствора

Me - металл

C - предел обнаружения (чувствительность) мкг/см^3

C_n – нижняя граница определяемых содержаний, мкг/см^3

C_x – концентрация определяемого компонента в пробе мкг/см^3

D – концентрация добавленного раствора (добавки), мкг/см^3

ПАН (волокно) – полиакрилонитрил

ПАН (реагент) – 1-(2-пиридилазо)нафтол-2

СОДЕРЖАНИЕ

Основные сокращения и обозначения принятые в работе.....	3
ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1. Методы определения цинка	
1.1. Оптические методы определения цинка	
1.1.1. Определение цинка в растворе.....	9
1.1.2. Сорбционно-спектроскопические методы определения цинка.....	16
1.1.3. Тест методы	19
1.2. Электрохимические методы определения цинка.....	21
1.3 Другие методы определения цинка.....	22
Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	
2.1. Аппаратура, посуда и приборы.....	24
2.2. Используемые реактивы и вещества.....	25
2.3. Приготовление используемых растворов.....	26
2.4. Ход выполнения иммобилизации.....	26
2.5. Подготовка сорбента к работе.....	27
Глава III. ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.....	
3. Подбор оптимальных условий иммобилизации.....	29
3.1. Выбор оптимальной кюветы.....	29
3.2. Нахождение оптимальной длины волны комплекса.....	30
3.3. Зависимость оптической плотности раствора комплекса Zn с реагентами ПАН от pH раствора.....	30
3.4. Подбор оптимального буферного раствора	31

3.5. Измерение оптической плотности после иммобилизации	32
3.6. Зависимость оптической плотности комплекса ПАН-Zn от количества прибавленного реагента.....	33
3.7. Изучение строения комплекса Zn(II) с реагентами ПАН с помощью ИК-спектроскопии.....	37
3.8. Определение цинка(II) с помощью реагентов ПАН в присутствии посторонних ионов.....	39
3.9. Конкурентоспособность разработанной методики.....	40

Использованная литература

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Проблема загрязнения окружающей среды тяжелыми и токсичными металлами является одной из актуальных в современной аналитической химии и экологии. Поэтому изучению различных аспектов повышенного содержания элементов в природных средах, включая и водную, посвящено огромное количество публикаций.

Актуальность поставленной проблемы очевидна, если учесть сложную экологическую обстановку в Узбекистане и современные требования к контролю окружающей среды, качеству химической, пищевой продукции, переработке руд цветных и благородных металлов и др. задачи экологии.

Повышенное требование к охране окружающей среды в Узбекистане ставит перед исследователями-аналитиками задачу разработки простых, чувствительных и селективных методов определения токсичных металлов.

В настоящее время интенсивно развиваются методы с использованием иммобилизованных органических реагентов на различных типах носителей для определения тяжелых и токсичных металлов. Быстрое развитие сорбционно-спектроскопических методов анализа вызвано простотой аппаратного оформления, экспрессностью, а также возможностью использования иммобилизованных органических реагентов во внелабораторных полевых условиях.

Целью работы является иммобилизация реагента ПАН на волокнистый носитель и их использование при разработке новой экспрессной сорбционно-спектроскопической методики определения цинка в различных объектах окружающей среды.

Научная новизна работы. Показана возможность сорбционно-спектроскопического определения цинка с помощью иммобилизованного ПАН сорбционно-спектроскопическим методом, изучены и найдены оптимальные условия иммобилизации ПАН на волокнистых материалах, исследовано комплексообразование ионов цинка с иммобилизованным реагентом.

Практическая значимость работы. Автором исследована возможность иммобилизации ПАН на различных сорбентах. Изучены аналитические свойства реагента, иммобилизованного на носитель модифицированный анионообменником (СМА-1).

Изучено комплексообразование цинка с реагентом, найдены оптимальные условия. Найдена зависимость от рН раствора, от состава буферной смеси, устойчивости комплекса во времени, зависимость аналитического сигнала комплекса от концентрации иммобилизованного реагента, определены спектральные характеристики комплекса цинка с иммобилизованным ПАН.

Глава 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

В работах [1-6], посвящённых проблемам загрязнения окружающей природной среды и экологического мониторинга, уделено огромное внимание и выделено особое место. На сегодняшний день к тяжёлым металлам относят более 40 металлов периодической системы Д.И. Менделеева с атомной массой выше 50 атомных единиц: Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Bi и др. При этом немаловажную роль в категорировании тяжёлых металлов играют их высокая токсичность для живых организмов в относительно низких концентрациях, а также способность к биоаккумуляции и биомагнификации. Практически все металлы, попадающие под это определение (за исключением свинца, ртути, кадмия и висмута, биологическая роль которых на настоящий момент не полностью ясна), активно участвуют в биологических процессах, входят в состав многих ферментов. По классификации Н. Реймерса, тяжёлыми металлами следует считать элементы с плотностью более 8 г/см³. Таким образом, к тяжёлым металлам относятся Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Fe, Co, Sb, Sn, Bi, Hg и другие.

Многие металлы образуют довольно прочные комплексы с органическими веществами, являющимися одной из важнейших форм миграции элементов в природных водах. Как известно, большинство из органических комплексов образуется по хелатному циклу и являются устойчивыми. Комплексы, образуемые почвенными кислотами с солями железа, алюминия, титана, урана, ванадия, меди, молибдена и других тяжёлых металлов, относительно хорошо растворимы в нейтральной, слабокислой и щелочной средах. Поэтому металлорганические комплексы способны мигрировать в природных водах на весьма значительные расстояния. Особенно важно это для маломинерализованных и в первую очередь поверхностных вод, в которых образование других комплексов невозможно [7]. Переход металлов в металлокомплексную форму имеет три следствия:

1. Происходит увеличение суммарной концентрации ионов металла за счёт его перехода в раствор из донных отложений;

2. Мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;

3. Токсичность металла в результате комплексообразования может сильно изменяться.

1. Методы определения цинка

1.1 Оптические методы определения цинка

1.1.1 Определение цинка в растворе

Цинк имеет большое биологическое значение в обмене веществ, поэтому его длительный дефицит в рационе может привести к развитию многих заболеваний. В качестве типичных и широко распространенных индикаторов, применяющихся при определении цинка можно назвать пиридилазооксисоединения. Из этой группы соединений уже давно в качестве индикатора используется пиридилазонафтол (ПАН). Данное соединение образует с цинком окрашенное комплексное соединение $[Zn(ПАН)_2]$. Поэтому данная методика используется экстракционно-фотометрического определения содержания цинка [8].

Изучено влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на аналитический сигнал цинка. Показано, что среди изученных поверхностно-активных веществ додецилсульфат натрия максимально повышает чувствительность и избирательность определения цинка. Разработан проект методики атомно-абсорбционного определения цинка в продуктах питания с применением додецилсульфата натрия в качестве модификатора. Предел обнаружения цинка по предложенной методике $C_{\min} = 0.003$ мкг/мл [9].

Авторы [10] предложили альтернативный метод определения содержания суммарного цинка в техническом препарате фосфида цинка. Метод основан на спектрофотометрическом анализе комплекса цинка с [1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом] (ПАН) .

Определены оптимальные условия сорбции Cu^{2+} и Zn^{2+} на новой фазе АМБ - ант-2СООН. Предложена методика концентрирования и количественного определения ионов меди и цинка в геотермальных водах. Правильность результатов проверена методом «введено - найдено». Оптимальное стандартное отклонение в пределах 0,01ч - 0,04 [11].

В работе [12] выбраны оптимальные условия экстракционно-фотометрического определения $\text{Ni}^{(2+)}$, $\text{Fe}^{(3+)}$, $\text{Zn}^{(2+)}$, $\text{Cr}^{(3+)}$ с реагентом 4-(2-пиридилазо)-резорцином. Разработана методика дифференцированного определения $\text{Ni}^{(2+)}$, $\text{Fe}^{(3+)}$, $\text{Zn}^{(2+)}$, $\text{Cr}^{(3+)}$.

В работе [13] описано содержание вредных веществ в результате загрязнений окружающей среды (воздух, вода, почва, растения). Сущность способа состоит в том, что определяют ионы цинка в питьевой воде, при этом используется доступный и дешевый фермент -пероксидаза, выделенная из хрена. Способ основан на фотометрическом измерении скорости реакции пероксидазного окисления о-дианизидина пероксидом водорода в присутствии ионов цинка. Способ отличается высокой чувствительностью и позволяет определить до 10-14 моль/л ионов металлов при повышении селективности, упрощении и доступности определения следовых количеств цинка в питьевой воде.

В работе [14] 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 Cu (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 ($n = 5$).

Авторами [15] показана возможность количественного определения следовых содержаний цинка в почвах с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии за один импульс лазерного излучения. Исследованы эволюция лазерной плазмы и отношение сигнала к шуму при испарении почв второй (532 nm) и третьей (355 nm) гармониками импульсного Nd : АИГ-лазера. При использовании третьей гармоники удалось достичь предела обнаружения цинка (18 ppm) ниже уровня ПДК в почве (150 ppm) и ниже среднего кларка цинка (83 ppm) в земной коре, что позволяет использовать предложенный метод для экспрессного определения уровня загрязненности почвы цинком и поиска геохимических аномалий.

В работе [16] для реализации автоматизированного спектрофотометрического многокомпонентного определения предложена схема мультикоммутационного циклического инжекционного анализа (МКЦИА). Коммутируя в схему МКЦИА два однотипных крана-переключателя, два реверсивных одноканальных перистальтических насоса, а также несколько реакционных емкостей становится возможным проведение нескольких фотометрических реакций. Включение стадии смешения растворов потоком газа в реакционных емкостях позволяет достичь полноты протекания фотометрических реакций и, соответственно, обеспечить большую чувствительность определений по сравнению с неравновесными проточными аналогами. Возможности предложенной схемы исследованы на примере одновременного спектрофотометрического определения никеля (II), меди (II) и цинка (II) в аэрозолях воздуха.

В камеральных условиях исследована поглотительная способность по отношению к цинку макрофитов. Выявлен вид накопитель (и индикатор) этого биогенного тяжелого металла в природных водах: лептодикциум береговой. Проведено сравнение определения цинка в растворах методом спектрофотометрии и атомно-адсорбционной спектрометрии. Первый метод

показывает большую чувствительность, но трудоемок, осложнен большими расходами реагентов. Второй - экспрессный метод анализа, но имеет повышенный открываемый минимум [17].

