

УДК 543

М. Зуй, канд. хім. наук, maynazui3@gmail.com,
С. Дідук, студ.

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ

СИЛІКАГЕЛЬ, МОДИФІКОВАНИЙ ТІОСЕМИКАРБАЗОНОМ α -НАФТОХІНОНУ ДЛЯ СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНОГО ВИЗНАЧЕННЯ РТУТІ (II)

Запропоновано сорбційно-фотометричну тест-методику визначення ртуті (II) у водах з попереднім концентруванням на силікагелі, модифікованому тіосемикарбазоном α -нафтохінону. Інтервал визначуваних концентрацій ртуті(II) становить 50 – 600 мкг/л, межа виявлення (за 3σ -критерієм) у оптимальних умовах дорівнює 23 мкг/л. Методика апробована при визначенні ртуті (II) у модельних зразках води, відносне стандартне відхилення не перевищує 9,0%. Сорбційно-фотометричний тест-метод визначення ртуті може бути застосований для визначення ртуті в стічних водах різних виробництв або природних водах з підвищеним вмістом.

Ключові слова: модифікований силікагель, тіосемикарбазон α -нафтохінону, ртуть (II), сорбційна фотометрія, тест-метод.

Вступ. Вміст сполук ртуті у незабруднених водоймах становить менше 1 мкг/л. Так, в поверхневих прісних водах ртуть знаходиться в середньому у кількості десятих часток мікрограма на літр води, в морях – 0,03 мкг/л. Найбільший рівень ртуті міститься в підземній воді: 1–3 мкг/л. З антропогенних джерел сполуки ртуті можуть потрапляти в навколишнє середовище в результаті спалювання вугілля і природного газу, при роботі установок для знищення медичних та інших відходів, виробництві хлору, цементу, олова, цинку і міді, переробці поліметалічних руд, з комунальними стоками.

Вміст ртуті, одного з найбільш токсичних важких металів, нормується документами Всесвітньої організації охорони здоров'я і українськими нормативними документами (ДСТУ 2575:2014), згідно з якими ГДК ртуті у питній і природній воді становить 0,1–0,5 мкг/л [1, 2].

Ртуть відрізняється високою токсичністю для будь-яких форм життя і є кумулятивною отрутою, має мутагенну дію. При систематичному надходженні мікрокількостей ртуті в організм людини вона накопичується і її токсична дія посилюється. Сполуки ртуті, які потрапляють в довкілля з антропогенних джерел (пари металеві ртуті, водорозчинні солі, органічні сполуки), становлять найбільшу екологічну небезпеку, оскільки вони відрізняються значною геохімічною рухливістю порівняно з природними сполуками: сульфідними, хлоридними, бромідними, йодидними. Тому дуже важливо визначити джерела ртутного забруднення і контролювати вміст ртуті у воді на рівні мікро- і нанокількостей.

Пряме визначення малих кількостей Hg вимагає ефективного попереднього концентрування та високочутливих і вибіркових методів визначення. Найбільш перспективними серед сучасних методів визначення ртуті є спектроскопічні методи, а саме спектрофотометричні, сорбційно-спектрофотометричні і атомно-абсорбційні, а також електрохімічні методи. Стандартним методом визначення малих кількостей ртуті є *метод атомно-абсорбційної спектрометрії холодного пару* з попередньою мінералізацією проби під тиском. Іншим поширеним методом визначення ртуті є екстракційно-фотометричний з екстракцією дитизонатного комплексу ртуті органічним розчинником і наступним вимірюванням оптичної густини розчину. Обидва методи дозволяють визначати ртуть на рівні нижче ГДК, але вимагають дороге обладнання, висококваліфікованого персоналу, тривалого часу аналізу [3].

Безперечно, альтернативними до стандартних методів є сорбційно-фотометричні і тест-методи, що дозволяють визначати ртуть швидко і просто, не використовуючи складного обладнання та органічних розчинників. Застосування сорбції для концентрування має такі переваги, як простота і експресність виділення, швидке встановлення рівноваги, зменшення ефекту матриці, мінімізація відходів, сорбція аналіту на твердій фазі в стабільній хімічній формі, відсутність складного обладнання,

можливість використання методу в польових умовах [4]. Відомі методи сорбційно-фотометричного визначення ртуті за допомогою 1-(2-тіазолілазо)-2-нафтолу, дитизону та його комплексу з цинком [5], розроблені індикаторні папірці, імпрегновані дитіокарбаматами міді(II) і заліза(III) [6], дитизонатом свинцю [7] та інші. Розроблені методи є високочутливими і селективними. З метою розширення вибору найбільш доступних, зручних в роботі і дешевих органічних реагентів для визначення іонів ртуті (II) нами досліджена індикаторна система з використанням силікагелю, модифікованого тіосемикарбазоном α -нафтохінону.

