

УДК 543, 422

## СОРБЦИЯ КОМПЛЕКСА ЕВРОПИЯ(III) С АЦЕТИЛАЦЕТОНОМ НА ГИДРОФОБИЗИРОВАННОМ КРЕМНЕЗЕМЕ И НА СВЕРХСШИТОМ ПОЛИСТИРОЛЕ

А.Р. Бикмуллина, А.А. Терещенкова, М.А. Статкус, Т.И. Тихомирова

(кафедра аналитической химии; e-mail: mstatkus@gmail.com)

Изучена сорбция комплекса европия(III) с ацетилацетоном на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ) и сверхсшитом полистироле (ССПС). Установлено, что извлечение максимально при pH 6–8 ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ) и 4–7 (ССПС). Коэффициент распределения на ССПС составляет  $7 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$ , на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  –  $1 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ . Показано, что в динамическом режиме количественное извлечение комплекса европия(III) на микроколонке (длина 10 мм, внутренний диаметр 3 мм), заполненной ССПС, возможно при pH 5 из объема пробы 10–50 мл. Изучена десорбция европия растворами  $\text{HNO}_3$  разной концентрации. Показано, что для количественной десорбции необходимо 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ . Область линейности градуировочного графика наблюдается в интервале 5–25 мкг европия в 10 мл раствора (650 нм).

**Ключевые слова:** европий, ацетилацетон, концентрирование, сорбция, гексадецилсиликагель, сверхсшитый полистирол.

Современные инструментальные методы часто недостаточно чувствительны и селективны для определения малых количеств элементов в важнейших объектах. Эти ограничения часто преодолевают предварительным разделением и концентрированием элементов. Например, такая проблема возникает при определении РЗЭ в природных объектах (минералах, породах, рудах, водах), которые содержат эти металлы в интервале от  $10^{-8}$  до  $10^{-6}$ %. Определение элементов на таком уровне концентрации представляет значительные трудности даже с применением такого современного метода, как масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой.

При определении малого количества элементов в объектах сложного состава методом атомно-абсорбционной спектроскопии аналиты часто извлекали в виде гидрофобных комплексов на обращенно-фазных сорбентах с последующей десорбцией полярными органическими растворителями или растворами минеральных кислот. К настоящему времени предложены сотни таких методик концентрирования широкого круга элементов, в том числе и РЗЭ, при их определении в разных объектах [1]. Однако, как правило, сорбционную систему выбирают эмпирически на основании данных по жидкостной экстракции, которую считают во многом близкой сорбционным методам для концентрирования ионов металлов в виде гидрофобных комплексов. Изучены сорбционные

системы, включающие комплексообразование РЗЭ с органическими реагентами – 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом [2], 8-гидроксихинолином [3], 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном [4]. В большинстве работ сорбционное концентрирование проводили на силикагеле, модифицированном октадецильными группами, при этом, как правило, не определяли степень извлечения иона металла на стадии как сорбции, так и десорбции, что осложняет разработку критериев оценки эффективности сорбционных систем.

Среди органических реагентов, которые широко используют для определения и выделения РЗЭ, особое место занимают  $\beta$ -дикетоны. Подробно изучены строение комплексов, определены константы устойчивости и константы экстракции  $\beta$ -дикетонатов РЗЭ, установлены корреляции этих величин со свойствами ионов комплексообразователей и лигандов [5]. Однако такого рода исследования для сорбционного извлечения ионов металлов в виде гидрофобных комплексов немногочисленны [6] и, в основном, относятся к извлечению на гидрофобизированных силикагелях. Как известно, природа сорбента играет существенную роль при извлечении малополярных соединений [7]. В связи с этим представляет интерес систематическое изучение разных сорбционных систем для концентрирования РЗЭ в виде гидрофобных комплексов.

Цель настоящей работы состояла в изучении сорбции европия в виде комплекса с простейшим  $\beta$ -дикетоном – ацетилацетоном на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами, а также сверхшитом полистироле (ССПС), который отличается высокой эффективностью при извлечении как гидрофобных, так и гидрофильных органических соединений [7].