Авторами [18] изучена возможность определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах методом спектроскопии диффузного отражения с использованием глинистого минерала, модифицированного родамином Б. Оптимизированы условия концентрирования металлов из водных растворов с использованием модифицированного сорбента. Установлены цветометрические характеристики окрашенных комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на глинистый минерал, условия образования которых зависят от pH и концентраций металлов в водной фазе. Определены коэффициенты распределения металлов. Изучено влияние макрокомпонентов воды на образование комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на глине. Для устранения мешающего влияния определяемых металлов при их совместном присутствии в воде предложены соответствующие маскирующие реагенты. На основе полученных зависимостей разработана методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде методом спектроскопии диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения результатов анализа проб воды составили 0.01-0.08; пределы обнаружения тяжелых металлов в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/л: Cu^{2+} - 0.6, 1.8-100; Zn^{2+} - 1.6, 4.8-100; Cd^{2+} - 0.5, 1.5-100; Pb^{2+} - 5.0, 15-600. Методика анализа апробирована на реальных образцах природной воды.

Разработана сорбционно-люминесцентная методика определения цинка иммобилизованной кальконкарбоновой кислотой. Найдены оптимальные условия определения цинка и оптимизированы условия иммобилизации. Предлагаемая методика апробирована на различных типах вод [19].

В работе [20] исследована взаимосвязь биологической роли цинка в организме человека и в растениях. Цинк входит в состав более двухсот

ферментов и гормонов в организме человека и около 30 ферментных систем в клетке растений. В работе использован блок методов, включающий извлечение цинка экстракционным методом из почвы, фотометрическое его определение в экстракте и метод атомно-абсорбционной спектрометрии. Изучено кумулирующее действие растений в условиях применения микроудобрений. Показаны эколого-алиментарные пути движения цинка. Установлено, что содержание цинка в почвах виноградников ниже, чем в фоновых образцах, что связано с кумулирующим действием растений, в связи, с чем необходимо применение цинковых микроудобрений для поддержания уровня содержания цинка.

Оптимизированы условия получения золь-гель-модифицированных композитных пленок на основе оксида кремния и поливинилсульфокислоты в присутствии nПАВ Tween 20 в качестве темплата по сорбции фенантролинов Fe(II) и Zn(II). Спектрофотометрическим методом изучена сорбция фенантролинов Zn(II), Cu(II), Mn(II), Co(II) и Ni(II) композитной пленкой с последующим их проявлением на поверхности оксиксантовым красителем бенгальская роза. Регулирование pH раствора и введение 0.01 М ЭДТА позволяет повысить селективность определения цинка(II) с помощью пленки, полученной в оптимальных условиях. Показана возможность применения разработанных тонких пленочных покрытий для сорбционно-спектрофотометрического определения Fe(II) и Zn(II) в диапазоне 0.2-5.6 и 0.3-5.0 мг/л соответственно. Методика использована для определения цинка в витаминных препаратах, биологически активной добавке и препарате инсулина. Правильность определения контролировали методом ААС. Предел обнаружения цинка составляет 0.06 мг/л при объеме водной фазы 25 мл и толщине поглощающего слоя (0.015 ± 0.003) мм [21].

Авторами [22] изучено взаимодействие Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с нековалентно иммобилизованным на кремнеземе 1,10-фенантролином в присутствии бромфенолового синего. Установлены оптимальные условия реакции и состав образующихся на поверхности разнолигандных

комплексов, предложена схема взаимодействия на границе раздела фаз. Разработаны сорбционно-спектрофотометрическая методика и тест-шкала для определения цинка с пределами обнаружения 0.011 и 0.018 мг/л соответственно. Методика применена для определения подвижных форм цинка в почве.

В работе [23] приведено определение особенностей микроэлементного и гемодинамического статуса подростков и юношей ($n = 140$) с разным уровнем двигательной активности. Гемодинамические показатели регистрировали в состоянии покоя, при физической нагрузке и в восстановительном периоде. Содержание микроэлементов (медь, железо, цинк, селен, ртуть, свинец) в волосах определяли методом рентген-флуоресцентной спектрофотометрии. Выявлен элементный дисбаланс, который в наибольшей степени был выражен у подростков-спортсменов и характеризовался гиперэлементозом железа, свинца и селена. У юношей-спортсменов, а также у юношей и подростков, не занимающихся спортом, отмечен дефицит эссенциальных элементов. Наиболее значимыми для сердечно-сосудистой системы при установленных уровнях содержания оказались железо, свинец и цинк, при этом гемодинамический статус спортсменов в большей степени реагировал на содержание эссенциальных элементов, в то время как у не занимающихся спортом лиц чувствительность сердечно-сосудистой системы была выше к уровню токсичных микроэлементов.

Известен ряд заболеваний (микроэлементозы), вызываемых недостатком или избытком необходимых для организма элементов. Волосы являются биологическим субстратом, отражающим процессы в организме с участием микро- и макроэлементов. В работе представлены результаты определения цинка и железа в волосах человека в зависимости от пола и наличия онкозаболевания. Для исследования авторами разработана экспресс-методика рентгенофлуоресцентного анализа, не требующая предварительной пробоподготовки анализируемого биосубстрата. Валидационные

характеристики доказаны с помощью атомно-абсорбционной спектрометрии как референтного метода [24].

В настоящее время в современной авиационной промышленности и двигателестроении жаропрочные никелевые сплавы применяются при изготовлении ответственных деталей, испытывающих во время работы огромные тепловые и силовые нагрузки. На свойства выпускаемых материалов значительное негативное влияние могут оказывать микропримеси различных элементов. Поэтому важной задачей является контроль химического состава никелевых сплавов, в особенности содержания микропримесей, к которым относятся медь, цинк, мышьяк и селен. Проведено определение меди, цинка, мышьяка и селена в сертифицированных стандартных образцах сложнолегированных никелевых сплавов методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Приведена методика растворения пробы и подготовки ее к анализу. Применены различные методы устранения спектральных интерференций: реакционно-столкновительная ячейка или математическая коррекция. Пределы обнаружения элементов составили, % (по массе): 0,00005 Cu; 0,00007 Zn; 0,00005 Se; 0,0001 As; диапазон определяемых концентраций - от 0,00002 до 0,0401% (по массе); относительное стандартное отклонение не превышает 0,05 [25]. Впервые измерена концентрация девяти элементов в детрите, образовавшемся в микрокосмах с *Mytilusgalloprovincialis*, с помощью атомной абсорбционной спектроскопии (ААС). Кроме того, измерена концентрация этих же элементов в бурых водорослях *Cystoseiracrinita* из Черного моря. Результаты, полученные в работе, подтверждают предложенную теорию полифункциональной роли биоты в контроле качества воды и ее самоочищении [26]. В работе [27] предложен метод предварительного концентрирования Cd(II), Cu(II), Zn(II) и Ni(II) на мини-колонке, заполненной силикагелем, модифицированным шиффовым основанием. Определяемые ионы с поверхности модифицированного лигандом силикагеля элюировали небольшим объемом

азотной кислоты. Ионы металлов в элюенте определяли методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ПААС). Исследованы различные факторы, влияющие на концентрированные, в том числе pH анализируемого раствора, его объем, количество силикагеля, объем элюента и состав матрицы пробы. Степень извлечения определяемых ионов при оптимальных рабочих условиях превышает 95%. Относительные стандартные отклонения определения равны 0.015, 0.021, 0.024, 0.034 для Cu(II), Cd(II), Zn(II) и Ni(II) соответственно. Пределы обнаружения (3σ , $n = 10$) равнялись 3, 5, 5 и 4.7 нг/л для Cu(II), Cd(II), Zn(II) и Ni(II) соответственно. Разработанный метод использовали для анализа образцов природной воды и стандартного образца сравнения алюминиевого сплава (NBS SRM 85b). Разработана простая и чувствительная методика спектрофотометрического определения цинка в водных растворах. Цинк(II) образует комплекс зеленовато-желтого цвета с изоникотиноилгидразоном 2,4-дигидроксибензальдегида при pH 4-10, имеет максимум поглощения при 390 нм (pH 6-8). Закон Бера выполняется в интервале концентраций цинка от 0.1 до 1.5 мкг/мл. Молярный коэффициент поглощения и чувствительность по Сенделлу составляют 3.55×10^4 и 0.0016 мкг/см² соответственно. Комплекс имеет стехиометрию 1:1. Исследовано влияние сопутствующих ионов. Разработанная методика использована для определения цинка в питьевой воде и лекарственных препаратах. Предложена также методика быстрого определения 0.06-1.60 мкг/мл цинка методом дифференциальной спектрофотометрии; предложенная методика чувствительнее спектрофотометрии нулевого порядка [28].

1.1.2 Спектрофотометрические методы определения цинка

Как уже отмечалось, большинство методов определения тяжелых и токсичных металлов в объектах окружающей среды являются фотометрическими. Однако их использование в ряде случаев связаны с применением значительного числа операций как выделение, концентрирование и дальнейшее определение металла и кроме того, им

присущ ряд существенных недостатков, таких как невысокие чувствительность, избирательность, малая экспрессность, отсутствие автоматизации и др. Очевидно, что выполнение подобного рода анализа можно было бы проводить значительно быстрее и проще и в то же время более точно при наличии хорошо разработанных методов фотометрического определения ионов цинка, не применяющих при этом трудоемких приемов разделения посторонних ионов, их маскирования, а также концентрирования определяемых ионов, так как многие ионы металлов в различной степени присутствуют в объектах окружающей среды.

Проблемы глобального мониторинга окружающей среды предусматривают наблюдения за уровнями загрязнения металлами, не только в промышленных, но и в относительно экологически чистых районах для выявления естественного фона их содержания. Их пределы допустимых концентраций (ПДК) приведены в таблице 1, указывающие на первостепенную важность определения и контроля за содержанием тяжелых токсичных металлов [1-10].

Таблица 1.1.