Експериментальна частина. У роботі використовували нітрат ртуті(II), гексан, хлороформ, оцтову кислоту, ацетат натрію кваліфікації "х.ч.". рН створювали за допомогою 0,1 і 0,01 М HNO₃, ацетатних буферних розчинів. Кислотність розчинів контролювали за допомогою рН-метра "рН-673". Тіосемикарбазон α -нафтохінону синтезували за методикою [8], чистоту реагенту перевіряли елементним аналізом і за молекулярними спектрами в УФ і видимій ділянках.

Кремнезем, модифікований тіосемикарбазоном α -нафтохінону отримували шляхом утримання силікагелю марки «Merck 60», з розміром частинок 0,2–0,5 мм, у хлороформно-гексановому розчині тіосемикарбазону α -нафтохінону з концентрацією $1 \cdot 10^{-2}$ М впродовж 3 годин при постійному перемішуванні. Після чого силікагель відділяли і висушували спочатку на повітрі впродовж доби, потім в сушильній шафі 5–6 год. при 80°C. Зберігали сорбент в скляній банці в темному місці.

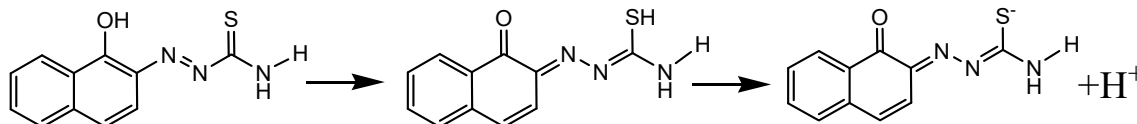
В роботі використовували карманий фотометр ColorQA™ виробництва PocketSpec Technologies Inc., США, що вимірює інтенсивність відбиття світла.

Методика експерименту. Для оптимізації методу в мірні колби ємністю 10 мл додавали по 5,0 мл $1 \cdot 10^{-5}$ М розчину ртуті, 2 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,0, доводили до риски водою і перемішували. В конічні колби ємністю 100 мл вносили по 0,1 г модифікованого сорбенту, 10 мл отриманих розчинів ртуті (II) і проводили сорбцію впродовж 5 хвилин, перемішуючи розчини на механічному струшувачі. Після струшування сорбент відфільтровували. Вміст ртуті після сорбції контролювали спектрофотометричним методом з використанням фенілтіосемикарбазону α -нафтохінону, $\lambda=540$ нм, після чого розраховували ступінь вилучення ртуті сорбентом.

Для аналізу реальних проб в мірні колби ємністю 25 мл відбирали по 5 мл ацетатного буферного розчину з рН 3,0, по 5 мл 0,05 М розчину ЕДТА, 15 мл проби води і перемішували. Розчини переносили в конічні колби ємністю 100 мл, додавали по 0,2 г силікагелю, модифікованого тіосемикарбазоном α -нафтохінону і струшували 5 хв. Сорбент відфільтровували, висушували між фільтрувальними папірцями і вимірювали інтенсивність відбиття

світла за допомогою карманного фотометра, використовуючи червоний або зелений світлофільтр. Вміст ртуті (II) визначали за стандартною тест-шкалою або за вимірюванням інтенсивності відбиття світла.

Результати та обговорення. Тіосемикарбазон α -нафтохінону (ТСН) може існувати в трьох формах: протонованій, молекулярній і іонізованій в залежності від кис-