### Экспериментальная часть

#### Реагенты и растворы

Использовали растворы  $\text{HNO}_3$  (1 М, 0,1 М) и  $\text{NaOH}$  (0,5 М). Ацетатно-аммиачный буферный раствор (1 М, pH 7,0) готовили по навеске 7,7 г ацетата аммония в дистиллированной воде (100 мл). Исходный раствор европия(III) (1 мг/мл) получали растворением навески  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («х.ч.», «Реахим», Россия) в 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . В качестве комплексообразующего реагента использовали  $10^{-2}$  М раствор ацетилацетона (АА), приготовленный растворением 0,13 г реагента в 100 мл дистиллированной воды. Фотометрический реагент арсеназо III (0,5%-й) готовили растворением навески в дистиллированной воде. Использовали сорбенты: ССПС ( $S_{\text{уд}} = 1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 1,100 \text{ нм}$ , размер частиц 100–200 мкм),  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  ( $S_{\text{уд}} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}} = 13 \text{ нм}$ , размер частиц 100–200 мкм) (ООО «Био-Химмак СТ», Россия). Перед началом работы колонку с каждым сорбентом промывали небольшим количеством этанола («ч.д.а.», «Реахим», Россия).

#### Оборудование

Использовали аналитические весы «Voyager» («ОНАУС», Швейцария) с точностью взвешивания  $\pm 0,0001 \text{ г}$ .

Для проведения сорбции в динамическом режиме применяли перистальтический насос «БПИ-Н» («Химавтоматика», Россия). Сорбенты помещали в микроколонку из органического стекла, длина которой составляла 10 мм, а внутренний диаметр – 3 мм. Сорбент фиксировали небольшим количеством стекловаты. Сорбцию в статическом режиме проводили с помощью механического вибросмесителя («Skine-line», Латвия).

Оптическую плотность измеряли на спектрофотометре «СФ-103» («Аквилон», Россия). Спектры люминесценции регистрировали с помощью спектрометра «LS55» («Perkin Elmer», США). Значение pH растворов измеряли на pH-метре «Эксперт-pH» («Эконикс-эксперт», Россия).

#### Изучение сорбции в статическом режиме

В пробирки емкостью 15 мл помещали раствор европия (50 мкг) и 1 мл  $10^{-2}$  М раствора ацетилацетона (или только раствор АА при изучении сорбции органического реагента), добавляли необходимое количество 0,1 М растворов  $\text{HCl}$  или  $\text{NaOH}$  для создания необходимого значения pH раствора, доводили объем до 15 мл дистиллированной водой. Полученные растворы переносили в пробирки, содержащие навески сорбента, предварительно обработанные этанолом. Пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение 30 мин. Содержание сорбата в водной фазе определяли спектрофотометрически (ацетилацетон по собственному поглощению при 268 нм, европий после реакции с арсеназо III при 650 нм). Содержание сорбата в фазе сорбента определяли по разности между введенным содержанием и равновесным содержанием в водной фазе.

#### Изучение сорбции в динамическом режиме

Раствор (10 мл), содержащий 20 мкг европия и АА (0,4 мл,  $C = 10^{-2}$  М) пропускали через микроколонку, заполненную сорбентом (диаметр 3 мм,  $l = 10 \text{ мм}$ ,  $m_c = 0,02 \text{ г}$ ), с помощью перистальтического насоса со скоростью 0,5 мл/мин.

Для контроля степени извлечения европия спектрофотометрически определяли его содержание в прошедшем через колонку растворе после реакции с арсеназо III. Затем проводили десорбцию азотной кислотой и определяли европий в элюате.

#### Результаты и их обсуждение

Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов может осуществляться двумя способами [1].

**Первый способ** заключается в следующем: проводят предварительное модифицирование сорбента органическим реагентом, затем ионы металла извлекают из водного раствора.

**Второй способ** предполагает получение комплекса в водном растворе (в статических или динамических условиях) и его последующую сорбцию.

Первый способ позволяет получить новый сорбент, содержащий функциональные группы, способные связывать ионы металла. Способ модифицирования достаточно прост: в динамическом режиме через колонку с сорбентом пропускают водный раствор реагента до полного насыщения.

Второй способ менее привлекателен, так как возможны потери за счет сорбции полученного комплек-

са на стенках посуды, а расход реагента может быть большим.