ПДК некоторых тяжелых и токсичных металлов

Природа металла	ПДК в питьевой воде, мг/дм ³	ПДК в сточной воде, мг/дм ³	ПДК в воздухе, мг/м ³	ПДК в почве, мг/кг
Fe	0,3	0,3	-	15-670
Cu	0,1	1,0	-	3,0
Pb	0,03	0,03	0,01	20,0
Al	0,5	0,5	-	-
Co	1,0(0,01)	0,1	0,01	3,0
Ni	1,0(0,01)	0,1	0,01	3,0
Zn	5,0	1,0	0,01	23,0
Cd	0,001	-	-	-

Bi	0,001	0,001	-	15-20
Hg	0,0005	0,001	0,2(0,01)	2,1

Из данных таблицы видно, что особый интерес представляют те металлы, которые наиболее широко и в значительных объёмах используются в производственной деятельности и результате накопления во внешней среде представляют наиболее серьёзную опасность с точки зрения их биологической активности и токсических свойств. К ним относятся свинец, ртуть, кадмий, цинк, медь, висмут, кобальт, никель, сурьма, ванадий, марганец, хром, молибден и мышьяк.

Таблица 1.2.

**Органические реагенты для спектрофотометрического определения
некоторых тяжелых металлов**

Металл	Органический Реагент	Предел обнаружения, мкг/мл	Мешающие определению металлы	Литература
Zn	ПАР	0,001	Fe,Cu,Pb,Cd,Co,Ni,Cr	43
	1-(2-Гидрокси-5-нитрофенил) формазан	0,1	Cd,Hg,Cu,Pb,Te	44
	2-(4-Метил-2-тиазолил-азо)-4,6-диметилфенол	0,01	Pb,Pd,Se,Be,Hg,Fe,Cd,Co	45
	4-Карбоксифенилдиазо-Аминоазобензол	0,009	Ni,Co,Sn,Cr,Fe	46
	Пиридил-азо-крезол (ПАК)	0,01	Fe,Ni,Cu,Co,Cd,Mn	47
	2-Амино-1,3-тиазино-Азоламин	0,05	Sn,Fe	48
	ПАН	0,1	Mg,Ya,Fe,Zn,Tl,Co,Ni,Cu,Hg,Cd	49

	Дитизон*	0,01	Cu,Fe,Cd,Al,Ag,Hg, Pb,Zn,Au	50
	МАОК**	0,001	Cd,Cu,Mg,Bi,Co,Ni	51

Из таблицы 1.2. следует, что среди приведенных органических реагентов наиболее чувствительными для определения железа является антипирилрезорцин, меди – ДДТК Na, МАОФ, свинца – сульфурсазен, ГОЦАХ, алюминия - ксиленоловый оранжевый, эриохромцианин, хромазуrol (из класса трифенилметановых), кобальта и никеля – ПАР, ртути – дитизон, дифенилкарбазид, но недостатком этих реагентов является невысокая избирательность.

В целом, рассмотрение обзора литературы по органическим реагентам, применяемым в фотометрическом анализе позволяет сделать вывод, что отсутствие достаточно избирательных и чувствительных методов определения тяжелых металлов, особенно железа(III), меди, свинца, кадмия, ртути, алюминия, кобальта, никеля обуславливает использование в практике их анализа неселективных малочувствительных органических реагентов. Всё это в совокупности затрудняет решение современных задач определения микроконцентраций тяжелых и токсичных металлов в различных объектах окружающей среды. В связи с этим в настоящее время повышенное внимание уделяется улучшению метрологических характеристик применяемых органических реагентов с использованием различных способов и приемов.

1.1.3 Тест-методы

Изучено влияние ряда ионов металлов - Zn, Co(II), Ni, Cu(II), Fe(III), Cd, Mg, Ca, Pb - на каталитическую активность щелочных фосфатаз из кишечника цыпленка (I), тонкой кишки гренландского тюленя (II) и кишечной палочки E. Coli (III), в индикаторной реакции гидролиза и-нитрофенилфосфата при pH =9.8 в трис-буферном растворе. Установлено, что цинк - кофактор щелочных фосфатаз, ингибирует активность всех трех

нативных ферментов, но в различной степени. Так, степень его ингибирующего действия на фосфатазу III значительно ниже, чем на фосфатазы I и II. Одинаковая степень ингибирования ($I = 25\%$) препаратов I, II и III достигается при концентрациях цинка 0.25, 0.5 и 5 мкг/мл, соответственно. Свинец ингибирует только щелочную фосфатазу из кишечника цыпленка: при его концентрации 1 мкг/мл степень ингибирующего действия составляет 62%. Все другие изученные ионы металлов не влияют на скорость индикаторной реакции. При изучении действия ионов цинка и свинца на щелочные фосфатазы различного происхождения, модифицированные N-фталилхитозаном и иммобилизованные на пенополиуретане, выяснено, что так же, как и в случае нативных ферментов, свинец оказывает ингибирующее влияние только на препарат иммобилизованной щелочной фосфатазы из кишечника цыпленка. Действие цинка на иммобилизованные ферменты отличается от его влияния на нативные щелочные фосфатазы: он не изменяет скорости индикаторной реакции в присутствии ферментов I и III и ингибирует фермент II. На основе ингибирующего действия цинка и свинца на каталитическую активность различных иммобилизованных щелочных фосфатаз разработаны тест-методики определения этих ионов металлов и визуальной регистрацией аналитического сигнала - зеленой окраски продукта индикаторной реакции на таблетке пенополиуретана. Нижние границы определяемых содержаний равны 0.01 и 0.05 нг/мл соответственно [29].

Ксиленоловый оранжевый, иммобилизованный на кремнеземе в виде комплексного соединения с железом(III), использован для тест-определения свинца(II) и цинка(II) в питьевых водах в диапазоне концентраций 10-100 и 13-130 мкг/л соответственно. Максимальный коэффициент распределения составляет, 10^3 мл/г: 7.50 (Pb) и 3.75 (Zn). Макро- и основные микрокомпоненты воды при содержании их на уровне предельно допустимых концентраций не оказывают мешающего влияния. Al(III), Fe(III)

и Zn(II) в присутствии NH₄F не мешают определению Pb(II), а свинец в присутствии ацетата не мешает определению Zn(II) [30].

1.2 Электрохимические методы определения цинка

Методом потенциометрического титрования определены константы устойчивости комплексов триметилендиамин-N,N,N,N-тетрауксусной кислоты с ионами Zn²⁺, Cd²⁺ и Co²⁺ при 298.15 К и ионной силе 0.1; 0.5; 1.0. В качестве “фоновых” электролитов использованы нитрат и хлорид калия. Полученные данные экстраполированы на нулевую ионную силу по уравнению с одним индивидуальным параметром, и рассчитаны термодинамические константы устойчивости комплексонатов. Результаты сопоставлены с соответствующими данными по родственным соединениям [31].

Методом инверсионной вольтамперометрии изучен процесс электрорастворения цинка с поверхности графитового электрода в отсутствие и в присутствии водорастворимого полимера поли-N-винилпирролидона. Установлено, что этот полимер не оказывает значительного влияния на кинетику электродного процесса. Получены прямо пропорциональные зависимости высот анодных пиков от концентрации Zn(II). Показана возможность определения Zn(II) в отсутствие и в присутствии 1% полимера в модельных растворах [32].

Ионометрически с использованием пленочных Zn(NCS- и Co(NCS- селективных электродов на основе высших четвертичных аммониевых солей определено содержание цинка и кобальта в пиве, минеральной воде, свекле, сыре, картофеле, почве. Разработанные электроды позволяют определять цинк и кобальт в концентрациях ниже ПДК. Методики не требуют сложной и длительной пробоподготовки, дорогостоящего оборудования. Полученные

результаты хорошо согласуются с данными атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии [33].

Авторами [34] предложен новый вариант метода on-line концентрирования по механизму рН-стэкинга, реализованный на примере методики капиллярно-электрофоретического определения микроконцентраций цинка(II) и кадмия(II) с фотометрическим детектированием в видимой области спектра в форме комплексов с ксиленоловым оранжевым. Диапазон определяемых содержаний 2-400 мкг/л цинка(II), 1-500 мкг/л кадмия(II).

1.3 Другие методы определения цинка

Авторами [35] показана перспективность использования нативных и иммобилизованных на пенополиуретане ферментов: пероксидазы хрена и щелочных фосфатаз из кишечника цыпленка и тонкой кишки гренландского тюленя, для экспрессного, высокочувствительного определения ионов кадмия, цинка и свинца в растительных объектах: дикорастущей траве, свежих горохе и винограде. В основу разработанных ферментативных методик определения положено ингибирующее действие ионов металлов на каталитическую активность пероксидазы в реакции окисления о-дианизидина пероксидом водорода и щелочных фосфатаз в реакции гидролиза п-нитрофенилфосфата. Скорость ферментативных реакций контролировали спектрофотометрическим методом и визуально. При анализе растительных экстрактов их высокую кислотность нивелировали подбором оптимальных кратности разбавления и рН анализируемых проб, а также природы и концентрации буферного раствора; мешающее влияние железа(III) устраняли введением в индикаторную реакцию 0.1 М раствора винной кислоты. Правильность результатов ферментативного определения кадмия, цинка и свинца в растительных объектах подтверждена методами атомно-абсорбционной спектроскопии и анодной инверсионной вольтамперометрии.

Проведен термогравиметрический анализ модифицированного сорбента, исследованы условия сорбции ионов тяжёлых металлов на модифицированном сорбенте. Изучена кинетика сорбции меди, цинка и кадмия полимерным комплексообразующем сорбентом [36].

В работе [37] описан способ для определения цинка в оборотной воде систем водооборота. После обработки исследуемой пробы воды, содержащей (0,01-0,40) мг ионов цинка, тиосульфатом, затем раствором дитизона в четыреххлористом углероде при рН (4,5-4,8) осуществляют отделение органического слоя, содержащего дитизонат цинка, последующее переводение ионов цинка в водный раствор соляной кислоты с концентрацией (0,20 - 0,25) моль/дм³, взятый в объемном соотношении (1,0 - 0,8): 1,0, отделение и нейтрализацию водного слоя раствором аммиака до рН (3-4) и последующее титрование ионов цинка трилоном Б в спиртов(ацетон)водной среде (1-0,8):1 в присутствии аммиачного буферного раствора с рН (4,0±0,2) и спиртового раствора дитизона. Достигается упрощение и ускорение анализа.

