

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 544.723:543.42

doi: 10.17308/sorpchrom.2023.23/10997

Твердофазно-спектроскопическое определение ионов меди(II) с использованием модифицированного анионита

**Сарижат Джабраилов Татаева¹, Руслан Зейналович Зейналов^{1✉},
Курбан Эдуардович Магомедов^{1,2}, Луиза Ванатиевна Омариева³**

¹Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан, actron@yandex.ru[✉]

²Балтийский федеральный университет им. Иммануила Канта, Калининград, Россия

³Дагестанский государственный аграрный университет, Махачкала, Республика Дагестан

Аннотация. Медь является жизненно необходимым для человека микроэлементом, играющим важную физиологическую роль. Однако избыточный уровень этого элемента может приводить к патологическим изменениям в организме. С помощью общедоступных методов не всегда можно напрямую провести измерение содержания данного элемента на уровне ПДК и ниже в пищевых продуктах и в воде, в том числе, из-за влияния матричного состава проб. В связи с этим растет интерес к методам определения низких концентраций меди в различных объектах. Одним из решений подобных проблемы является применение селективных полимерных комплексообразующих сорбентов и твердофазной спектрофотометрии, которые обеспечивают избирательность и эффективность при концентрировании различных веществ из объектов сложного состава.

Целью данной работы являлся синтез модифицированного хелатообразующим реагентом сорбента с целью для твердофазного спектроскопического определения ионов Cu(II). Достижение поставленной цели осуществлялось модифицированием–высокоосновного анионита путем иммобилизации на нем 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензола – цинкона, а также оптимизацией условий концентрирования и извлечения ионов меди (II) полученным сорбентом.

Изучены условия иммобилизации реагента на анионообменной смоле марки АВ-17-8, а именно: кислотность (рН 2-10), время контакта фаз ($\tau_{\text{мин}}=25$ мин), оптимальная емкость по цинкону ($\text{SEC}_{\text{ЦН}}=340$ мг/г). С учетом полученных данных синтезирован модифицированный сорбент АВ-17-ЦН. Определены условия концентрирования меди (II) на АВ-17-ЦН (рН=5.5±0.5, $\tau_{\text{мин}}=10$ мин) и достигаемая емкость ($\text{SEC}_{\text{Cu(II)}}=31.2$ мг/г). Получены спектры диффузного отражения для всех компонентов и их систем, установлен соответствующий пик поглощения для комплекса при длине волны $\lambda_{\text{AB-17-ЦН-Cu}}=700$ нм, для которой отсутствует влияние поглощения остальными компонентами АВ-17-8 и АВ-17-ЦН. Проведенное исследование показало возможность использования АВ-17-ЦН для твердофазно-спектроскопического определения Cu(II) в диапазоне концентраций 0.02-0.2 мг/дм³ с пределом обнаружения 0.015 мг/дм³. Правильность результатов проверялась методом «введено-найдено» и независимым атомно-абсорбционным методом. Показана применимость предложенной методики к анализу природной воды.

Ключевые слова: сорбция, модифицирование сорбента, ионообменная смола, твердофазная спектрофотометрия, цинкон.

Для цитирования: Татаева С.Д., Зейналов Р.З., Магомедов К.Э., Омариева Л.В. Твердофазно-спектроскопическое определение ионов меди(II) с использованием модифицированного анионита // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2023. Т. 23, № 1. С. 96-106. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10997>



Original article

Solid-phase spectroscopic determination of copper (II) ions using a modified anion exchanger

Sarizhat D. Tataeva¹, Ruslan Z. Zeynalov¹✉,
Kurban E. Magomedov^{1,2}, Luiza V. Omarieva³

¹Dagestan State University, Makhachkala, Republic of Dagestan, actron@yandex.ru ✉

²Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, Russia

³Dagestan State Agrarian University, Makhachkala, Republic of Dagestan

Abstract. Copper is a vital micronutrient for humans with an important physiological role. However, an excessive level of this element can lead to pathological changes in the body. It is not always possible to directly measure the content of this element at the MPC level and below in food and water using common methods, due to the influence of the matrix composition of the samples. As a result, methods for determination of low concentrations of copper in various objects are of great interest. One of these methods involves the application of selective polymeric complexing sorbents and solid-phase spectrophotometry, which provide selectivity and efficiency in the concentration of various substances from objects of complex composition.

The purpose of this study was the synthesis of a sorbent modified with a chelating reagent for the solid-phase spectroscopic determination of Cu(II) ions. This was achieved by modifying-highly basic anion resin via immobilization of 2-hydroxy-2'-carboxy-5-sulfoformazybenzene – zincon on it, as well as optimization conditions of concentration and extraction of copper (II) ions by the obtained sorbent.