Выбор способа сорбции ионов металлов в виде гидрофобных комплексов зависит, в первую очередь, от свойств органического реагента. Если реагент хорошо растворим в воде и практически не сорбируется на обращенно-фазовых сорбентах, возможен только вариант предварительного образования комплекса в водном растворе с его последующим извлечением.

На первом этапе работы исследована сорбция ацетилацетона на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  и ССПС. Установлено, что ацетилацетон не сорбируется на кремнеземном сорбенте в диапазоне pH 2–7, а на ССПС максимальная сорбция ацетилацетона наблюдается при pH 2. Изотерма сорбции ацетилацетона, полученная в этих условиях, относится к изотерме S-типа, что свидетельствует о слабом взаимодействии сорбата и сорбента (рис. 1) [8]. Поэтому в дальнейшей работе мы использовали второй способ – образование комплекса европия в водном растворе и его последующая сорбция на немодифицированном сорбенте.

#### Сорбция на кремнеземе, химически модифицированном гексадецильными группами

На кремнеземном сорбенте сорбция европия в присутствии АА при увеличении pH растет, достигая максимального значения при pH 6 (рис 2). Химически модифицированные кремнеземы помимо привитых алкильных радикалов имеют остаточные силанольные группы, способные извлекать положительно заряженные ионы металлов по катионообменному механизму. Данное явление нежелательно, поскольку могут возникнуть осложнения при десорбции комплекса металла органическим растворителем. Установлено, что европий на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  в отсутствие лиганда также сорбируется, степень извлечения воз-

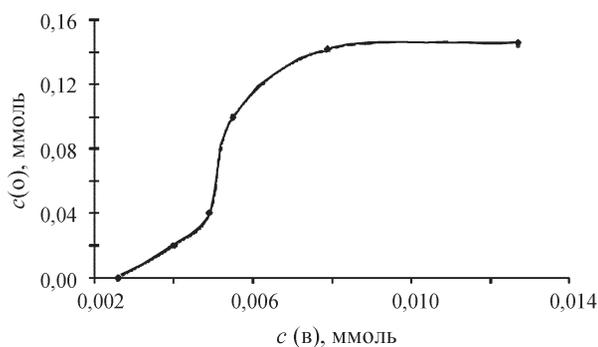


Рис. 1. Изотерма сорбции АА на ССПС

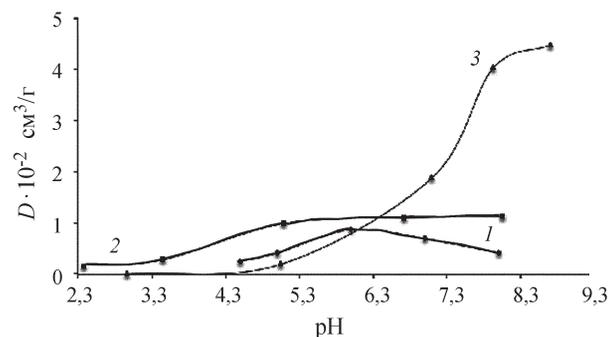


Рис. 2. Зависимость коэффициента распределения  $\text{Eu(III)}$  (1),  $\text{Eu(III)} + \text{AA}$  (2),  $\text{Eu(III)} + \text{AA} + \text{Phen}$  (3) от pH на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  ( $m_c = 0,1$  г,  $C_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{AA}} = 7 \cdot 10^{-4}$  М,  $C_{\text{Phen}} = 7 \cdot 10^{-4}$  М)

растает при увеличении pH раствора, достигая максимального значения при pH 6. При дальнейшем увеличении pH степень извлечения уменьшается, что связано, вероятно, с уменьшением заряда иона европия за счет образования гидроксокомплексов (рис. 2).

Для установления формы соединения, в виде которого европий извлекается на кремнеземных сорбентах, были сняты спектры люминесценции образцов, полученных сорбцией европия  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  в присутствии и в отсутствие АА при pH 6. Известно, что при комплексообразовании европия с  $\beta$ -дикетонами наблюдается сенсibilizированная люминесценция европия: возбуждение происходит в органической части комплекса – ацетилацетоне, а излучающим центром является ион европия. При этом должно наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции. Как показано на рис. 3, наблюдается увеличение интенсивности люминесценции для образца, полученного в присутствии АА, что свидетельствует об образовании и сорбции европия в виде комплекса с АА.