Цинк - важный микроэлемент, который необходим для всех процессов жизнедеятельности - роста и развития, правильного функционирования организма. Целью исследования являлась оптимизация методики определения цинка в биологических жидкостях сельскохозяйственных животных и птицы в микропланшетном формате. Коэффициент вариации, при длине волны 570 нанометров, колеблется от 12,78% до 2,26%. При концентрации цинка 42,84 мкмоль/л, коэффициент вариации минимален, а максимален при низкой концентрации цинка (61,2 мкмоль/л). При длине волны 570 нанометров коэффициент корреляции между экстинкцией и наибольший [38].

Проведено [39] сравнительное изучение *in vivo* накопления и распределения малоразмерных соединений цинка: Zn(OH)₂ (размер частиц 2-3 нм, далее - ZN-НЧ), ZnO (размер частиц 1,0-0,9 мкм, далее - ZN-МЧ) полученных модифицированным конденсационным методом. Эксперимент

проведен в четырех группах крыс Wistar, определение содержания Zn^{2+} проводилось методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) после внутрижелудочного введения один раз в сутки в течение 7 дней. Выявлен сопоставимый уровень всасывания и накопления растворимых и нерастворимых малоразмерных соединений цинка. Обнаружена повышенная экскреция наноразмерных частиц.

Глава II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Аппаратура, посуда и приборы

1. Электронные аналитические весы тип ED 124Smax 120gd=0.1(0,0001)g № 21810978;
2. Весы аналитические ХА-21;
3. Весы технические ВМ-200;
4. Концентрационный фотоколориметр КФК-2;
5. Кюветы толщиной поглощающего слоя 0,5; 1,0; 3,0;
6. Колбы мерные ГОСТ 1770. второго класса точности, вместимостью 5 см³, 25см³, 100 см³, 250 см³, 500 см³, 1000 см³;
7. Пипетки градуированные, ГОСТ 20292, второго класса точности, вместимостью 0,1 см³, 1 см³, 2 см³, 5 см³, 10 см³, 25 см³;
8. Стаканы химические, вместимостью 5 см³, 10 см³, 50 см³, 100 см³;
9. Цилиндры мерные 10 см³ мл, 25см³ мл, 50 см³ мл, 100 см³ мл;
10. Посуды полиэтиленовые и стеклянные для хранения реактивов;
11. Бюретки на 25см³, 50 см³;
12. Колбы конические объемом 100 см³, 250 см³, 500 см³;
13. Мешалка;
14. Фильтры обеззоленные, синяя лента ТУ 6-03-16761;
15. Иономер универсальный ЭВ-74;
16. рН метр РВ-1121754333 № 10207801 1-14 рН;

17.Спектрофотометр СФ-46;

18.Фотоэлектроколориметры КФК-2 и КФК-3

ОПИСАНИЕ ПРИБОРА КФК-2

Принцип измерения коэффициента пропускания состоит в том, что на фотоприемник направляются поочередно различные световые потоки: полный и прошедший через исследуемую среду, и определяется отношение этих потоков. Принципиальная оптическая схема фотометра приведена на рис. 1.

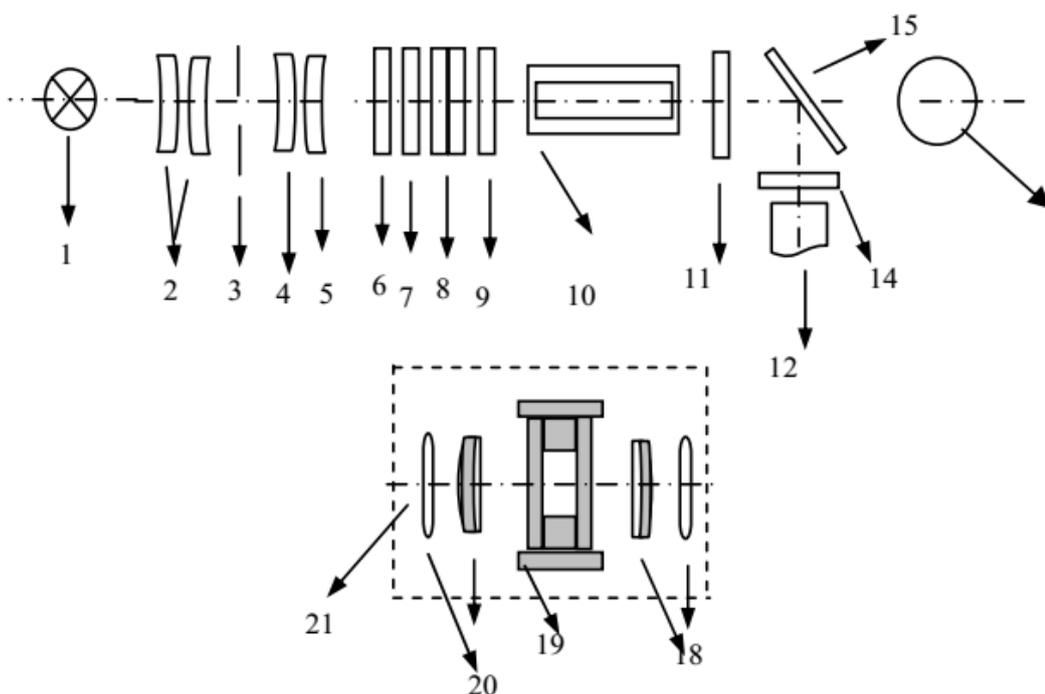


Рис. 2 Оптическая схема фотоколориметра КФК-2

2.2. Используемые реактивы и вещества

1. Реагент [1-(2-пиридилазо)нафтол-2] - ПАН
2. Вода дистиллированная, ГОСТ 6709;
3. Вода бидистиллированная, ГОСТ 6710;
4. Кислота серная (х.ч.), ГОСТ 4461-67;

5. Кислота соляная (х.ч.), ГОСТ 3118-77;
6. Кислоты уксусная (х.ч.), ГОСТ 61-69;
7. Кислота хлористоводородная (х.ч.), ГОСТ 3118-77;
8. Гидроксид натрия (х.ч.), ГОСТ 4228-66;
9. Гидроксид калия (х. ч.), ГОСТ 4203-65;
10. Хлорид кадмия(х. ч.), ГОСТ 4437-61;
- 11.Хлорид меди (II) (х. ч.), ГОСТ 6-08-3243;
- 12.Хлорид железа (х.ч.), ГОСТ 4147-48;
- 13.Хлорид никеля (х.ч.), ГОСТ 4123-58;
- 14.Хлорид цинка (х.ч.), ГОСТ 4768-32;
- 15.ЭДТА
- 16.Ацетон
17. Хлороформ
18. Этиловый спирт
19. Универсальный буфер
20. Ацетатный буфер
21. Фосфатный буфер
22. Другие буферы
- 23.Полимерный сорбент: СМА-1

2.3. Приготовление используемых растворов

- 1) Для проведения экспериментов готовили стандартные растворы цинка с концентрацией $1,0 \text{ мг/см}^3$, которые готовили растворением из соответствующей массы металла (99,99%) при нагревании в смеси 10 см^3 концентрированной серной и хлористоводородной кислот “х.ч.” по методике [39]. Полученные растворы переносили в мерные колбы на $50,0$ и $100,0 \text{ см}^3$ и доводили объем до метки дистиллированной водой.
- 2) Раствор реагента пиридилазонафтола ПАН готовили по методике, для определения брали колбу, емкостью 25 мл , в которую добавили $0,2 \text{ мг}$ реагента ПАН и растворили в спирте.

3) Буферные растворы готовили по методике [39], для определения брали колбу, емкостью 25 мл, в которую наливали раствор Zn(40 мкг/мл) затем прилили к нему 1,0 мл 0,0005 М реагента ПАН и добавляли по 10 мл буферного раствора.

2.4. Ход выполнения иммобилизации

Иммобилизацию комплексов на исследуемых сорбентах проводили из водных растворов в статическом режиме по следующей методике: образец волокна в виде дисков (таблеток) диаметром 2 см и массой 20-60 мг прессовали под давлением 150-300 кг/см³ в специальной форме и опускали в стакан с 0,1 М раствором HCl (50 см³). При этом исходный сорбент переходит в Cl-форму. После чего, носитель промывали дистиллированной водой, а затем опускали в стакан с 10 см³ раствора, содержащего органический реагент и ион металла, выбранного для иммобилизации и выдерживали его в течение необходимого промежутка времени. Придерживая носитель стеклянной палочкой, сливали оставшийся комплекс и волокно промывали дистиллированной водой (2 раза по 50 см³) для удаления незакрепившегося комплекса и хранили носители в чашках Петри во влажном состоянии. Количество иммобилизованного комплекса определяли по его остаточной концентрации в промывных водах фотометрическим методом.

Определение заряда комплекса

а) 1,0 г катионита КУ-2 переносили в колонку диаметром 1,0 см и обрабатывали 3 раза по 10,0 мл 0,1н раствором хлористоводородной кислотой и промывали с 50,0 мл дистиллированной водой до нейтральной реакции. Затем в оптимальных условиях в мерную колбу емкостью 25,0 мл приливали 1,0 мл 0,1%-ного раствора реагентов, 1,0 мл (50мкг/мл) раствора

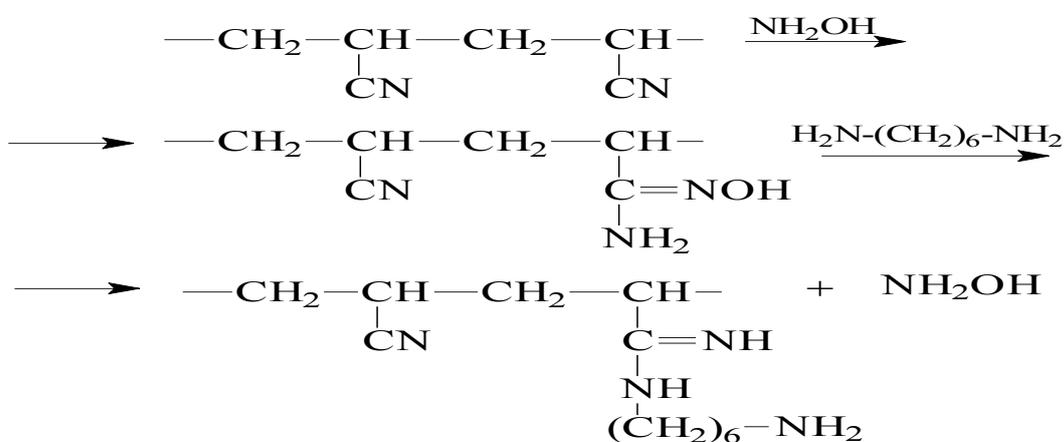
Zn, 10,0 мл буферного раствора и доводили до метки дистиллированной водой. 10,0 мл раствора комплекса пропускали через катионит КУ-2.

