

ГИБРИДНЫЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО КОНЦЕНТРИРОВАНИЮ И ОПРЕДЕЛЕНИЮ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ. СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Рўзметов У Ў
Мухаматов О О

Национального университета Узбекистана имени Мирзо Улугбека

ruzmetov.uchkun@gmail.com

Аннотация: *В данной статье приведен обзор спектроскопических исследований по определению ионов тяжелых металлов, в частности ионов Cu(II) , Zn(II) и Fe(III) в объектах окружающей среды, с применением предварительного концентрирования перед их определением. Особое внимание уделялось сорбционно-атомно-абсорбционной спектроскопии. Сопоставлены результаты и характеристики различных методов анализа по определению ионов тяжелых металлов, приведены сравнительные характеристики различных изученных методик, в которых применялись сорбенты и реагенты.*

Ключевые слова: *спектроскопия, тяжелые металлы, сорбент, реагент, атомно-абсорбционная спектроскопия, сорбционное определение, иммобилизация, концентрирование медь, железо, цинк, свинец, спектрофотометрия.*

ВВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс постоянно увеличивает антропогенное воздействие на природную среду. Значительная часть накопленных и продолжающих накапливаться отходов может быть использована для получения, как металлов, так и других полезных компонентов, ранее извлеченных не полностью. Кардинальным решением проблемы рационального использования природных ресурсов и защиты окружающей природной среды от загрязнений является широкое внедрение малоотходных и ресурсосберегающих технологий, которые позволили бы более комплексно использовать природные минеральные ресурсы.

Одними из наиболее вредных для биосферы Земли загрязнений, имеющих самые разнообразные вредные последствия, как для здоровья людей, так и для жизнедеятельности живых организмов, являются загрязнения тяжелыми металлами. Важнейшими «металлическими ядами» являются соединения бария, висмута, кадмия, марганца, меди, ртути, свинца, серебра, таллия, хрома, цинка и соединения некоторых неметаллов (мышьяка, сурьмы). [1-3]. Тяжелые металлы попадают в водные системы, такие как ручьи, озера, реки и подземные воды, в результате различных видов человеческой деятельности, таких как добыча

полезных ископаемых, промышленные процессы, в которых используются металлы, или вещества, содержащие металлические загрязнители [4-5].

По данным Всемирной организации здравоохранения в 20% факторы окружающей среды определяют состояние здоровье человека, оказывая непосредственное или провоцирующее влияние. Поэтому снижение негативного воздействия факторов окружающей среды на здоровье населения является приоритетным направлением любого государства.

В процессе изучения химии металлов и их биохимических циклов в биосфере обнаруживается двойственная роль, которую играют в физиологии: с одной стороны, большинство металлов являются необходимыми для нормального течения жизни; с другой, при повышенных концентрациях они проявляют высокую токсичность, то есть оказывают вредное влияние на состояние и активность живых организмов [6-7].

Изучая исследования по сорбционно-атомно-абсорбционному определению ионов меди и железа, были также изучены и сопоставлены характеристики по определению ионов тяжелых металлов различными спектроскопическими методами, с применением разных сорбентов и реагентов (табл.1)

Таблица 1.

Определение ионов тяжелых металлов спектроскопическими методами анализа

№	Метода анализа	Металл	Реагент	сорбент	Объекты анализа	
1	Экстракционная абсорбциометрия	Cu(II)	бриллиантовый и зеленый	-	Промышленные сточные воды	[8]
2	Сорбционно-цветометрическое и тест-определение	Cu(II)	Диэтилдитиокарбаминат свинца	силохром С-80	водопроводная и морская воды	[9]
3	Проточно-инжекционная фотометрия	Cu(II)	Гидрохинон, пероксид водорода	-	природные пресные и соленые воды	[10]
4	Сорбционно-цветометрия	Cu(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)	-	Na-форма катионита КБ-2Э-7	-	[11]
5	Спектрофотометрия	Cu(II)	4-(2'-бензотиазолилазо-)салициловая кислота	-	Лекарственные препараты, пробы воды	[12]
6	Твердофазная спектрофотометрия	Cu(II)	неокупроин	полиметакрилатная матрица	Питьевая вода	[13]
7	Фотометрия	Cu(II), Fe (III)	Пикрамин эпсилон,	-	Сточные воды	[14]

			Сульфосалициловая кислота			
8	Спектрофотометрия	Cu(II), Fe (III)	Сульфосалициловая кислота	-	Сточные воды	[15]
9	ICP-OES с предварительным концентрированием	Al(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Fe(III), Mg(II), Ni(II), Pb(II) Sr(II)	полигексаметилен-гуанидин, Арсеназо I,	кремнезем	Природные воды	[16]
10	ICP-OES	Zn(II), Cr(III), Cd(II), Cu(II), Ni(II), Pb(II), Fe(III), Mn(II), Mg, Ca	-	-	Поверхностные воды	[17]
12	Ультрафильтрация	Pb (II), Cu (II), Zn (II), Ni (II)	-	бентонит, цеолит, вермикулит	Сточные воды	[18]
13	Сорбционное определение	Zn (II)	-	Нанокристаллический акаганеит	Сточные воды	[19]
20	Твердофазная спектрофотометрия	Pd (II)	1-(2-пиридилазо)-2-нафтол	Полиметакрилатная матрица	Водные растворы	[20]
23	Сорбционно-осадительная иммобилизация ТМ	Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Co(II), Ni(II)	-	Кальцит, доломит	Водные растворы	[21]
25	Сорбционная спектроскопия	Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II)	родамин В	Глинистый минерал	Водные растворы	[22]
28	Экстракционная фотометрия	Cu(II), Hg, V, Mn,	-	димеркаптофенолы (ДФ) и	Технологические растворы	[23]