Коэффициент распределения европия при оптимальном pH 6 на  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  не превышает  $1 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ , что может быть связано с малой устойчивостью комплекса иона металла с АА ( $\lg \beta_3 = 13,5$ ), а также, возможно, с его низкой гидрофобностью. Максимальное число молекул АА, координирующихся с одним ионом европия, не превышает трех [5]. Поскольку координационное число иона европия равно 8 (в некоторых случаях и более) [9], свободные координационные места иона металла заняты молекулами воды, поэтому, вероятно, комплекс недостаточно гидрофобен для его эффективной сорбции на поверхности  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ . Одним из способов повышения устойчивости комплексных соединений

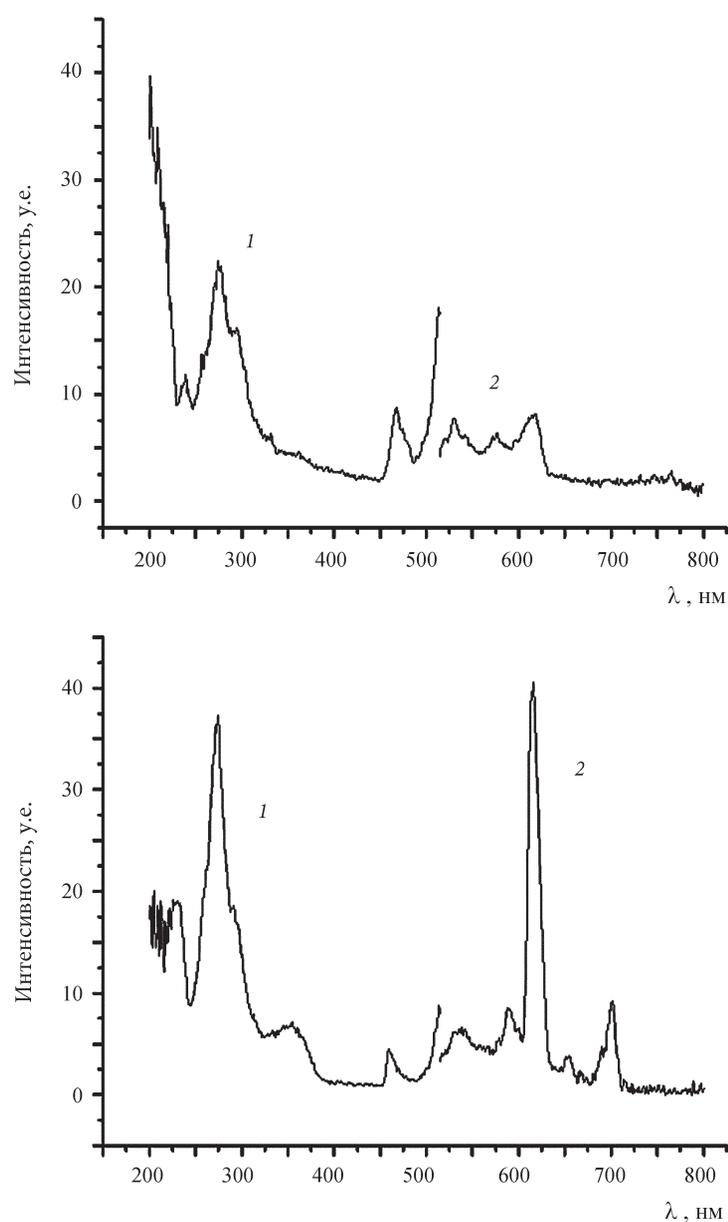


Рис. 3. Спектры возбуждения (1) и люминесценции (2) образцов сорбентов, обработанных растворами  $\text{Eu(III)}$  (а) и  $\text{Eu(III)}$  в присутствии АА (б) при рН 6 ( $m_c = 0,1$  г,  $C_{\text{Eu}} = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{\text{AA}} = 7 \cdot 10^{-4}$  М)

является получение смешанолигандных комплексов [5]. Для этой цели используют органические реагенты, содержащие электроно-донорные атомы, например, 1,10-фенантролин (Phen). Изучена сорбция европия в присутствии одновременно двух лигандов: АА и Phen. Установлено, что присутствие фенантролина увеличивает коэффициент распределения европия в оптимальном диапазоне рН, однако и в этом случае его значение не превышает  $4 \cdot 10^2$  см<sup>3</sup>/г (рис. 2).