За даними [9] pK_a для ТСН дорівнює 8,8 відповідно, тобто реагент є слабкою кислотою за тіольною групою. При $pH > 9$ досліджувана сполука існує у вигляді іону, при $pH \leq 9$ – в молекулярній формі. Спектри поглинання молекулярної і іонної форм ТСН відрізняються. Максимум поглинання для молекулярної форми становить 465 нм, для іонної форми – 530 нм відповідно. Для іонної форми реагента спостерігається батохромне зміщення смуги поглинання з гіперхромним ефектом (рис. 1). Тіосемикарбазон α -нафтохінону є груповим реагентом. Він утворює забарвлені комплексні сполуки з іонами міді(II), срібла, цинку, кадмію, ртуті(II), свинцю, вісмуту, кобальту, нікелю та інш. Тіосемикарбазонати розчинні в полярних органічних розчинниках (ацетоні, ДМФА, етанолі) і їх сумішах з водою, але нерозчинні у воді. Реакція взаємодії металів з досліджуваним реагентом є контрастною. При взаємодії металів з ТСН відбувається різка зміна забарвлення з жовтого до малинового і фіалкового. Комплекси металів є стійкими і мають достатньо високі молярні коефіцієнти поглинання. Так, комплекс ртуті (II) з ТСН утворюється в слабкокислому і нейтральному середовищах і має $\epsilon = 2,5 \cdot 10^4$ [10].

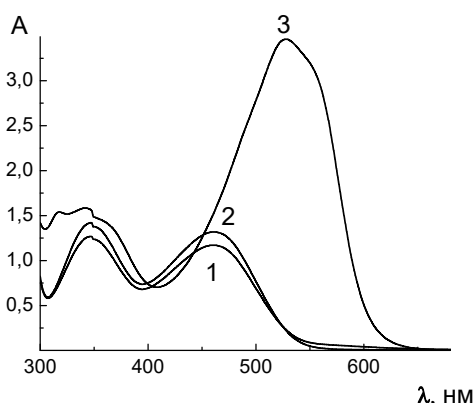


Рис. 1. Молекулярні спектри поглинання тіосемикарбазону α -нафтохінону при різних pH: $C = 2 \cdot 10^{-4}$ М; 1 – pH 1,0; 2 – pH 3,0; 3 – pH 9,2.

Достатньо висока стійкість тіосемикарбазонату ртуті (II), а також контрастність реакції були підставою для отримання силікагелю, модифікованого цим реагентом з метою розробки сорбційно-фотометричного тест-методу визначення малих кількостей ртуті (II).

Модифікація силікагелю реагентом була проведена з хлороформно-гексанового розчину впродовж 3 годин. Кінетика процесу встановлення рівноваги між двома фазами: твердою і рідкою наведена на рис. 2.

Як бачимо, рівновага в розчині досягається швидко – через 20 хв, і подальшої сорбції ТСН майже не відбувається. Таким чином, повна об'ємна ємність сорбенту становить 35 мкмоль/г.

лотності середовища. В кислих середовищах спостерігається протонізація сполуки за азометиновим азотом $>C=N$ групи, в слабкокислому і нейтральному середовищах переважає молекулярна форма, в лужній області відбувається дисоціація за рахунок відщеплення протона від сульфгідрильної групи, також можливе відщеплення протона від гідроксильної групи після перегрупування:

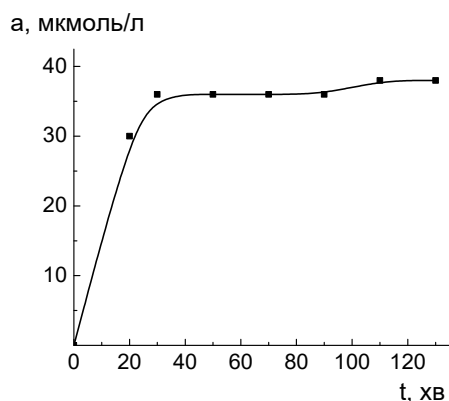


Рис. 2. Кінетика сорбції ТСН на силікагелі з хлороформно-гексанового розчину

Були отримані спектри дифузного відбиття модифікованого силікагелю. Оскільки за своєю формою молекулярний спектр реагенту в розчині і спектр дифузного відбиття відрізняються незначно, максимуми спектрів становлять 465–480 нм, можна зробити припущення про закріплення реагенту на поверхні силікагелю за допомогою водневих зв'язків між гідроксильними групами силікагелю і киснем карбонільної групи нафтохінону. При цьому тіонна група ТСН залишається реакційно здатною.

Також досліджували вплив pH водного розчину на ступінь вилучення ртуті модифікованим сорбентом.

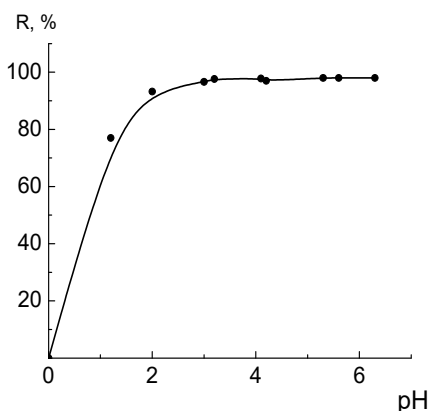


Рис. 3. Залежність ступеня сорбції ртуті (II) на кремнеземі, модифікованому ТСН від pH.