		Fe(III), Co(II), Ni(II)		гидрофобные амины (Ам) ароматических, гетероциклических и гидроксилсодержащих соединений		
29	Сорбционная спектроскопия	Cu(II), Zn(II)		амберлит – антипири н-2COOH	Водные объекты	[24]
30	Спектрофотометрия	Cu(II), Zn(II)	-	Диэтилдитиокарбамат (ДДТК)	Водные и масляные образцы, фармацевтические и пищевой продукты	[25]

Сорбционно-спектроскопические методы определения ионов тяжелых металлов.

При определении микроэлементов ионов металлов, присутствующих в различных образцах, таких как природная и сточная вода, биологические образцы и образцы сплавов, прямое определение различными инструментальными методами невозможно из-за эффекта матрицы и низкой концентрации ионов металлов в образце. Таким образом, при определении микроэлементов часто требуется предварительная концентрация и/или отделение микроэлементов от матрицы для понижения предела обнаружения и селективности [26].

Определение и мониторинг металлических загрязняющих веществ в природной среде является постоянной задачей из-за их высвобождения в результате множества антропогенных воздействий. По этой причине большое количество статей было посвящено разработке, модификации или оптимизации аналитических методологий, способных обеспечить определение множества металлических загрязняющих веществ в естественной среде. С аналитической точки зрения выбор подходящего метода не всегда является легкой задачей, поскольку он зависит от многих факторов, связанных с имеющимся устройством обнаружения, требуемыми пределами обнаружения, воспроизводимостью метода, а также потенциальными помехами, обусловленными составом матрицы

образца. В результате синергетического эффекта всех этих факторов следует стремиться к компромиссу, когда речь идет об определении нескольких анализируемых веществ [27].

Исследована сорбция Co(II), Cr(III), Mn(II), Ni(II), Pb(II) фитосорбентами ФС-728, ФС-744 и ФС-745 на основе древесных опилок и рисовой шелухи, модифицированных фосфорнокислыми и первичными аминогруппами, которые количественно извлекают ионы цветных и тяжелых металлов из водных растворов в диапазоне pH 3-9 и временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин. Десорбция ионов металлов осуществляется разбавленными растворами неорганических кислот. Разработана методика сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных и техногенных водах, включающая сорбционное концентрирование, элюирование сорбированных элементов и их определение в десорбирующем растворе [28].

Изучены возможности сорбционно-спектроскопического определения суммы редкоземельных элементов на примере La, Gd и Yb как представителей начала, середины и конца ряда РЗЭ. Определение выполняется после сорбции из растворов с pH 3 на полиакрилонитрильном волокне, наполненном ионообменником Chel 100, с последующим комплексообразованием с хлорфосфонозо III. Разработан динамический вариант сорбционно-спектроскопического определения суммы La, Gd и Yb в интервале концентраций 5-30 мг/мл с пределом определения 3 мг/мл. Метод апробирован при анализе модельных растворов CaCl₂, FeCl₃ и TiCl₄, Sr <0.2 [29].

Разработан чувствительный и простой метод электротермической атомно-абсорбционной спектromетрии (ЭТААС) определения Cr(III) после разделения/концентрирования на микроколонке, заполненной фосфатом циркония нанометрового размера. Общий хром определяли после восстановления Cr(VI) до Cr(III) 10% (масс./об.) водной аскорбиновой кислоты. Предел обнаружения Cr(III) составил 1,5 нг/л при коэффициенте обогащения 300. Статическая адсорбционная емкость сорбента по Cr(III) составила 9,34 мг/г. Относительное стандартное отклонение составило 3,2% (n = 7, c = 10 нг/мл). Метод был успешно применен для определения Cr(III) и Cr(VI) в пробах природных вод [30].