б) 1,0 г анионита АН -17 переносили в колонку диаметром 1,0 см, и обрабатывали 3 раза по 10,0 мл 0,1н раствором NaOH и вымывали колонку с 50 мл дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем пропускали 10 мл раствора комплекса.

2.5. Подготовка сорбента к работе

Волокнистый материал представляет достаточно удобный, механический стойкий сорбент в качестве твердой фазы. Он представляет собой слабо окрашенное полиакрилонитрильное волокно, модифицированное гексаметилендиамином (СМА-1) устойчивое в диапазоне сред до щелочных, имеющие хорошие кинетические и ионообменные характеристики, удобный в работе. Волокнистый сорбент применяют как в статическом, так и в динамическом режимах, он легко переносится пинцетом, не деморфируется при перемешивании, нагревании в растворе и других операциях. Данный сорбент обладает сильноосновными свойствами.

Получение сорбента СМА-1 на основе полиакрилонитрила, модифицированного гексаметилендиамином можно описать следующей схемой:



Данные полимерные носители синтезированы на кафедре химии полимеров, под руководством проф. Мухамадиева М.Г

Глава III. Полученные результаты и их обсуждение

3. Подбор оптимальных условий иммобилизации

3.1. Выбор оптимальной кюветы

Для изучения условий взаимодействия определения количественных характеристик определения, необходимо было выбрать оптимальную кювету. Для этого измеряли оптическую плотность пиридилазонафтола(ПАН)до и после иммобилизации с помощью КФК-2 с разной толщиной кюветы. В качестве раствора сравнения использовали раствордистиллированной воды.Полученные результаты приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Подбор оптимальной кюветы для реагента ПАН

Реагент	Кювета см ³	λ max, нм	315	364	400	440	490	540	590
ПАН	3	А	0,13	0,165	0,145	0,16	0,18	-	-
	5		0,21	0,24	0,25	0,28	0,32	0,21	-

При измерении оптической плотности реагента ПАН при различной толщине кюветы найдено, что максимальное значение оптической плотности наблюдается при толщине кюветы равной 5 см.

3.2.Нахождение оптимальной длины волны реагента

Для выбора оптимальной длины волны измеряли оптическую плотность ПАН при различных длинах волн. Полученные данные приведены в таблице 2.2 графически изображена на рисунке 1.

Таблица 2.2

Нахождение оптимальной длины волны реагента до иммобилизации
(l=5см)

λ max, нм	360	400	440	490	550	590	660	730
ПАН	0,25	0,28	0,3	0,36	0,22	0,17	0,1	0,09

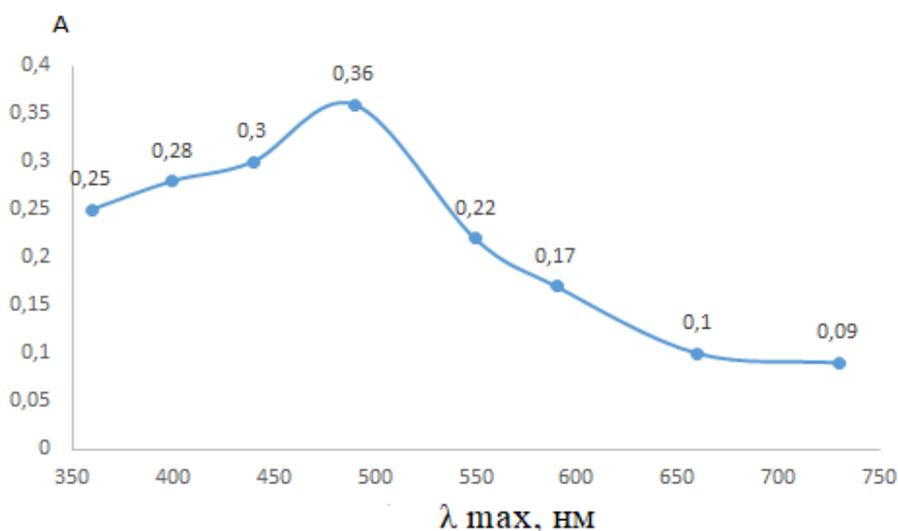


Рис. 1.Нахождение оптимальной длины волны ПАНреагента

Из таблицы 2.2 и рисунка 1 видно, что максимальная оптическая плотность достигается у реагента ПАН при длине волны 490 нм,исходя из

этого найденные максимальные длины волн использовались в дальнейших исследованиях.

3.3. Зависимость оптической плотности реагента ПАН от рН раствора

Для определения оптимального рН был приготовлен универсальный буферный раствор с различными значениями рН.

Методика приготовления раствора для анализа: Для определения брали колбу, емкостью 50 мл, в которую приливали 1.00 мл раствора Zn, 1 мл. 0.0005 М раствора ПАН и 10 мл. буферного раствора с различными значениями рН и доводили объем до метки дистиллированной водой. Оптическая плотность измеряли на КФК-2 до и после пропускания раствора комплексного соединения.

Таблица 2.3

Зависимость от рН среды

рН	2	2,8	3,9	4,9	5,8	6,6	7,8	8,9	9,90	11
ПАН $\lambda=490$	0,344	0,406	0,515	0,678	0,701	0,631	0,408	0,278	0,191	0,14

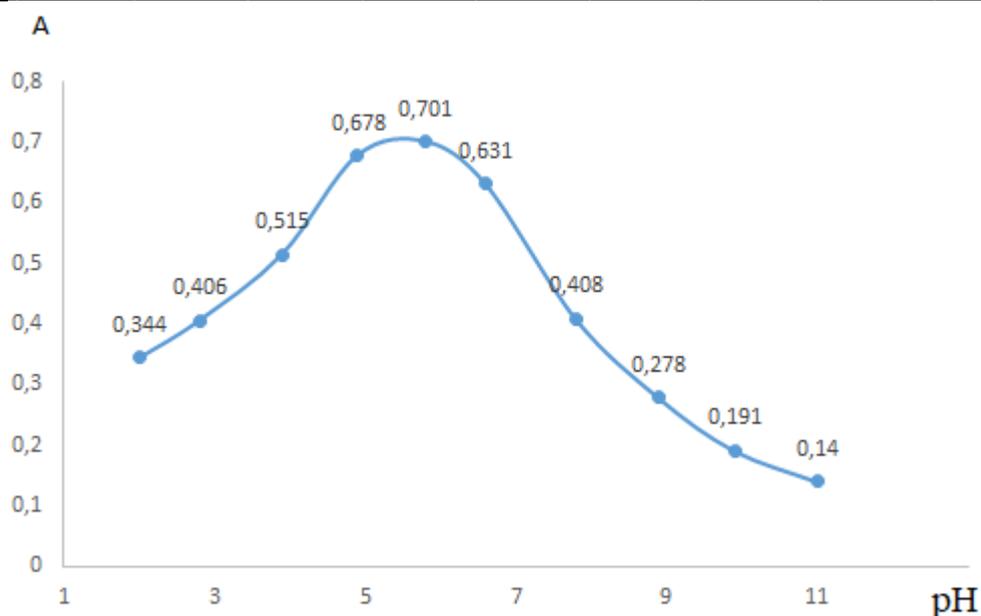


Рис.2 Зависимость оптической плотности реагента ПАН от рН среды

Из таблицы 2.3 и рис.2 видно, что оптическая плотность комплекса увеличивается с увеличением рН растворов. Максимальная оптическая плотность у комплекса при рН=5. Исходя из этого оптимальным были выбрано рН=5.

3.4.Подбор оптимального буферного раствора

Для установления зависимости оптической плотности растворов буферных смесей готовили ряд растворов с одинаковыми значениями но различными буферными растворами фосфатный, ацетатный, универсальный. Для определения брали колбу, емкостью 25 мл, в которую наливали 1 мл Zn (40мкг/мл), 1 мл 0,0005 М раствора ПАН, 10 мл в каждую колбу различными буферными растворами с рН=5. Полученные данные приведены в таблице 2.4.

Таблица 2.4

Подбор буферного раствора для комплекса ПАН с Zn

Буфер	рН	A ₁	A ₂	A ₃	A̅
Фосфатный	5.02	0,13	0,13	0,13	0,13
Универсальный	5.02	0,17	0,17	0,17	0,17
Ацетатный	5.02	0,15	0,15	0,15	0,15

Из табличных данных 2.4 видно, что максимальный выход комплекса наблюдается при использовании универсального буферного раствора (рН=5), который использовали для дальнейших исследований.

3.5. Измерение оптической плотности после иммобилизации

Нами было установлено, что волокно после сорбции комплекса в течении нескольких дней остается устойчивым.

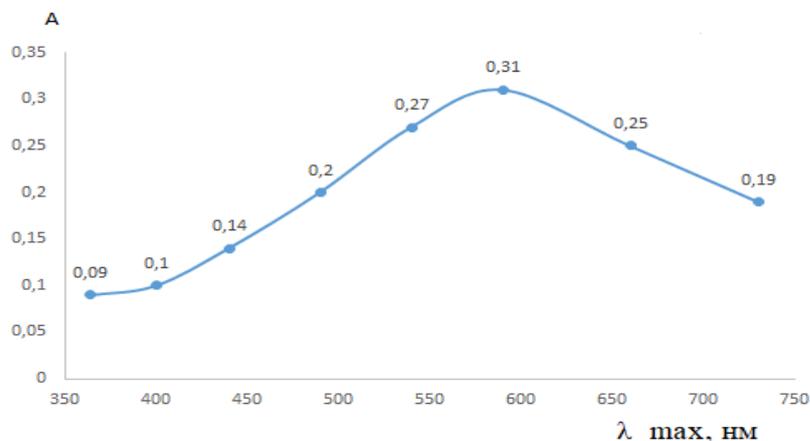
Методика проведения анализа: В мерные колбы на 25 мл приливали 1,00 мл раствора Zn, 1 мл. 0.0005 М раствора ПАН и 10 мл. буферного раствора с различными значениями рН и доводили объем до метки дистиллированной водой. Затем в стаканы ёмкостью 50мл приливали определенный объем реагента и опускали туда носители с массой -20 мг. Через определенный промежуток времени волокна вынимали и промывали дистиллированной водой. Оптическую плотность измеряли на КФК-2. Полученные данные приведены в таблице 2.5 и графически изображено на рисунке 3.