The conditions for the immobilization of the reagent on an anion-exchange resin brand AB-17-8: acidity (pH 2-10), phase contact time ($\tau_{\min}=25$ min), optimal capacity for zincon ($CEC_{CN}=340$ mg/g) were studied. Taking into account the obtained data, a modified sorbent AB-17-CN was synthesized. The conditions for the concentration of copper (II) were determined for AB-17-CN (pH=5.5±0.5, $\tau_{\min}=10$ min) and achievable capacity ($CEC_{Cu(II)}=31.2$ mg/g). Diffuse reflectance spectra were obtained for all components and their systems, and the corresponding absorption peak for the complex was established at wavelength $\lambda_{AV-17-CN-Cu}=700$ nm, for which there was no influence of absorption by other AB-17-8 and AB-17-CN components. The study demonstrated the possibility of using AB-17-CN for the solid-phase spectroscopic determination of Cu(II) in the concentration range 0.02 – 0.2 mg/dm³ with a detection limit of 0.015 mg/dm³. The correctness of the results was checked by the "introduced-found" method and independent atomic absorption method. The applicability of the proposed method for the analysis of the natural water was demonstrated.

Keywords: sorption, sorbent modification, ion-exchange resin, solid-phase spectrophotometry, zincon.

For citation: Tataeva S.D., Zeynalov R.Z., Magomedov K.E., Omarieva L.V. Solid-phase spectroscopic determination of copper (II) ions using a modified anion exchanger. *Sorbtsionnyye i khromatograficheskiye protsessy*. 2023. 23(1): 96-106. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/10997>

Введение

Глобальное потепление климата, одно из следствий которого - подкисление водных объектов, наряду с другими локальными факторами, такими как применение фунгицидов в сельском хозяйстве, приводит к повышению концентрации тяжелых металлов, в том числе, меди, что негативно сказывается на развитии водной флоры и фауны [1,2]. Медь также играет важную физиологическую роль и является жизненно необходимым микроэлементом для человека [3]. Однако избыточный уровень этого элемента может приводить к патологическим изменениям в организме.

Методы прямого определения меди, в частности, атомно-абсорбционный и атомно-эмиссионный в различном исполнении позволяют решать задачи подобного рода, но из-за стоимости оборудования не многие лаборатории имеют такую возможность. С помощью общедоступных методов не всегда можно напрямую провести измерение содержания меди на уровне ПДК и ниже в пищевых продуктах, в воде, в том числе, из-за влияния матричного состава проб [4].

Авторами предложена спектрофотометрическая методика определения меди в различных объектах в том числе и в водах с использованием реагента 4-(2'-бензотиазолилазо)-салициловая кислота,

диапазон определяемых содержаний 0.63-5.04 мг/дм³ [5]. В работе [6] предложена методика спектрофотометрического определения меди в водах с использованием реагента 4-амино-3-меркапто-6-[2-(2-тиенил)винил]-1,2,4-триазин-5(4Н)-он, диапазон определяемых содержаний 0.7-25 мг/дм³. Предложен потенциометрический метод определения меди в с применением ионоселективного электрода на основе поливинилхлоридной композитной мембраны с ионофором (Е)-2-((1Н-пиррол-2-ил)метил)гидразинкарботиоамид, диапазон определяемых содержаний $1 \cdot 10^{-6}$ М – $1 \cdot 10^{-1}$ М [7]. В настоящее время методов определения меди(II) большое количество, однако, потребность в недорогих методах, позволяющих определять ниже или на уровне предельно допустимых концентрациях в различных объектах, по прежнему сохраняется [8].

Одним из решений подобных проблем является применение селективных полимерных комплексообразующих сорбентов и твердофазной спектрофотометрии, которые обеспечивают избирательность и эффективность при концентрировании различных веществ из объектов сложного состава [9-11].

Целью данной работы являлся синтез модифицированного хелатообразующим реагентом сорбента для твердофазного спектроскопического определения ионов Cu(II) [12]. Достижение поставленной цели осуществлялось модифицированием–высокоосновного анионита путем иммобилизации на нем 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазиленбензола – цинкона, а также оптимизацией условий концентрирования и извлечения ионов меди (II) полученным сорбентом.

Экспериментальная часть

В качестве матрицы для модифицированного сорбента выбран высокоосновный анионит АВ-17-8. Очистку и подготовку АВ-17-8 проводили по методике [13]. В качестве модификатора в работе

использован реактив ряда производных формазапов – цинкон (ЦН) (2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазиленбензол) в виде однозамещенной натриевой соли.

Для осуществления модифицирования к навеске анионита приливали раствор реагента, смесь перемешивали до установления сорбционного равновесия. Затем сорбент с иммобилизованным реагентом отделяли от раствора фильтрованием, промывали бидистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной температуре. Степень сорбции реагента устанавливали визуально по изменению окраски гранул анионита и спектрофотометрическим методом по разности концентраций растворов реагента до и после сорбции.

Исследование зависимости сорбции реагента анионитом от рН проводили следующим образом. В конические колбы вместимостью 100 см³ помещали по 0.1 г анионита, 1 см³ раствора реагента с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М, устанавливали значения рН от 1 до 10, и перемешивали на механическом встряхивателе в течение 30 мин при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Раствор реагента декантировали в кювету спектрофотометра и измеряли оптическую плотность относительно дистиллированной воды. Равновесные и исходные концентрации реагентов определяли спектрофотометрическим методом способом градуировочного графика.