### ***Сорбция на сверхшиштом полистироле***

Сверхшиштый полистирол отличается высокоразвитой поверхностью, а также наличием макро- и микропор, что придает ему ряд уникальных свойств, в частности, на данном сорбенте эффективно извлекаются не только гидрофобные, но и гидрофильные соединения [7]. Установлено, что использование ССПС для извлечения европия в присутствии АА резко рас-

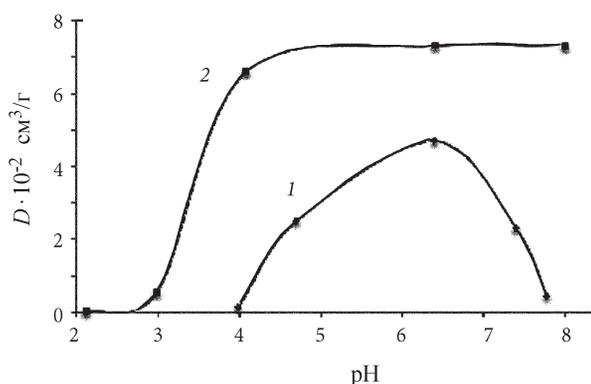


Рис. 4. Зависимость коэффициента распределения Eu(III) (1), Eu(III) + AA (2) от pH на ССПС ( $C = 0,05$  г,  $C_{Eu} = 2 \cdot 10^{-5}$  М,  $C_{AA} = 7 \cdot 10^{-4}$  М)

ширяет область pH извлечения, а при оптимальном значении pH коэффициент распределения на порядок выше, чем при оптимальном pH на  $SiO_2-C_{16}$  (рис. 4). В отсутствие реагента европий (III) сорбируется на ССПС при  $pH > 5$ . При  $pH > 6$  сорбция уменьшается (аналогично результатам, полученным при использовании  $SiO_2-C_{16}$ ), что свидетельствует о возможном наличии на поверхности ССПС катионообменных центров. Однако в отличие от кремнеземного сорбента максимум на зависимости коэффициента распре-

деления комплекса от pH на ССПС сдвинут в более кислую область, а коэффициенты распределения в два раза выше по сравнению с сорбцией европия на  $SiO_2-C_{16}$  (табл. 1).

Как следует из данных табл. 1, наиболее эффективна сорбция комплекса европия с AA на ССПС, поэтому для динамического сорбционного концентрирования взят этот сорбент. Раствор комплекса европия с AA, полученного при pH 4–5, пропускали через микроколонку, заполненную ССПС, со скоростью 0,5 мл/мин. Для проверки полноты сорбции определяли европий в растворе, прошедшем через колонку (собирали раствор и спектрофотометрически определяли европий после реакции с арсеназо III). Далее десорбировали сорбат, пропуская через колонку раствор  $HNO_3$  со скоростью 0,5 мл/мин, европий в элюате определяли аналогично. Для десорбции использовали 0,1, 1 и 2 М растворы  $HNO_3$ . Установлено, что для количественной десорбции достаточно 5 мл 1 М  $HNO_3$ .

В выбранных условиях построена градуировочная зависимость для сорбционно-спектрофотометрического определения европия. Область линейности наблюдается при содержании европия 5–20 мкг в 10 мл исходного раствора. Уравнение градуировочной зависимости  $A = 0,025m + 0,0092$  ( $m$  – со-

Т а б л и ц а 1

#### Коэффициенты распределения европия в различных сорбционных системах

Сорбционная система	Сорбент	pH	$D$ , см <sup>3</sup> /г
Eu(III)	$SiO_2-C_{16}$	6	$0,9 \cdot 10^2$
Eu(III) + AA		6–8	$1,0 \cdot 10^2$
Eu(III) + AA+Phen		7,5–8	$4,0 \cdot 10^2$
Eu(III)	ССПС	6	$4,5 \cdot 10^2$
Eu(III) + AA		4–5	$7,3 \cdot 10^3$