В данном обзоре представлены последние достижения в синтезе различных сорбентов и разработки сорбционно-спектроскопических и сорбционно-атомно-абсорбционных методик, прогресс их применения для ионов различных металлов, включая медь, железо, цинк, свинец, кадмий, хром и ртути в образцах воды. Имобилизация различных органических реагентов или модифицирование различных группировок на поверхности сорбентов может значительно повысить их стабильность, улучшить аналитические параметры и

чувствительность к ионам металлов. В связи с этим применение сорбционно-спектроскопических и сорбционно-атомно-абсорбционных методик для определения ионов тяжелых металлов в объектах окружающей среды будут важными направлениями исследований для мониторинга окружающей среды.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Зинина О.Т. Влияние некоторых тяжелых металлов и микроэлементов на биохимические процессы в организме человека // Избранные вопросы судебно-медицинской экспертизы. Хабаровск, 2001, №4. С. 99-105.
2. Madusmanova K., Khalilova L.M., Zhumaeva E.Sh. Gafurova D.A., Smanova Z.A., Tozhimukhamedov Kh.S. Nitrosonaphthol derivatives as analytical reagents for cobalt ions // Journ.of Analyt. Chem. – 2022, – V. 77. – No. 1. – P. 26-34.
3. Рахимов С.Б., Эрматова О.А., Жумаева Э.Ш., Сманова З.А., Рузметов У.У. Имобилизованный фенилфлуорон как чувствительный слой оптического сенсора на ионы ванадия // Науч. вестник. СамГУ. – 2020. - № 3. – С. 49-53.
4. Усманова Х.У., Бобожонов Х.Ш., Жумаева Э.Ш., Сманова З.А. Чувствительные слои оптических сенсорных устройств для определения ионов токсичных металлов // Тенденции развития науки и образования. – 2022. – № 89-1. – С. 46-52. – DOI 10.18411/trnio-09-2022-12. – EDN SKVMUE.
5. Abu Kassim N.S., Ghazali S. A. I. S. M., Bohari F. L., Abidin N. A. Z. Assessment of heavy metals in wastewater plant effluent and lake water by using atomic absorption spectrophotometry // Materials Today: Proceedings. – 2022. - № 66 (1).
6. Жумаева Э. Ш., Сманова З. А., Усманова Х. У., Бобожонов Х. Ш. Использование иммобилизованного Эриохром красного В для сорбционно-спектроскопического определения токсичных металлов в водах // Оригинальные исследования. – 2022. – Т. 12, № 8. – С. 109-118. – EDN CMPHUS.
7. Черных Н.А., Баева Ю.И. Тяжелые металлы и здоровье человека // Вестн. РУДН. Сер.Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2004. – № 1 (10). – С.125-134.
8. Арстамян Ж. М., Мангасарян С. Г. Экстракционно-абсорбциометрическое определение меди бриллиантовым зеленым в природных и сточных водах // Хим. журн. Армении. – 2007. – Т. 60. – № 3. – С. 471.
9. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах // Вестн. Моск. унив. – 2001. – Т. 42. – № 2. – С.103-105.
10. Мозжухин А.В., Москвин А.Л., Худяков Ю.С. Проточно-инжекционное фотометрическое определение микроколичеств меди (II) в природных водах // Журн. аналит. хим. – 2013. – Т. 68. – № 3. – С.247.
11. Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Козик В.В. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ионов марганца (II), кобальта (II), никеля

(II) и меди (II) в природных водах // Ползуновский вестник. – 2009. – № 3. – С.209-214.

12. Hashem E. Y., Seleim M. M., El-Zohry A. M. Spectrophotometric determination of copper(II) in pharmaceutical, biological and water samples by 4-(2'-benzothiazolylazo)-salicylic acid // Journ. of Applied Spectroscopy. – 2011. V. 78. – № 4. P.625-632.

13. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди (II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20. – № 4. – С. 330-336.

14. Варламова И.А., Калугина Н.Л., Медяник Н.Л, Адаптация методики фотометрического определения ионов меди (II) с пикрамин эпсилоном для анализа сточных вод горных предприятий // Социально-экономические и технические системы: исследование, проектирование, оптимизация. –2007. – № 3. – С.5.

15. Вернигора А.Н., Волкова Н.В., Гуськова Е.Н. Одновременное спектрофотометрическое определение меди (II) и железа (III) при совместном присутствии в виде комплексов с сульфосалициловой кислотой // Вестн. Пензенского гос. унив. – 2017 г. – № 2 (18). – С. 85-91.

16. Losev V. N., Buyko O. V., Trofimchuk A. K., Zuy O. N. Silica sequentially modified with polyhexamethylene guanidine and Arsenazo I for preconcentration and ICP-OES determination of metals in natural waters // Microchem. Jour. – 2015. – № 123. – P. 84-89.

17. Chochorek A., Bobrowski A., Kiralyova Z., Mocak J. ICP-OES determination of select metals in surface water – a metrological study (ICP-OES Определение некоторых металлов в поверхностных водах – метрологическое исследование) // Polish Journ. of Environ. Stud. – 2010. – V.19. – №1. – P. 59-64.

18. Katsou E.; Malamis S.; Haralambous K.J. Industrial wastewater pre-treatment for heavy metal reduction by employing a sorbent-assisted ultrafiltration system // Chemosphere. – 2011. – V.82. – I.4. – P.557-564.

19. Deliyanni E.A., Peleka E.N., Matis K.A. Removal of zinc ion from water by sorption onto iron-based nanoadsorbent // Jour. of Hazardous Materials. – 2007. – V.141. – I.1. – P. 176-184.

20. Саранчина Н. В., Гавриленко Н. А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение палладия (II) с использованием 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Известия Томского политехнического университета. – 2012. – Т. 321. – № 3. – С. 96-100.