Для установления оптимальных условий сорбции ионов меди модифицированным сорбентом АВ-17-ЦН изучали влияния рН на процесс сорбции. Для этого в мерных колбах емкостью 25 см³ готовили серию растворов с концентрацией элемента 150 мг/дм³, и различными значениями рН, и приливали их к точным навескам модифицированного сорбента массой 0.1 г. Систему «сорбент – исследуемый раствор» встряхивали в течение 1 часа, затем сорбент отделяли от раствора фильтрованием, промывали 5 см³ раствора с концентрацией 0.001 М HCl и



дистиллированной водой, после просушивания, переносили в кюветы. Спектры диффузного отражения снимали на УВИ-спектрофотометре СФ-56 (ОКБ «Спектр») с приставкой диффузного отражения ПДО-6.

Влияние времени контакта фаз на сорбционный процесс изучали в интервале от 5 мин до 60 мин, при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Для этого готовили серию проб, содержащих по 0.1 г сорбента и 25 см^3 раствора концентрации 150 мг/дм^3 Cu(II) , при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$ (оптимальное значение). Растворы с сорбентом перемешивали в течение заданного времени, после этого отфильтровывали твердую фазу, промывали 5 см^3 раствора HCl с концентрацией 0.001 моль/дм^3 и дистиллированной водой, твердую фазу высушивали и регистрировали спектры диффузного отражения. Для этого образец переносили в кювету ($l=1 \text{ мм}$) и определяли величину диффузного отражения относительно модифицированного сорбента.

В выбранных условиях определяли статическую емкость модифицированного сорбента по меди ($\text{SEC}_{\text{Cu}^{2+}}$). Для этого в мерных колбах емкостью 25 см^3 готовили растворы, содержавшие 0.5; 1.0; 1.5; 2.0; 2.5; 3.0; 3.5; 4.0; 4.5 мг меди (II) $\text{pH} 5.0 \pm 0.2$. Смешивали полученные растворы с 0.1 г сорбента и встряхивали 30 мин. Затем отделяли твердую фазу от раствора. В исходных растворах и фильтрах определяли концентрацию меди атомно-абсорбционным методом на приборе Analytik Jena AG ContrAA 700 в пламени «ацетилен – воздух» рассчитывали содержание меди в твердых фазах и по полученным данным строили изотермы сорбции. Твердую фазу высушивали, переносили в кюветы и снимали спектры диффузионного отражения.

Мешающее влияние ионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} на сорбцию меди (II) устанавливали следующим образом. Для этого готовили серию растворов с постоянной концентрацией Cu(II) , переменным кратным массовым

избытком сопутствующих элементов (1:1, 1:10, 1:100, 1:400, 1:2000, 1:40000) и $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$, вносили 0.1 г сорбента и встряхивали 30 мин. После, отделяли раствор от твердой фазы. В фильтрате определяли концентрацию Cu(II) атомно-абсорбционным методом. По полученным данным, задаваясь практической величиной степени извлечения $R = 95 \%$, определяли допустимые соотношения концентраций исследуемых и мешающих ионов в растворе.

Обсуждение результатов

Для достижения максимальной сорбции реагента подбирали оптимальные условия: pH , величину сорбции (статическую емкость сорбента) по реагенту, время контакта фаз. Кислотность среды, будучи одним из основных факторов, влияющих на степень протекания той или иной реакции, оказывает существенное влияние на процесс сорбции. Однако в данном случае было установлено, что степень сорбции мало зависит от pH во всем исследуемом диапазоне pH : от 1 до 10.

Максимальные значения степени сорбции 95 – 99% наблюдаются при $\text{pH} 2-10$. Ионообменный характер сорбции модификаторов подтверждается понижением pH жидкой фазы при ее контактировании с ионитом. Дальнейшие исследования проводили при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$.

Зависимость степени сорбции ЦН анионитом от времени контакта фаз показала, что минимальное время необходимое для насыщения ионита ЦН до $R > 90\%$ составило 25 мин.

Статическую емкость АВ-17-8 по ЦН определяли при $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$ и времени контакта 30 мин. Статическая обменная емкость ионита по реагенту составила 0.742 ммоль/г .

Изотерма сорбции ЦН ионитом АВ-17 имеет моносигмоидную форму и по классификации Гильса [13] относится к Н-типу, характерному для чрезвычайно

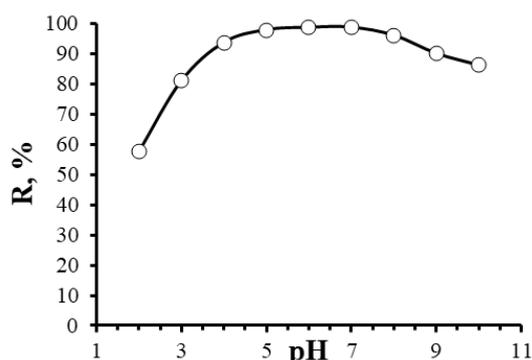


Рис. 1. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от кислотности среды ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Cu(II)}}=150 \text{ мг/дм}^3$; $m_{\text{AB-17-ЦН}}=0.1 \text{ г}$; $\tau = 60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$)