Из таблицы 2.5 и рис. 3 видно, что при измерении оптической плотности после иммобилизации максимальный аналитический сигнал на носителе и в растворе совпадают, что указывающий на аналогию проведения комплексообразования в растворе и на волокне.

Таблица 2.5

Измерение оптической плотности после иммобилизации

λ max, нм	364	400	440	490	540	590	660	730
После иммобилизации	0,09	0,1	0,14	0,2	0,27	0,31	0,25	0,19



Δ

Рис.3 Измерение оптической плотности после иммобилизации (комплекс ZnсПАН на волокне СМА-1)

3.7.Зависимость оптической плотности комплекса ПАН с Znот количества прибавленного реагента

Для изучения зависимости оптической плотности от количества прибавленного реагента готовили серию растворов в следующей последовательности в мерные колбы на 25 мл наливали 1 мл Znи прибавляли переменное количество реагента ПАНот 0,2 до 5 мл и 10 мл универсального буферного раствора, и доводили до метки водой и измеряли оптическую плотность на КФК-2 при $l=5\text{см}$.

Полученные данные приведены в таблице 2.6 и 2.7 и графически изображено на рисунке 4 и 5.

Таблица 2.6

Зависимость оптической плотности комплекса ПАН с Zn от количества прибавленного реагента ($C=0,005\text{ M}$, $\lambda=560\text{nm}$ рН=5 универсальный буфер)

V реагента мл.	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,5	2,0
A	0,08	0,17	0,25	0,28	0,35	0,38	0,41	0,41

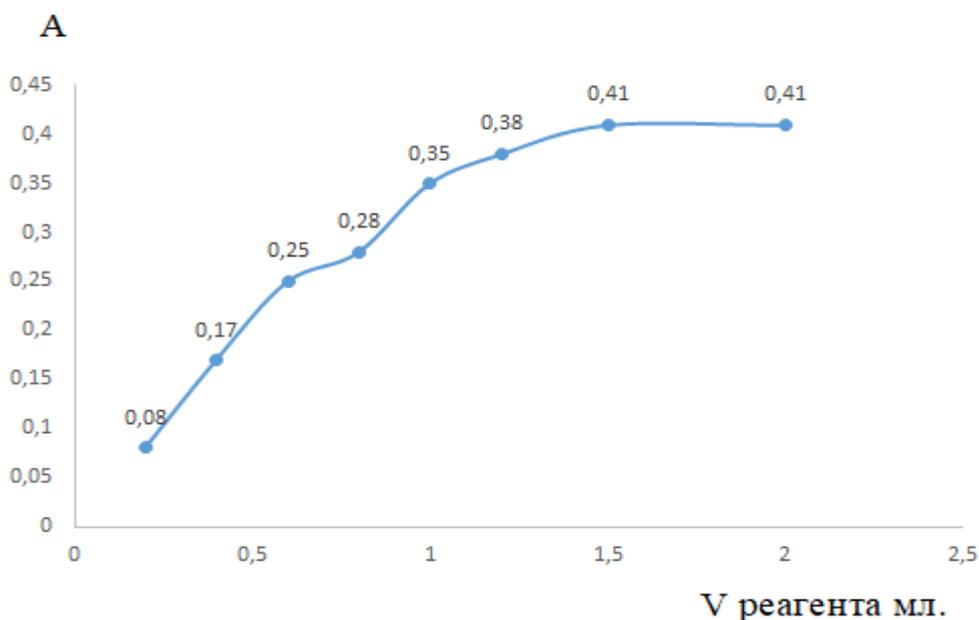


Рис.4. Зависимость оптической плотности комплекса цинка с ПАН от количества прибавляемого реагента.

Из таблицы 2.6 и рисунка 4 показывают, что для полного связывания 50 мкг цинка в комплекс, достаточно 1,5 мл раствора ПАН. В дальнейших исследованиях в качестве оптимального количества реагента использовали 1,5 мл раствора ПАН.

Реагент ПАН – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол впервые наряду с другими азосоединениями, был синтезирован Чичибабиным его комплексообразующих свойств началось в 1950-х гг. его молекулярная масса 249,26; оранжево-красные кристаллы; практически не растворяется в воде, хорошо растворяется в ацетоне, спиртах, бензоле, хлороформе [40]

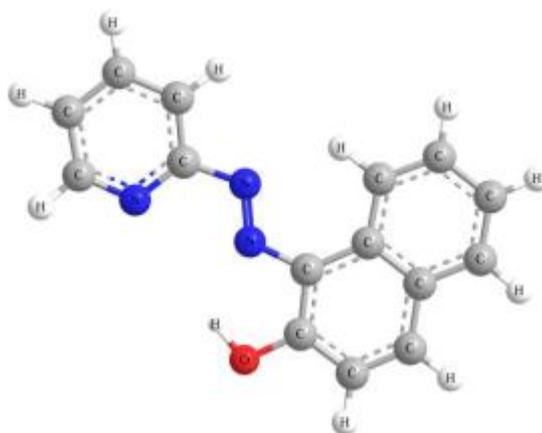


Рис.5 Схема структуры молекулы ПАН

ИК спектр ПАН главным образом, состоит из валентных колебаний групп С-Н, С=С ароматических колец пиридиновой и нафтольной составных частей молекулы, вместе с валентными колебаниями групп С-О, С=N и N=N, и деформационными колебаниями групп О-Н и С-Н. Ввиду высокого уровня перекрытия и смешивания колебаний, чрезвычайно сложно провести детальную идентификация ИК полос в спектре ПАН. Только

полосы, расположенные около $3000-3050\text{ см}^{-1}$, могут быть однозначно отнесены к характеристическим колебаниям групп С-Н ароматического кольца. В диапазоне $1400-1650\text{ см}^{-1}$ находятся близко расположенные друг к другу и перемешанные валентные колебания групп N=N, C=N, C=C. Оставшаяся область спектра ($340-1400\text{ см}^{-1}$), главным образом, состоит из полос, которые относятся к валентным колебаниям группы С-О и деформационным колебаниям групп С-О, О-Н и С-Н.

Строение полученных комплексов цинка с ПАН доказано ИК-спектроскопией. ИК-спектры сняли на приборе марки Avator-300 с помощью таблетки KBr в интервале частот $400-4000\text{ см}^{-1}$.



Рис.6 Схема структуры комплекса Zn+ПАН

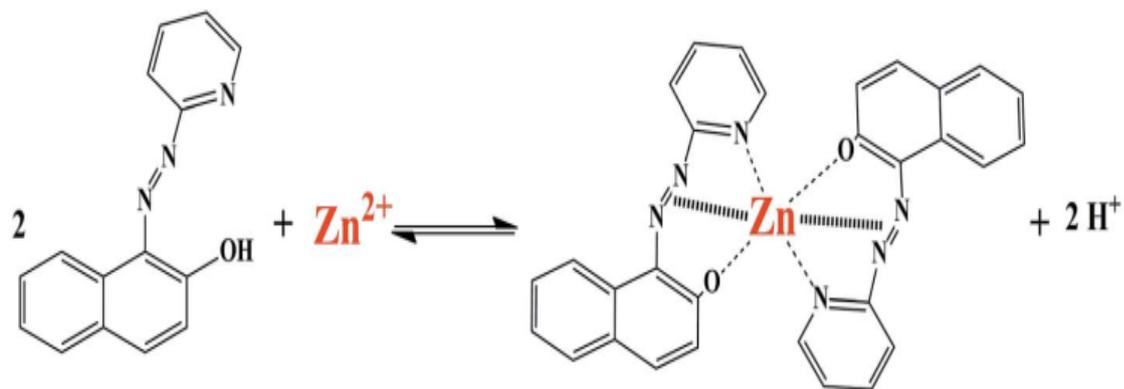


Рис.7 Формирование комплекса цинка с ПАН

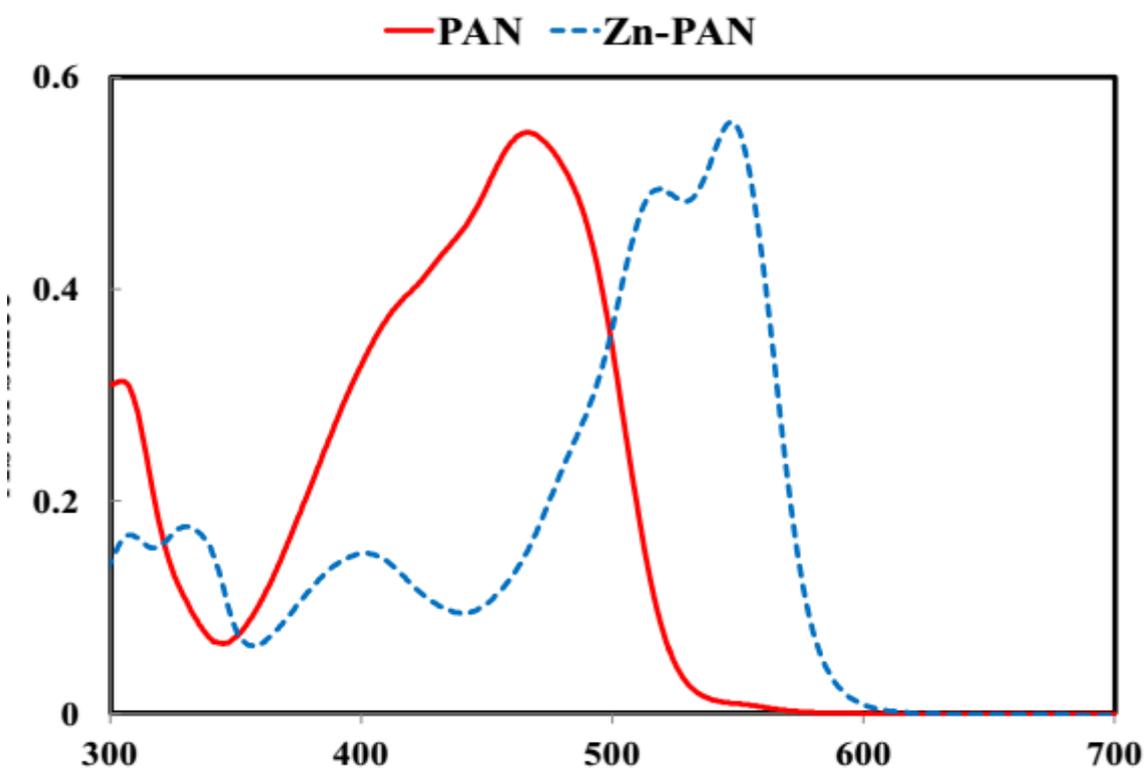


Рис.8 Электронные спектры реагента ПАН (красного цвета) и комплекс цинка (синего цвета)