Як видно з рисунку 3, ртуть (II) кількісно вилучається досліджуваним сорбентом в кислому та нейтральному середовищі. При цьому майже повне вилучення ртуті сорбентом SiO_2 -ТСН спостерігається вже при pH 3, що можна пояснити високою стійкістю тіосемикарбазонату ТСН-Hg ($\lg \beta = 24,9$). В подальшому дослідженні використовували pH 3, яке створювали ацетатним буферним розчином.

Була досліджена кінетика сорбції іонів ртуті на силікагелі, модифікованому ТСН. За даними рисунку 4, сорбційна рівновага в водному розчині встановлюється вже за 1–2 хвилини, при цьому ступінь вилучення ртуті(II) близька до 100%. Високу швидкість взаємодії досліджуваного сорбенту зі ртуттю(II) можна пояснити значною спорідненістю іонів ртуті до сірки і міцністю зв'язку Hg-S при комплексоутворенні. У подальших дослідженнях тривалість сорбції становила 5 хв.

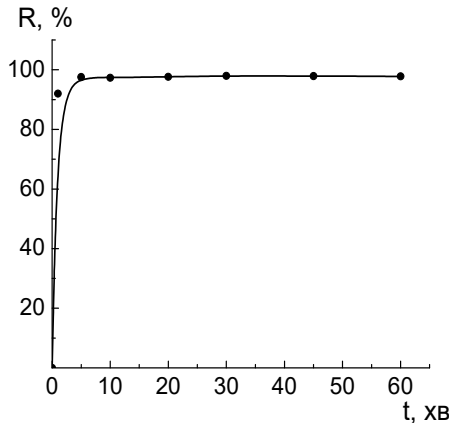


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення ртуті від часу сорбції. $C_{Hg} = 1 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 3; $m_c = 0,1$ г; $V_s = 10$ мл

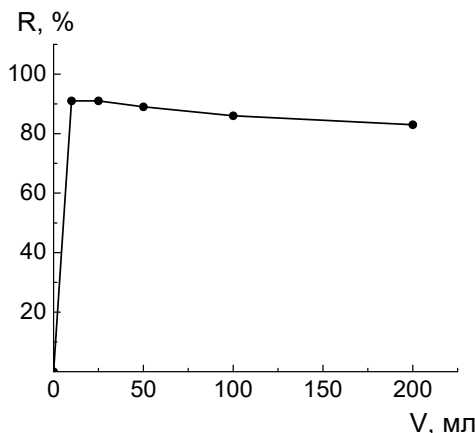


Рис. 5. Залежність ступеня вилучення Hg(II) від об'єму водного розчину. $m_c=0,2$ г, рН 3, $m_{Hg}=0,05$ мкмоль

Досліджено вплив об'єму водного розчину на ступінь вилучення ртуті сорбентом SiO₂-ТСН. Як видно з рис. 5, відбувається часткове зменшення ступеня вилучення

ртуті (від 90% до 80%) при збільшенні об'єму водного розчину від 10 до 200 мл. Тому для уникнення похибки при аналізі реальних зразків потрібно притримуватися однакового об'єму всіх розчинів.

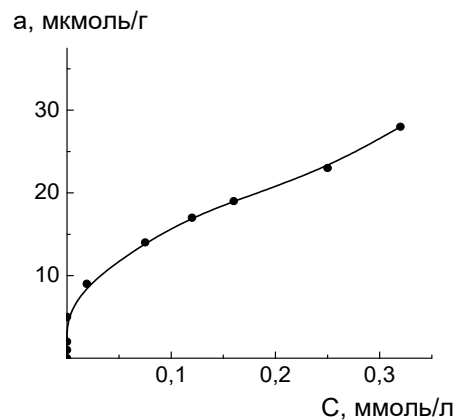


Рис. 6. Ізотерма сорбції Hg(II) на SiO₂-ТСН. рН=3, $V_s=10$ мл, $m_c = 0,1$ г, $t=5$ хв

Отримано ізотерму сорбції ртуті(II) на SiO₂-ТСН в оптимальних умовах. Як видно з рис. 6, ізотерма має S-форму, що вказує на хімічний тип сорбції. Тобто взаємодія між іонами ртуті(II) і тіосемікарбазоном α-нафтохінону, модифікованому на SiO₂, проходить у результаті утворення ковалентного зв'язку між іонами ртуті й сіркою тійної групи реагенту. За ізотермою сорбції була визначена ємність сорбенту за іонами ртуті, що становить 30–35 мкмоль/г.