Fig.1. Dependence of the sorption of Cu(II) by the AB-17-CN sorbent on the acidity of the medium ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{Cu(II)}}=150 \text{ mg/dm}^3$;

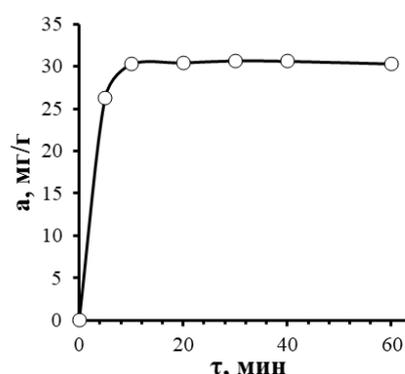


Рис. 2. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от времени контакта фаз ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{M(II)}}=150 \text{ мг/дм}^3$; $m_{\text{AB-17-ЦН}}=0.1 \text{ г}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fig. 2. Dependence of Cu(II) sorption by the AB-17-CN sorbent on the phase contact time ($V=25 \text{ cm}^3$; $C_{\text{M(II)}}=150 \text{ mg/dm}^3$; $m_{\text{AB-17-CN}}=0.1 \text{ g}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=60 \text{ min}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

сильной адсорбции, сопровождаемой образованием химических связей (хемосорбция) и при ионном обмене, что отражается в практически вертикальном начальном участке изотермы адсорбции.

На основании полученных результатов были выбраны условия получения модифицированной ионообменной смолы АВ-17-ЦН: готовили раствор модификатора с концентрацией $2 \cdot 10^{-4} \text{ моль/дм}^3$ объемом 1 дм^3 и устанавливали $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$. Раствор переносили в колбу с 1 г анионита АВ-17-8 и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин . Затем сорбент отделяли и промывали дистиллированной водой до исчезновения окраски промывных вод, высушивали до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре.

Изучение зависимости сорбции Cu(II) модифицированным анионитом АВ-17-ЦН от кислотности среды (рис. 1) показало, что область, в которой наблюдается степень сорбции $>90\%$ находится в интервале 4-9, максимальная сорбция наблюдается при $\text{pH } 5-7$. Дальнейшие исследования проводили при $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$.

По зависимости сорбции ионов меди (II) от времени контакта жидкой и

твердой фаз установлено, (рис. 2), что сорбционное равновесие достигается за 10 мин перемешивания. Статическую емкость сорбента по меди (II) определяли при выбранных условиях ($\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau=30 \text{ мин}$) (рис. 3). Анализ зависимости сорбции от начальной концентрации показал, что статическая емкость реагента по Cu(II) составляет 31.2 мг/г .

Методом твердофазной спектроскопии получены спектры отражения полимерного хелатного комплекса АВ-17-ЦН с Cu(II), а также матрицы ионита АВ-17-8 и модифицированного анионита АВ-17-ЦН (рис. 4). При длине волны 700 нм для АВ-17-ЦН-Cu(II) наблюдается выраженный пик, который указывает на высокую контрастность образующегося комплекса меди по сравнению с исходными сорбентом и ионитом, и, следовательно, возможность аналитического применения исследуемой модификации анионита.

На рис. 5 представлена зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации меди (II) для малых и средних концентраций. Рассчитанный по [14] предел обнаружения меди (II) составил 0.015 мг/дм^3 , что в 50 раз

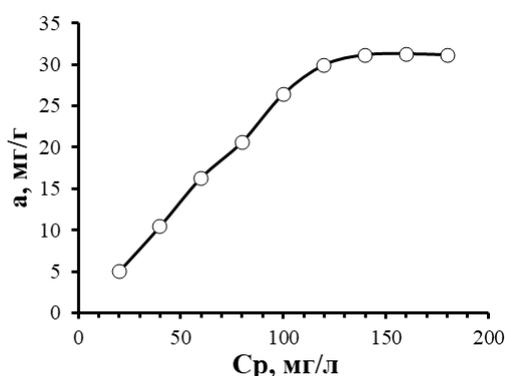


Рис. 3. Зависимость сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН от начальной концентрации ($V = 25 \text{ cm}^3$; $m_{\text{AB-17-ЦН}} = 0.1 \text{ г}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau = 60 \text{ мин}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

Fig. 3. Dependence of Cu(II) sorption by the AB-17-CN sorbent on the initial concentration ($V = 25 \text{ cm}^3$; $m_{\text{AB-17-CN}} = 0.1 \text{ g}$; $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$; $\tau = 60 \text{ min}$; $t^\circ = 22 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$).

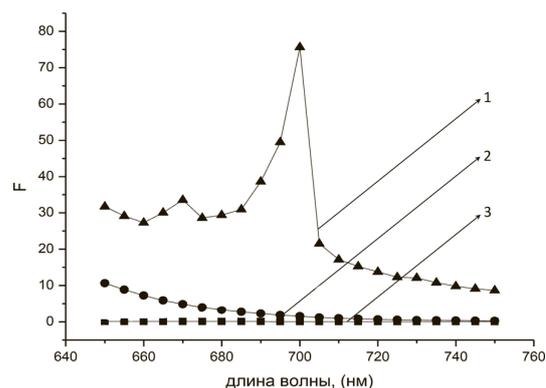


Рис. 4. Спектры диффузного отражения: АВ-17-ЦН-Cu (1), АВ-17-ЦН (2), АВ-17-8 (3).