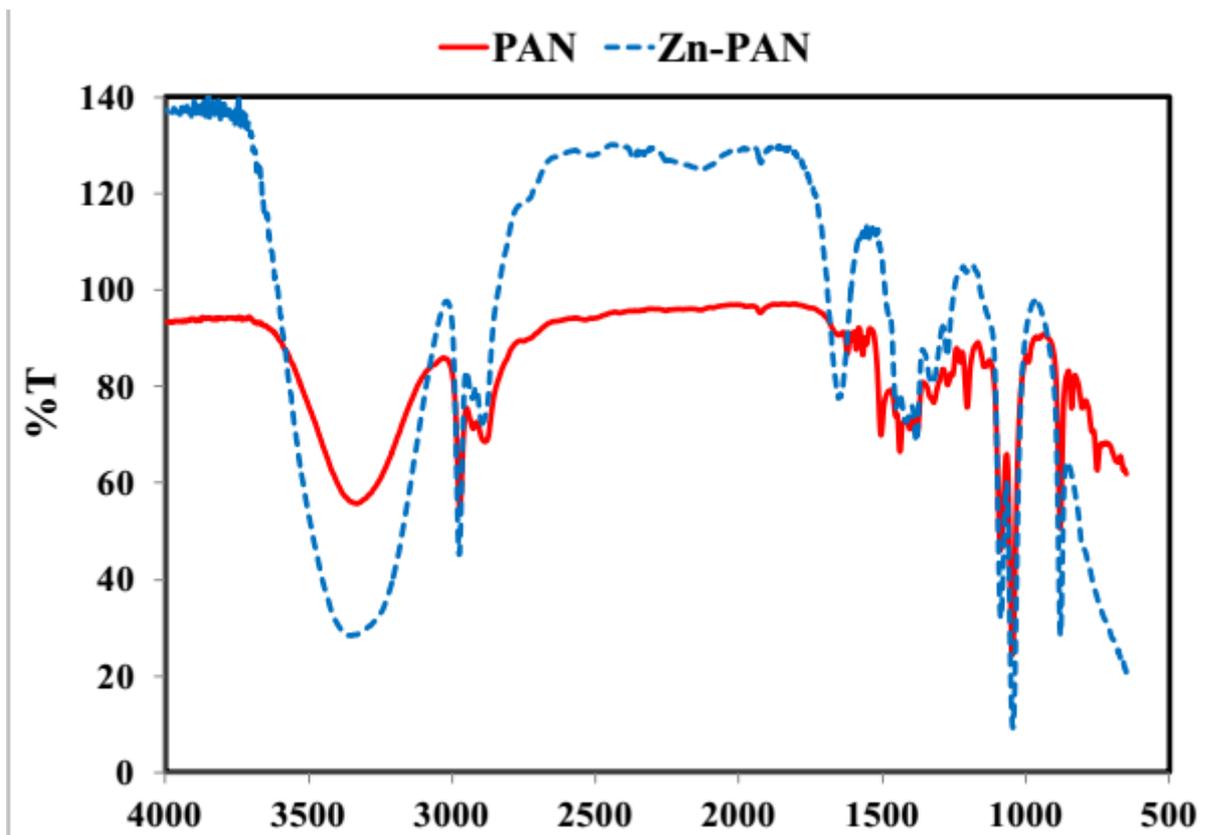


Рис.9ИК - спектры реагента ПАН (красного цвета) и комплекс цинка (синего цвета)

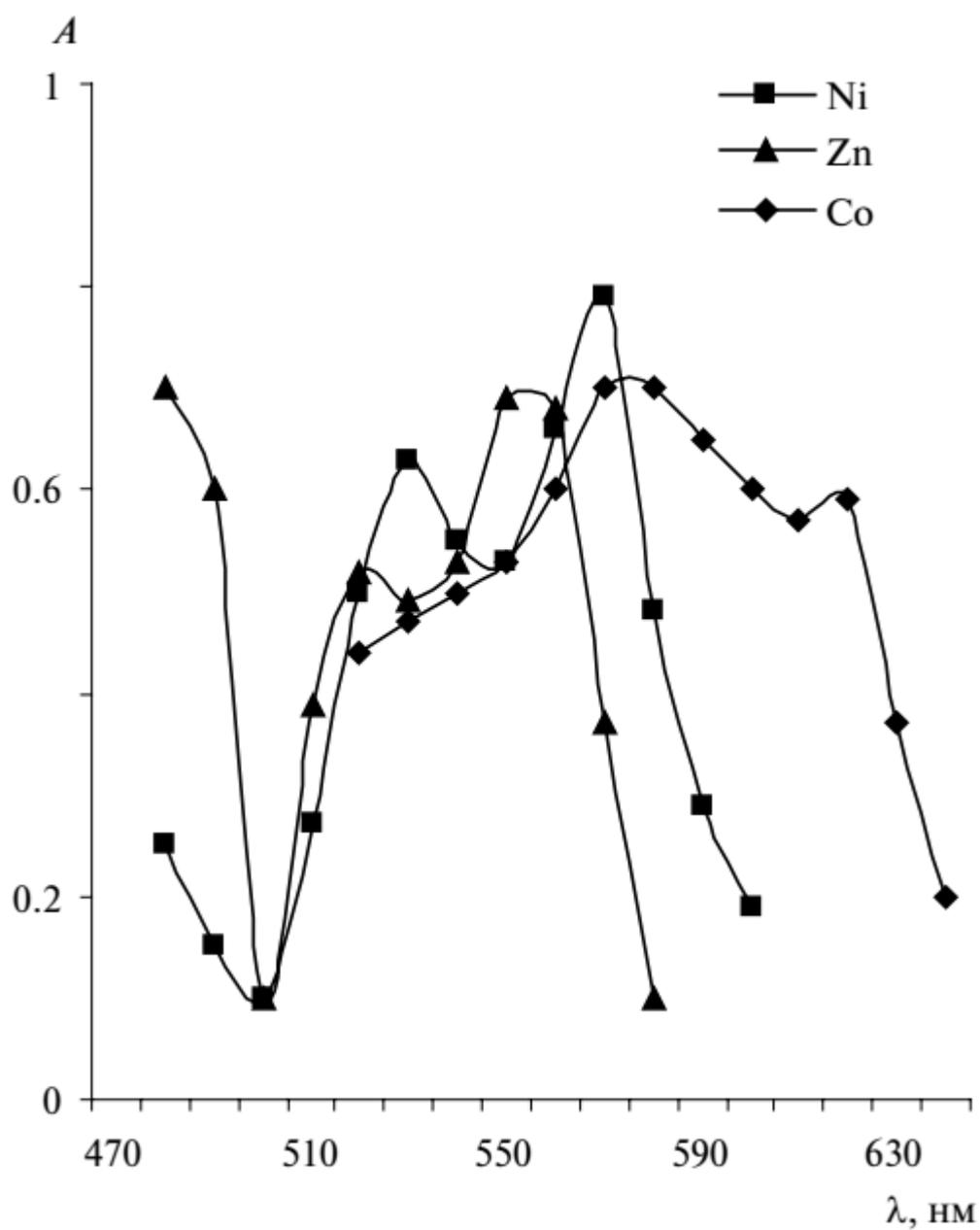


Рис.10 Спектры поглощения комплексов металлов с ПАН. Концентрация Zn - $3 \cdot 10^{-6}$, Ni - $3,6 \cdot 10^{-6}$, Co - $8 \cdot 10^{-6}$, ПАН - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/дм³

3. 15. Определение цинка с помощью реагента ПАН в присутствии посторонних ионов

С целью выяснения одной из важнейших характеристик реагента с точки зрения возможности его использования в анализе и избирательности метода, проводили определения ионов цинка в присутствии посторонних ионов. Определение проводили по ниже указанной методике, в оптимальных условиях, с той лишь разницей, что в раствор вводили различные количества посторонних ионов изучение влияния которых представляло интерес.

Методика определения цинка с помощью реагента ПАН в присутствии посторонних ионов ($\lambda_{\text{MeR}}=590$ нм, $C_{\text{мин}}=40$ мкг/мл, $T=25^{\circ}\text{C}$, $l=0.5$ см). Для определения брали колбу, емкостью 50 мл, в которую добавили по 1 мл растворов цинка и 1 мл раствор реагента, 10 мл раствор универсального буфера и до метки доводили дистиллированной водой. Затем измеряли раствор на КФК-2 до и после пропускания приготовленного раствора. Полученные результаты приведены в таблице 2.7

№	Zn ²⁺ : [X]	Соотношение ионов металлов	Найдено, мкг
1	Fe ⁺³	1:1	38,70
		1:50	38,51
		1:100	37,82
		1:500	37,50
2	Ni ⁺²	1:50	38,70
		1:200	38,58
3	Co ⁺²	1:10	38,98
		1:100	38,78
		1:1000	37,76
6	Cd ⁺²	1:10	38,72
		1:50	37,83
		1:100	37,46

3.16 Конкурентоспособность разработанной методики (Валидация методики)

Метрологические параметры определения цинка фотометрическим и сорбционно-спектроскопическими методами

Таблица 2.8

Параметры	Фотометрический метод	Сорбционно-спектроскопический метод
λ_p	4 7 5	4 9 0
λ_{MeP}	5 8 0	5 9 0
$\Delta \lambda$	1 0 5	1 0 0
Мешающие влияния	Cd, Pb, Cr	Co, Fe, Ni

$C_{\text{мин}}$	10^{-3}	10^{-4}
------------------	-----------	-----------

Из табличных данных видно, что сорбционно-спектроскопический метод более эффективен при определении минимальных концентраций цинка. Как известно, цинк часто встречается в природе в виде сплава с другими металлами, в особенности со свинцом. При определении ионов цинка сорбционно-спектроскопическим методом не будет наблюдаться мешающего влияние ионов свинца. Поэтому данный метод значительно превосходит фотометрический метод при определении ионов цинка в исследуемом носителе.