Вивчено вплив найбільш розповсюджених важких металів у природній воді, які можуть заважати визначенню ртуті(II), а саме іонів Fe(III), Zn(II) і Mn(II). Для зв'язування цих металів був обраний розчин ЕДТА, який утворює міцні безбарвні комплекси з металами. Нами показано, що в присутності 0,01 М розчину ЕДТА іони Fe(III), Zn(II) і Mn(II), кожний у кількості до 500 мкг/л, не заважають визначенню ртуті(II) при вмісті 50 мкг/л.

В оптимальних умовах була побудована тест-шкала визначення ртуті(II) у водних розчинах за результатами вимірювання інтенсивності відбиття світла (табл. 1). Рівняння градувального графіка визначення ртуті дорівнює $I = (-0,06 \pm 0,05) + (1,30 \pm 0,02) \cdot C$, де I – інтенсивність відбиття світла, C – концентрація ртуті (II) у мкмоль/л.

Розробленим методом був проведений аналіз модельного розчину, що містив по 300 мкг/л іонів Fe(III), Zn(II) та Mn(II) і водопровідної води з добавками ртуті (II). Результати визначення ртуті наведені в табл. 2. Як бачимо, отримані дані мають достатню відтворюваність і правильність.

Таблиця 1

Тест-шкала визначення ртуті (II) у воді за допомогою силікагелю, модифікованого тіосемікарбазоном α-нафтохінону

C_{Hg} , мкг/л	Колір	Інтенсивність відбиття світла, I
Холоста проба	Жовтий	0
50	Жовто-коричневий	0,3
100	Коричневий	0,65
250	Фіалково-коричневий	1,65
600	Фіалковий	4,0

Таблиця 2

Результати визначення ртуті в модельному розчині й водопровідній воді (n=3, P=95%)

Зразок	Вміст ртуті (II), мкг/л		S _r , %
	Введено	Знайдено	
Модельний розчин, що містив по 300 мкг/дм ³ Fe(III), Zn(II), Mn(II)	50	45±15	9,0
Водопровідна вода	50	40±12	7,2

Висновки. Запропонований метод сорбційно-фотометричного тест-визначення ртуті (II) з використанням

силікагелю, модифікованого тіосемікарбазоном α-нафтохінону, може бути використаний для визначення

ртути(II) в інтервалі концентрацій 50–600 мкг/л. Межа виявлення за 3σ -критерієм становить 23 мкг/л, відносно стандартне відхилення не перевищує 9,0 %.

Тест-метод визначення ртуті з вимірювання інтенсивності відбиття світла може бути застосований для визначення ртуті у стічних водах різних виробництв або природних водах з підвищеним вмістом.

Список використаних джерел

1. Guidelines for drinking-water quality: Fourth edition incorporating the first addendum. WHO, 2017, 631 p.
2. Вода питна. Вимоги та методи контролювання якості. ДСТУ 7525:2014. Київ. Мінекономрозвитку України, 2014, 30 с.
Drinking water. Requirements and methods of quality control. DSTU 7525:2014. Kyiv. Minekonomrozvytku Ukrainy, 2014, 30 p.
3. Набиванець Б.Й., Сухан В.В., Калабіна Л.В. Аналітична хімія природного середовища. К.: Либідь, 1996. 304 с.
Nabivanets B.Y., Sukhan V.V., Kalabina L.V. Analytical chemistry of the natural environment. Kyiv, Lybid', 1996, 304 p.
4. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. Москва, 2002. 266 с.

Ostrovskaja V.M., Zaporozhets O.A., Budnikov G.K., Chernavskaja N.M. Water. Indicator systems. Moscow, 2002, 266 p.

5. Запорожець О.А., Петруньок Н.І., Сухан В.В. Вісник Київського національного університету імені Тараса Шевченка. Хімія. 1997, 34, С. 3–9.
Zaporozhets O.A., Petrunyok N.I., Sukhan V.V. Visnyk Kyivs'koho natsional'nogo universytetu imeni Tarasa Shevchenka. Khimii. 1997, 34, 3–9.

6. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: УРСС, 2002. 304 с.

Zolotov Yu.A., Ivanov V.M., Amelin V.G. Chemical test methods of analysis. Moscow, URSS, 2002, 304 p.

7. Панталер Р.П., Егорова Л.А., Авраменко Л.И., Бланк А.В. Журн. аналит. химии. 1996, 51(9), 997–1002.

Pantaler R.P., Egorova L.A., Avramenko L.I., Blank A.V. J. Analyt. Chem., 1996, 51(9), 997–1002.

8. Пилипенко А.Т., Тулюпа М.Ф. Журн. аналит. химии. 1987, 42(3), 422–428.
Pilipenko A.T., Tuliupa M.F. Zh. Anal. Khim., 1987, 42(3), 422–428.

9. Пилипенко А.Т., Тулюпа М.Ф. Журн. общ. химии. 1987, 57(2), 439–442.
Pilipenko A.T., Tuliupa M.F. Zh. Obshch. Khim., 1987, 57(2), 439–442.

10. Пилипенко А.Т., Тулюпа М.Ф. Укр. хим. журн., 1987, 53(3), 294–296.
Pilipenko A.T., Tuliupa M.F. Ukr. Khim. Zh., 1987, 53(3), 294–296.

Надійшла до редколегії 21.09.17

M. Zui, marynazui3@gmail.com,

S. Diduk, студ.,

Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, Україна

СИЛИКАГЕЛЬ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ТИОКАРБАЗОНОМ Б-НАФТОХИНОНА ДЛЯ СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ РТУТИ (II)

Предложена сорбционно-фотометрическая тест-методика определения ртути (II) в водах с предварительным концентрированием на силикагеле, модифицированном тиосемикарбазоном α -нафтохинона. Интервал определяемых концентраций ртути (II) составляет 50–600 мкг/л, предел обнаружения (по 3σ -критерию) в оптимальных условиях равен 23 мкг/л. Методика апробирована при определении ртути (II) в модельных образцах воды, относительное стандартное отклонение не превышает 9,0%. Сорбционно-фотометрический тест-метод определения ртути по измерению интенсивности отражения света может быть применен для определения ртути в сточных водах различных производств и природных водах с повышенным содержанием.

Ключевые слова: модифицированный силикагель, тиосемикарбазон α -нафтохинона, ртуть (II), сорбционная фотометрия, тест-метод.

M. Zui, Ph.D., marynazui@gmail.com,

S. Diduk, Student,

Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, Ukraine

SILICA GEL MODIFIED WITH 1,2-NAPHTHOQUINONE THIOSEMICARBAZONE FOR SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION OF MERCURY (II)

A sorption-photometric test method for preconcentration and determination of mercury (II) was developed using silica gel modified with 1,2-naphthoquinone thiosemicarbazone. Modification of silica gel with a reagent was carried out from the chloroform-hexane solution for 3 hours. Pocket photometer was used for the measurement of reflected (transmitted) light from silica modified after sorption of thiosemicarbazone of Hg(II). The adsorption capacity of the sorbent has been found to be $35 \mu\text{mol g}^{-1}$ for 1,2-naphthoquinone thiosemicarbazone.

The effects of pH, sorption time, the volume of aqueous solution were studied. In the optimal conditions (pH 3.0; 5 min; 25°C) the extraction recovery of mercury is 90–95%. The range of concentrations of mercury (II) is 50–600 mg L^{-1} , the detection limit ($S/N = 3$) is 23 mg L^{-1} . The method is tested in the model tap and natural water samples, relative standard deviation for 50 $\mu\text{g L}^{-1}$ of Hg(II) is below 9.0 % ($n = 3$).

The interference effect of the most common heavy metals in natural water, as Fe (III), Zn (II) and Mn (II) ions were studied. The EDTA solution was added for the binding of these metals, which forms strong colorless complexes with EDTA. We have shown that in the presence of 0,01 M EDTA solution Fe (III), Zn (II) and Mn (II) ions, each up to 500 $\mu\text{g L}^{-1}$, do not interfere with the determination of mercury (II) at its content of 50 $\mu\text{g L}^{-1}$.

The method can be used for the determination of mercury in the sewage of various industries and natural waters with its high content. The proposed method is inexpensive, simple, fast, and environmentally friendly for the determination of the micro quantities of mercury (II) in the water samples.

Keywords: modified silica gel, 1,2-naphthoquinone thiosemicarbazone, mercury (II), sorption-photometric test method.