Fig. 4. Diffuse reflectance spectra: AB-17-CN-Cu (1), AB-17-CN (2), AB-17-8 (3).

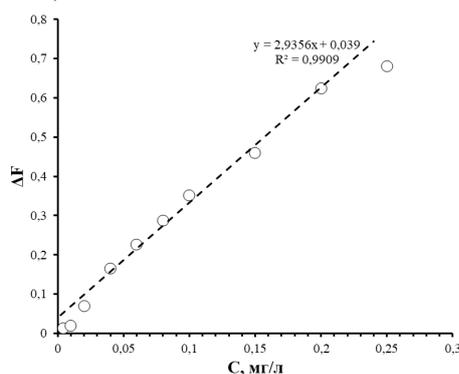


Рис. 5. Зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации меди(II) ($m_{\text{AB-17-ЦН}} = 0.1 \text{ г}$, $V = 100 \text{ cm}^3$, $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$, $\lambda = 700 \text{ нм}$).

Fig. 5. Dependence of the Gurevich-Kubelka-Munk function on the concentration of copper(II) ($m_{\text{AB-17-CN}} = 0.1 \text{ g}$, $V = 100 \text{ cm}^3$, $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$, $\lambda = 700 \text{ nm}$).

меньше предельно допустимой концентрации (ПДК) установленной СанПиН 2.1.4.1074-01 для источников водоснабжения. Линейность соблюдается в диапазоне концентраций 0.02-0.2 мг/дм³.

Мешающее влияние ионов металлов обусловлено конкуренцией с целевыми ионами за возможность образовать связь с функциональными группами сорбента. Поэтому необходимо оценить воздействие сопутствующих ионов металлов на сорбцию меди (II) способом предельных соотношений. Результаты исследований избирательности предлагаемого метода по отношению к Cu (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов представлены в табл. 1.

Полученные результаты свидетельствуют о том, сорбции не мешает присутствие ионов в концентрациях, не превышающих предельно допустимые установленные для питьевых вод и водоснабжения населенных мест [15]. Ионы марганца, алюминия и железа удаляются на этапе пробоподготовки и не мешают определению.

С целью разработки методики определения микроколичеств меди твердофазной спектроскопией диффузного отражения с предварительным концентрированием модифицированным сорбентом АВ-17-ЦН проводили проверку правильности определения с использованием мо-

Таблица 1. Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции Cu(II) сорбентом АВ-17-ЦН ($V = 100 \text{ см}^3$; $C = 25 \text{ мкг/дм}^3$)

Table 1. Permissible multiple mass amounts of interfering ions during the sorption of Cu(II) by the sorbent AV-17-CN ($V = 100 \text{ cm}^3$; $C = 25 \text{ }\mu\text{g/dm}^3$)

Мешающий ион	Массовые соотношения $[M]:[Cu^{2+}]$
Na ⁺	$4 \cdot 10^4$
K ⁺	$4 \cdot 10^4$
Ca ²⁺	$4 \cdot 10^3$
Mg ²⁺	$2 \cdot 10^3$
Sr ²⁺	$4 \cdot 10^3$
Cr ³⁺	$1 \cdot 10^2$
Ni ²⁺	$1 \cdot 10^2$
Co ²⁺	$1 \cdot 10^2$

Таблица 2. Результаты твердофазно-спектроскопического определения Cu в модельных растворах ($n=5$, $P=0.95$)

Table 2. Results of solid-phase-spectroscopic determination of Cu in model solutions ($n=5$, $P=0.95$)

Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	R, %	s_r
5	4.3 ± 1.4	>99	0.26
10	9.9 ± 1.2	>99	0.10
15	14.7 ± 1.0	>99	0.05

дельных растворов. Результаты представлены в табл. 2. Предложенная методика определения характеризуется удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью.

Апробирование возможности определения Cu в реальных объектах проводили по следующей методике: к 1 дм³ анализируемой воды добавляли 5 см³ разбавленной H₂SO₄ (1:1) и 1.0 г (NH₄)₂S₂O₈ для разрушения комплексов Cu с органическими примесями, содержащимся в природной воде. Пробу кипятили 10-15 мин и отстаивали в течение 60 мин. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 10%-ного раствора NH₃ до pH 2.0-2.5. К пробе добавляли 0.2 г сорбента АВ-17-ЦН, устанавливали pH 5-7. Раствор перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при температуре $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Затем сорбент отфильтровывали через бумажный фильтр, промывали 2-3 раза дистиллированной водой и высушивали на воздухе при комнатной темпера-

туре. Полученный воздушно-сухой переносили в кюветы ($l=1 \text{ мм}$) и определяли величину диффузного отражения. По градуировочному графику находили искомое содержание в нем меди (II). Правильность результатов проверена методом «введено-найденно» ($V_{p-pa}=1 \text{ дм}^3$, $m_c=0.2 \text{ г}$). Результаты сравнивали с данными, полученными независимым атомно-абсорбционным методом (ААС) (Analytik Jena AG ContrAA 700, пламя «ацетилен – воздух»). В качестве исследуемого образца взята природная вода канала им. Октябрьской революции (канал берёт начало из реки Сулак, Республика Дагестан), место отбора г. Махачкала, район парка им. Ленинского Комсомола, время отбора 07.07.2021 г. Данные исследования представлены в табл. 3.