В Ы В О Д Ы

1. Оптимизированы условия комплексообразования цинка с реагентом ПАН: оптическая плотность, рН среды, избыток реагента.
2. Сняты спектры светопоглощения комплексов и самих реагентов ПАН которые показали высокую чувствительность и контрастность.
3. Изучены ИК спектры реагента и его комплекса с цинком и приведена предполагаемая структура комплексов.
4. На основе достигнутых результатов и выявленных закономерностей разработана сорбционно-спектроскопическая методика определения цинка с иммобилизованным реагентом ПАН.
5. Оценена конкурентоспособность сорбционно-спектроскопической методики определения цинка, отличающаяся высокими аналитическими параметрами и метрологическими характеристиками.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. - М.:Мир, 1997.-С.116-143.
2. КORTE Ф.М. Экологическая химия. - М.: Мир, 1997.-С.13-306.
3. Герлах С.А. Загрязнения морей. Диагноз и терапия. -Л.: Гидрометеиздат, 1985.- 263 с.
4. Авербух А.И. Унифицированные методы мониторинга фонового загрязнения природной среды.- М.: Гидрометеиздат., 1986.-182 с.
5. Нечистяк Т. А. Промлемы ртутной безопасности и пути их решения. - М.:Химия, 2001.-С.40-42.
6. Эбериль В. И., Ромашин О. П. Удельный расход ртути по статьям потерь на производствах хлора и каустика в России и пути его дальнейшего сокращения. // Химическая промышленность сегодня. – Санк-Петербург,

2005.- №3.

-С.22-27.

7. Фарус О.А., Экстракционно-фотометрическое определение содержания цинка в бадах// Журнал Наука и Современность. – 2010. - №3-3. – С.62-66

8. Юрченко О.И., Харенко И.П., Титова Н.П. Повышение Чувствительности и точности определения цинка в атомно-абсорбционной спектрометрии// Журнал прикладной спектроскопии. –2008. – Т.75, № 2. – С. 269-273

9. Шестаков К.А., Кочетов А.Н., Стрельников И.И Спектрофотометрический метод определения фосфида цинка в техническом препарате //Журнал: Дезинфекционное дело. – 2005. - №1. – С. 65-66

10. Магомедов К.Э., Татаева С.Д., Зейналов Р.З Сорбционное концентрирование и спектроскопическое определение меди (II) и цинка(II)амберлитом, модифицированным диазокрасителем// Журнал: Вестник Дагестанского Государственного Университета: Естественные науки. – 2010. – Серия.1. - №6. – С. 115-120

11. Потапова Е.П., Булатов М.И., Муховикова Н.П Экстракционно-фотометрическое определение никеля(II), железа(III),цинка(II) ихрома(III) при их совместном присутствии// Журнал прикладной химии. – 2004. №1102-В2004. – С. 5

12.Татаева С.Д., Мугутдинова Х.М., Магомедбеков У.Г. Способ определения цинка в питьевой воде.// Патент на изобретение. -1999. - № патента: 2153165

13. Иванов В.М., Антонова Е.В Сорбционно-флуориметрическое определения цинка// Журнал: Вестник Московского Университета серия 2: Химия. – 2010. – Т.51. - № 4. – С. 307-314
14. Попов А.М., Кожнов М.О., Лабутин Т.А., Зайцев С.М., Дрознова А.Н., Митюрев Н.А Экспресс-определение цинка в почвах с помощью лазерно-искровой эмиссионной спектроскопии// Журнал: Письма в журнал технической физики. – 2013. –Т.39 - №1. – С. 54-61
- 15.Фульмес К.С., Булатов А.В., Москвин Л.Н., Москвин А.Л Мультикоммутационная схема циклического инжекционного анализа применительно к спектрофотометрическому определению никеля, меди и цинка в аэрозолях воздуха// Журнал: Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17 №3. – С. 326-332
16. Петракова Е.А Методики определения цинка в пробах сточных, подсточных вод и растительной биомассе//Журнал: Вестник Брянского Государственного Университета. - 2014. №4. – С. 148-151
17. Рамазанов А.Ш., ЕсмаилГамилКасим Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения// Журнал: Аналитика и контроль. -2015. Т.19.№3. – С. 259-267
18. Усманова Х.У., Сманова З.А Сорбционно-люминесцентное определение цинка в объектах окружающей среды// Журнал: Наука и Мир. – 2016. – Т.1.№2. – С.103-104

19. Ткаченко А.В., Маковкина Д.В., Дробышева О.М. Элемент здоровья – цинк и его определение в различных компонентах// Журнал научных статей здоровье и образование XXI веке. – 2017. Т.19. №10. – С. 264-266
20. Наджафова О.Ю., Дроздова М.В., Небесная Е.В., Ищенко В.Б. Оптимизация и применение композитных покрытий на основе оксида кремния и поливинилсульфокислоты для сорбционно-спектрофотометрического определения фенантролинов железа(II) и цинка// Журнал Аналитической Химии. -2007. Т.62. №12. - С.1259-1266
21. Запорожец О.А., Иванько Л.С., Быкова Л.В., Мостовая Н.А. Сорбционно-спектрофотометрическое и тест-определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1,10-фенантролином и бромфеноловым синим//Журнал Аналитической Химии. – 2004. – Т.59. №1. – С. 29-34
22. Евстафьева Е.В., Бояринцева Ю.А., Евстафьева И.А., Перекотий Е.В. Особенности микроэлементного и гемодинамического статуса подростков и юношей с разным уровнем двигательной активности// Журнал: Российский Физиологический журнал им. И.М. Сеченова. –2017. Т.103. №5. С. 570-581
23. Максимова Т.В., Плетенева Т.В., Попов П.И., Лузанова И.С., Попель А.П., Сыроешкин А.В. Экспресс-определение содержания цинка и железа в волосах человека методом рентгенофлуоресцентного анализа// Журнал: Вестник Российского Университета Дружбы Народов. –2008. №3. - С. 5-9

24. Алексеев А.В., Якимович П.В. Определение меди, цинка, мышьяка и селена в сложнолегированных жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС// Журнал: Новости материаловедения. Наука и техника. – 2016. №5(23). – С.3
25. Остроумов С.А., Демина Л.Л. Экологическая биогеохимия и элементы (Мышьяк, железо, марганец, цинк, медь, кадмий, хром) в цистозире и биогенном детрите в морской модельной экосистеме: определение методом атомно-абсорбционной спектрометрии//Журнал: Экологические системы и приборы. – 2009. - №9. – С. 42-45
26. Шемирани Ф., Миррошандел А.А., Ниасари М.С., Козани Р.Р Силикагель, модифицированный шиффовыми основаниями. Синтез и применение в качестве адсорбента при определении кадмия, меди, цинка и никеля методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии с предварительным концентрированием// Журнал Аналитической химии - 2004. Том.59.№ 3 Год: 2004. - С.261-266
27. Сиварамайях С., РавеендраРедди Определение цинка в питьевой воде и лекарственных препаратах методом прямой и дифференциальной спектрофотометрии с использованием изоникотиноилгидразона с 2,4 – дигидроксibenзальдегида// Журнал Аналитической Химии. – 2005. Т.60. №9. – С. 933-937

28. Веселова И.А., Жаворонкова А.М., Мугинова С.В., Шеховцова Т.Н. Тест –методы определения цинка и свинца(II) на основе иммобилизованных щелочных фосфатаз различного происхождения//Журнал Аналитической Химии. – 2003. Т.58. №7. – С.740-741
29. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого// Журнал Аналитической Химии. – 2004. Т.59. №4. – С.434-439
30. Гридчин С.Н Константы устойчивости комплексов триметилдиамин- N,N,N,N -тетрауксусной кислоты с ионами цинка, кадмия и кобальта (II)// Журнал Аналитической Химии. – 2007. Т.62.№6. – С.583-587
31. Ануров В.Л., Осипова Е.А., Каменева А.И., Шкинева В.М Вольтамперометрическое определение цинка в водных растворах поли- N -винил-пирролидина//Вестник Московского Университета серия2:Химия. – 2001. Т.42. №6. – С.422-424
32. Матвейчук Ю.В., Рахманько Е.М Применение $Zn(NCS)$ - и $CO(NCS)$ -селективных электродов в анализе природных объектов и продуктов питания//Журнал Аналитической Химии. -2016. Т.71. №5. – С.513-518
33. Каменцев М.Я., Каменцев Я.С., Москвин Л.Н., Якимова Н.М Капиллярно-электрофоретические с on-line концентрированием определение цинка(II) И кадмия(II) в форме комплексов с ксиленовым оранжевым// Журнал Аналитической Химии. – 2011. Т.66. №2. – С. 217-219

34. Мугинова С.В., Веселова И.А., Парова Л.М., Шеховцова Т.Н Ферментативное определение кадмия, цинка, и свинца в растительных объектах//Журнал Аналитической Химии. – 2008. Т.63.№10. – С.1103-1113
35. Атаева Н.И., Татаева С.Д Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентам// Вестник Дагестанского Государственного Университета, серия1: естественные науки. – 2012. №1. – С.240-244
36. Ахметова Т.И Способ определения цинка в воде// Патент на изобретение. Патентообладатели: Акционерное общество "Нижнекамскнефтехим". – 1999. № 2125724
37. Черепушкина В.С., Афонюшкин В.Н Определение концентраций цинка в сыворотке крови в микропланшетном формате// Сборник научных трудов всероссийского научно-исследовательского института овцеводства и козоводства. – 2014. Т.2. №7. – С. 331-335
38. Ларин С.Л., Будко Е.В., Хабаров А.А Накопления и распределения малоразмерных соединений цинка в эксперимента на крысах// Журнал: Актуальные вопросы биологической физики и химии. – 2016. №1-2. – С.119-123
39. Коростелев П.П Реагенты для технического анализа// М. Металлургия - 1988. - С.384
40. Живописцев В.П., Селезнева Е.А Аналитическая химия цинка// Издательство «Наука», Москва. -1975. С.193