Т а б л и ц а 2

#### Сорбция европия в присутствии AA на ССПС в динамическом режиме ( $C_{Eu} = 15$ мкг, pH 5,0, $C_{AA} = 4 \cdot 10^{-4}$ М. $n = 3$ , $p = 0,95$ )

$V_{\text{пробы}}$ , мл	Найдено Eu, мкг
10	14,5±0,7
20	14,1±0,8
30	14,8±0,6
40	14,9±0,5
50	14,3±0,7

держание европия, мкг в 10 мл). Изучена зависимость степени извлечения европия от объема образца. Установлено, что увеличение объема образца до 50 мл не влияет на степень извлечения европия (табл. 2).

Таким образом, изучена сорбция европия в виде комплекса с ацетилацетоном на малополярных сорбентах: гексадецилсиликагеле и сверхшитом

полистироле. Наибольшие коэффициенты распределения европия достигнуты при использовании сверхшитого полистирола. Показано, что количественная сорбция европия из водных растворов возможна при увеличении объема пробы до 50 мл, для количественной десорбции достаточно 5 мл 1 М раствора  $\text{HNO}_3$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Spivakov. B.Ya., Malofeeva G.I., Petrukhin O.M. // Anal. Science. 2006. **22**. P. 503.
2. Bahramifar, N., Yamini Y. // Anal. Chim. Acta. 2005. **540**. P. 325.
3. Hirata S., Kajiya T., Aihara M., Honda K., Shikino O. // Talanta. 2002. **58**. P. 1185.
4. Benkhedda K., Infante H. G., Ivanova E., Adams F. C. // J. Anal. Atom. Spectrom. (JAAS) 2001. **16**. P. 995.
5. Пеукова В.М., Мельчакова Н.В. β-Дикетоны. М., 1986.
6. Петрухин О.М., Спиваков Б.Я., Моргалюк В.П., Малофеева Г.И., Кузовкина Е.В., Новиков А.А. // Журн. неорганической химии. 2011. **56**. С. 1924.
7. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Журн. аналит. химии. 2003. **58**. С. 454.
8. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфит, К. Рочестер. М., 1986.
9. Bunzli J.-C. G., Andre N., Elhabiri M., Muller G., Piguet C. // J. Alloys Comp. 2000. **303-304**. P. 66.

Поступила в редакцию 12.03.13

### SORPTION OF EUROPIUM(III) COMPLEX WITH ACETYLACETONE ON HEXADECYL SILICA-GEL AND HYPER CROSS-LINKED POLYSTYRENE

A.R. Bikmullina, A.A. Tereshchenkova, M.A. Statkus, T.I. Tikhomirova

(Division of Analytical Chemistry)

The sorption of europium(III) complex with acetylacetonone was studied on hexadecyl silica-gel ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ) and hyper cross-linked polystyrene. Maximum extraction was observed at pH 5–7 on  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  and at pH 4–7 on cross-linked polystyrene. The partition coefficient is  $7 \cdot 10^3 \text{ cm}^3/\text{g}$  and  $10^2 \text{ cm}^3/\text{g}$  on cross-linked polystyrene and on silica-gel respectively. Extraction of europium (III) complex is quantitative on micro column ( $l = 10 \text{ mm}$  length,  $3 \text{ mm}$  i.d.) packed with cross-linked polystyrene in dynamic conditions (sample volumes 10–50 ml). The desorption of europium by solutions of nitric acid with different concentrations was studied. 5 ml 1 mol/L nitric acid was sufficient for quantitative desorption. The calibration graph spectrophotometric determination of analyte in the eluate was plotted. The linearity range is 5–25  $\mu\text{g}$  of europium in 10 ml sample.

**Сведения об авторах:** Бикмуллина Айгуль Раисовна – студентка химического факультета МГУ; Терещенкова Анна Александровна – аспирант химического факультета МГУ; Статкус Михаил Александрович – ст. науч сотр. химического факультета МГУ, канд. хим. наук (mstatkus@gmail.com); Тихомирова Татьяна Ивановна – вед. науч сотр. химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (tikhomirova-tatyana@yandex.ru).