Согласно полученным данным (табл. 3), концентрация Cu не превышала ПДК в природной воде. Сравнение дисперсий результатов анализа, полученных прямым определением атомно-абсорбционным методом с электротермическим атомизатором и методом твердофазной спек



Таблица 3. Оценка содержания меди в природной воде методами атомной-абсорбции с электротермическим атомизатором и твердофазной спектроскопии ($n=5$, $P=0.95$, $F_{\text{табл}}=6.39$, $t_{\text{табл}}=2.31$)

Table 3. Evaluation of copper content in natural water by atomic absorption with an electrothermal atomizer and solid-phase spectroscopy ($n=5$, $P=0.95$, $F_{\text{table}}=6.39$, $t_{\text{table}}=2.31$)

ААС с электротермическим атомизатором		Твердофазная спектроскопия		$F_{\text{экс}}$	$t_{\text{экс}}$
Найдено, мкг/дм ³	S_r	Найдено, мкг/дм ³	S_r		
18.8±0.7	0.03	19.3±1.7	0.07	5.74	0.764

Таблица 4. Сравнение аналитических характеристик определения меди (II) методом спектроскопии диффузного отражения с использованием сорбентов

Table 4. Comparison of analytical characteristics of determination of copper (II) by diffuse reflection spectroscopy using sorbents

Сорбент	Диапазон определяемых содержания, мг/дм ³	Предел обнаружения, мг/дм ³	Литература
АВ-17-8 – Метилтимоловый синий	0.2-2.0	0.2	[16]
Полиметилметакрилат – Неокупроин	0.05-0.30	0.018	[17]
Полиакрилонитрильное волокно-КУ-2 – Диэтилдитиокарбамина натрия	0.02-0.15	0.02	[18]
АВ-17 – ЦН	0.02-0.2	0.015	*

* предлагаемый сорбент

троскопии с предварительным концентрированием на АВ-17-ЦН с применением распределения Фишера, свидетельствует о том, что расхождение между дисперсиями $F_{\text{экс}} < F_{\text{табл}}$ незначимо и воспроизводимость сопоставима. Применение t-распределения показывает, что $t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$, следовательно расхождение между средними двух серий незначимо и систематические погрешности предложенной методики и метода ААС неотличимы.

Для сравнения в таблице 4 представлены аналитические характеристики определения Cu(II) в водах методом спектроскопии диффузного отражения с предварительным концентрированием на различных сорбентах.

Сравнение характеристик твердофазно-спектроскопического метода определения меди (II) с использованием предложенного и некоторых других синтетических сорбентов показало, что метод с применением АВ-17-ЦН обеспечивает бо-

лее низкий предел обнаружения и сопоставим с другими методами по диапазону определяемых концентраций (табл. 4).

Заключение

Изучены условия иммобилизации реагента 2-гидрокси-2'-карбоксо-5-сульфоформазилбензола – цинкона на высокоосновной анионообменной смоле АВ-17-8: кислотность (рН 2-10), время контакта фаз ($\tau_{\text{мин}}=25$ мин), емкость ($\text{СЕС}_{\text{ЦН}}=340$ мг/г). С учетом полученных данных синтезирован сорбент АВ-17-ЦН. Получены спектры диффузного отражения всех исследуемых материалов, обнаружен пик поглощения для комплекса АВ-17-ЦН-Сu: $\lambda_{\text{АВ-17-ЦН-Сu}} = 700$ нм. Показано, что пики поглощения АВ-17-8 и АВ-17-ЦН при данной длине волны отсутствуют. Определены условия концентрирования меди (II) АВ-17-ЦН (рН 5.5±0.5, $\tau_{\text{мин}}=10$ мин, $\text{СЕС}_{\text{Cu(II)}}=31.2$ мг/г). Проведенные исследования показали возможность использования АВ-17-ЦН для твердофазно-спектроскопического определения



0.02-0.2 мг/дм³ Cu(II) с пределом обнаружения 0.015 мг/дм³ при объеме анализируемой пробы 1 дм³. Правильность результатов проверялась сопоставлением их с результатами независимого атомно-абсорбционного метода (метод «введено-найдено»). Показана применимость предложенной методики для анализа природной воды.

Список литературы

1. Leal P.P., Hurd C.L., Sander S.G. et al. Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages. // *Sci Rep.* 2018. Vol. 8, 14763.
2. Rehman M., Liu L., Wang Q. et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. // *Environ Sci Pollut Res.* 2019. Vol. 26. P. 18003-18016.
3. Li J.-J., Ji C.-H., Hou C.-J., Huo D.-Q., Zhang S.-Y., Luo X.-G., Yang M., Fa H.-B., Deng B. High efficient adsorption and colorimetric detection of trace copper ions with a functional filter paper. // *Sens. Actuators, B.* 2016. Vol. 223. P. 853-860.
4. Teow Y.H., Kam L.M., Mohammad A.W. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption // *J. Environ. Chem. Eng.* 2018. Vol 6. P. 4588-4597.
5. 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. // *Journal of Applied Spectroscopy.* 2011. Vol. 78. P. 586-593.
6. Alharthi S.S., Al-Saidi H.M. Spectrophotometric determination of trace concentrations of copper in waters using the chromogenic reagent 4-amino-3-mercapto-6-[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one: synthesis, characterization, and analytical applications. // *Appl. Sci.* 2020. Vol. 10, 3895.
7. Oğuz Ö., Meliha B.G., Çağlar B., Ömer I. Electroanalytical Determination of Copper(II) Ions Using a Polymer Membrane

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Sensor. // *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2022. Vol. 14. 66-74.

8. Abdolmohammad-Zadeh H, Hasanlouei S, Zamani-Kalajahi M. Preparation of ionic liquid-modified SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetic sorbent for use in solid-phase extraction of zinc(II) ions from milk and water samples. // *RSC Advances.* 2017. Vol. 7. P. 23293-23300.

9. Костенко Е.Е., Штокало М.И. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах // *Журн. аналит. химии.* 2004. Т. 59, № 12. С. 1276-1282.

10. Скорых Т.В., Маслакова Т.И., Перова И.Г., Липунов И.Н. Применение твердофазной системы «силикагель-гетарилформазанат» для сорбционно-аналитического определения ионов токсичных металлов // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2012. Т. 12, № 2. С. 205-213.

11. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение селена (IV) с использованием дитизона, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // *Аналитика и контроль.* 2014. Т. 18, № 4. С. 424-429.

12. Комиссаренков А.А., Федорова О.В. Сорбционные технологии. Определение свойств сорбентов: учебно-методическое пособие. СПб.: СПбГУРП, 2015. 44 с.

13. Волков В.А. Коллоидная химия. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник. 2-е изд., испр. СПб.: Лань, 2015. 660 с.



14. Гармаш А.В., Сорокина Н.М. Метрoлогические основы аналитической химии. М.: МГУ, 2012. 47 с.

15. Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 26.09.2001 N 24 (ред. от 28.06.2010) «О введении в действие Санитарных правил» Режим доступа: <https://71.rospotrebnadzor.ru/upload/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf> (дата обращения: 12.05.2022)

16. Костенко Е.Е. Твердофазное спектрофотометрическое определение меди (II) с применением метилтимолового синего // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2008. Т. 74, № 1. С. 9-13.

17. 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.

18. Швоева О.П., Дедкова В.П., Саввин С.Б. Сорбционно-спектроскопический метод многоэлементного анализа. Определение Cr(VI), V(V), Ni(II) и Cu(II) из одной пробы на двухслойном носителе // *Журнал аналитической химии*. 2010. Т. 65, № 7. С. 716-720.

References

1. Leal P.P., Hurd C.L., Sander S.G. et al. Copper pollution exacerbates the effects of ocean acidification and warming on kelp microscopic early life stages. *Sci Rep*. 2018; 8: 14763. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-32899-w>

2. Rehman M., Liu L., Wang Q. et al. Copper environmental toxicology, recent advances, and future outlook: a review. *Environ Sci Pollut Res*. 2019; 26: 18003-18016. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05073-6>

3. Li J.-J., Ji C.-H., Hou C.-J., Huo D.-Q., Zhang S.-Y., Luo X.-G., Yang M., Fa H.-B., Deng B. High efficient adsorption and colorimetric detection of trace copper ions with a functional filter paper. *Sens. Actuators, B*.

2016; 223: 853-860. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2015.10.017>

4. Teow Y.H., Kam L.M., Mohammad A.W. Synthesis of cellulose hydrogel for copper (II) ions adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.* 2018; 6: 4588-4597. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2018.07.010>

5. 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. *Journal of Applied Spectroscopy*. 2011; 78: 586-593. <https://doi.org/10.1007/s10812-011-9502-1>

6. Alharthi S.S., Al-Saidi H.M. Spectrophotometric determination of trace concentrations of copper in waters using the chromogenic reagent 4-amino-3-mercapto-6-[2-(2-thienyl)vinyl]-1,2,4-triazin-5(4H)-one: synthesis, characterization, and analytical applications. *Appl. Sci.* 2020; 10: 3895.

7. Oguz Ö, Meliha B.G., Caglar B., Ömer I. Electroanalytical Determination of Copper(II) Ions Using a Polymer Membrane Sensor. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 2022; 11: 66-74. <https://doi.org/10.33961/jecst.2022.00661>

8. Abdolmohammad-Zadeh H., Hassanlouei S., Zamani-Kalajahi M. Preparation of ionic liquid-modified SiO₂@Fe₃O₄ nanocomposite as a magnetic sorbent for use in solid-phase extraction of zinc(II) ions from milk and water samples. *RSC Advances*. 2017; 7: 23293-23300. <https://doi.org/10.1039/C7RA02126G>

9. Kostenko E.E., Shtokalo M.I. Solid-phase spectrophotometry as an efficient method for the determination of heavy metals in foodstuffs. *Journal of Analytical Chemistry*. 2004; 59(12): 1158-1164. <https://doi.org/10.1023/B:JANC.0000049716.57228.34>

10. Skorykh T.V., Maslakova T.I., Pervova I.G., Lipunov I.N. Primenenie tverdofaznoi sistemy "silikagel'-getarilformazanat" dlia sorbtionnoanaliticheskogo opredeleniia ionov toksichnykh metallov. *Sorbtsionnyye i Khromatograficheskiye Protsessy*. 2012; 12(2): 205-213. (In Russ.)



11. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. Solid phase spectrophotometric determination of selenium(IV) using dithisone immobilized in a polymethacrylate matrix. *Analytics and Control*. 2014; 18(4): 424-429. (In Russ.)

12. Komissarenkov A.A., Fedorova O.V. Sorbtsionnye tekhnologii. Opredelenie svoistv sorbentov: uchebno-metodicheskoe posobie. SPb: SPbGTURP, 2015. 44 p. (In Russ.)

13. Volkov V.A. Kolloidnaya khimiya. Poverkhnostnye yavleniya i dispersnye sistemy. Uchebnik. 2-e izd., ispr. SPb.: Lan', 2015. 660 p.

14. Garmash A.V., Sorokina N.M. Metodologicheskie osnovy analiticheskoi khimii. M.: MGU, 2012. 47 p.

15. Postanovlenie Glavnogo gosudarstvennogo sanitarnogo vracha RF ot 26.09.2001 N 24 (red. ot 28.06.2010) "O vvedenii v deistvie Sanitarnykh pravil" Available at: [\[zor.ru/up-load/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf\]\(https://71.rospotrebnad-zor.ru/up-load/iblock/dc9/dc9696d129043734cfc9d6886e48d33e.pdf\) \(accessed 12 May 2022\).](https://71.rospotrebnad-</p></div><div data-bbox=)

16. Kostenko E.E. Tverdofaznoe spektrofotometricheskoe opredelenie medi (II) s primeneniem metiltimolovogo sinego. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov*. 2008; 74(1): 9-13. (In Russ.)

17. Gavrilenko N.A., Saranchina N.V., Gavrilenko M.A. The determination of copper(II) using neocuproine immobilized in a polymethacrylate matrix. *Analytics and Control*. 2016; 20(4): 330-336. <https://doi.org/10.15826/analitika.2016.20.4.001>

18. Shvoeva O.P., Dedkova V.P., Savvin S.B. Adsorption-spectroscopic method for multielement analysis: Determination of Cr(VI), V(V), Ni(II), and Cu(II) from one sample using a two-layer adsorbent. *Journal of Analytical Chemistry*. 2010; 65(7): 699-703. <https://doi.org/10.1134/S1061934810070075> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

С.Д. Татаева – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, доцент, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Республика Дагестан

Р.З. Зейналов – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», Махачкала, Республика Дагестан

К.Э. Магомедов – к.х.н., доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии, Дагестанский государственный университет, Махачкала, Республика Дагестан; научный сотрудник НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Балтийский федеральный университет им. И. Канта, НОЦ «Умные материалы и биомедицинские приложения», Калининград, Россия

Л.В. Омариева – к.б.н., доцент кафедры экологии и защиты растений, ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный аграрный университет», Махачкала, Республика Дагестан

T.D. Tataeva – Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry of FSBEI HE «Dagestan State University», Makhachkala, Dagestan Republic, E-mail: anchemist@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0002-0484-9373>

R.Z. Zeynalov – Ph.D., Associate Professor of Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, FSBEI HE «Dagestan State University», Makhachkala, Dagestan Republic, E-mail: actron@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0001-9057-4136>

K.E. Magomedov – Associate Professor of the Department of Analytical and Pharmaceutical Chemistry, Dagestan State University, Makhachkala, Dagestan Republic; Researcher, REC "Smart Materials and Biomedical Applications", Baltic Federal University. I. Kant, REC "Smart Materials and Biomedical Applications", Kaliningrad, Russia, E-mail: m_kurban@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0002-2852-0775>

L.V. Omarieva – Ph.D., Associate Professor of the Department of Ecology and Plant Protection, FSBEI HE «Dagestan State Agrarian University», Makhachkala, Republic of Dagestan, E-mail: lizka78@mail.ru, <https://orcid.org/0000-0001-7386-9397>

Статья поступила в редакцию 18.05.2022; одобрена после рецензирования 24.01.2023; принята к публикации 8.02.2023.

The article was submitted 18.05.2022; approved after reviewing 24.01.2023; accepted for publication 8.02.2023.