

УДК 543

## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЛАНТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ МАЛОПОЛЯРНЫХ СОРБЕНТАХ

А.А. Терещенкова, М.А. Статкус, Т.И. Тихомирова, Г.И. Цизин

*(кафедра аналитической химии; e-mail: anna\_8907@mail.ru)*

Изучено концентрирование лантана на малополярных сорбентах, модифицированных 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном: гексадецилсиликагеле, сверхсшитом полистироле, поливинилиденфториде Ф2М и активном угле. Рассчитаны коэффициенты распределения реагента и лантана в динамических условиях. Исследовано вымывание закрепленного реагента с поверхности сорбента. Проведено сравнение извлечения лантана модифицированными и немодифицированными сорбентами. Изучена эффективность десорбции лантана азотной кислотой и этанолом.

**Ключевые слова:** лантан, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП), концентрирование, сорбция, гексадецилсиликагель, сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид Ф2М, активный уголь.

Редкоземельные элементы (РЗЭ) широко используют в разных областях промышленности: электронике, производстве катализаторов, постоянных магнитов и люминофоров [1]. По некоторым данным РЗЭ могут способствовать росту растений и увеличению массы тела сельскохозяйственных животных, чем обусловлено их применение в качестве микроэлементов в составе удобрений и добавок к кормам [2]. Все это вызывает антропогенное загрязнение окружающей среды редкоземельными элементами, следовательно, возникает необходимость изучения его возможной опасности для человека и других живых организмов [3]. Для этого необходимо иметь возможность определять малые количества РЗЭ в объектах окружающей среды. Кроме того, определение естественного содержания РЗЭ в природных объектах (прежде всего в водах) необходимо в разных геохимических исследованиях [4].

По причине низкого содержания РЗЭ в природных водах ( $10^{-8}$ – $10^{-6}$  мг/л) и высокого содержания матричных компонентов определение этих элементов даже с применением современных инструментальных методов часто затруднено [5]. РЗЭ в природных водах часто определяют с помощью методов разделения и концентрирования, таких как соосаждение, ионный обмен, жидкостно-жидкостная экстракция, электролиз и т.д. [6]. Однако они имеют недостатки, связанные с длительностью и сложностью проведения процедур пробоподготовки, большой вероятностью загрязнения концентрата и потери аналитов, исполь-

зованием больших объемов органических растворителей и громоздкой посуды, а также значительными материальными затратами.

Сорбционное концентрирование может служить альтернативой указанным методам, так как обеспечивает высокие коэффициенты концентрирования, количественное извлечение, быстрое разделение компонентов образца, а также является наиболее подходящим для применения в проточных системах анализа [7].

РЗЭ концентрировали на комплексообразующих сорбентах [8], ионообменниках [9] и неполярных сорбентах [10]. В последнем случае ионы РЗЭ из растворов извлекали в виде гидрофобных комплексов с органическими реагентами. Во многих работах условия сорбционного концентрирования элементов выбирали эмпирически [1, 2] или по аналогии с методиками экстракционного концентрирования тех же элементов. Как правило, не определяли коэффициенты распределения реагента и аналита на стадии концентрирования, степень извлечения аналита на стадиях сорбции и десорбции, не сопоставляли несколько сорбентов или десорбирующих растворов. Это существенно затрудняет выбор эффективных сорбционных систем для концентрирования РЗЭ.

Элементы можно концентрировать в виде гидрофобных комплексов несколькими способами [1, 10]. Можно получать комплексы предварительно (в статических условиях или в потоке) и затем извлекать их на сорбенте. Можно модифицировать поверх-

ность сорбента реагентом, а затем извлекать ионы элементов на полученном сорбенте. Второй вариант особенно привлекателен в том случае, когда модифицированный сорбент устойчив в течение нескольких циклов сорбции и десорбции.

Цель настоящей работы – изучение и сопоставление эффективности нескольких модифицированных комплексообразующим реагентом малополярных сорбентов. В качестве органического реагента для образования гидрофобных комплексов РЗЭ выбран 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП) –  $\beta$ -дикетон, ранее применявшийся для экстракционного концентрирования РЗЭ и других элементов [11]. В качестве сорбентов использовали гексадецилсиликагель, сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид Ф2М и активный уголь (такие сорбенты обычно применяют для концентрирования гидрофобных органических веществ, а также элементов в виде гидрофобных комплексов) [10].

### Экспериментальная часть

#### Растворы и реагенты

Использовали 65%-й раствор  $\text{HNO}_3$ , 25%-й раствор  $\text{NH}_3$ , 96%-ю  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , 38%-ю  $\text{HCl}$ , 95%-й этанол («ч.д.а.», «ИРЕА 2000», Россия). Ацетатно-аммонийный буферный раствор (2 М, pH 4) готовили из ацетата аммония и уксусной кислоты. Для получения комплексов РЗЭ использовали 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он («ч.», «Реахим», Россия), исходный  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор которого готовили растворением точной навески в небольшом количестве водного  $\text{NH}_3$ , разбавлением дистиллированной водой и доведением pH до 4 раствором  $\text{HNO}_3$ . Исходный раствор лантана (1 мг/мл) готовили растворением точной навески  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  («ч.д.а.») в 0,1 М  $\text{HNO}_3$ . Рабочие растворы получали разбавлением исходных дистиллированной водой и ацетатно-аммонийным буферным раствором. Использовали следующие сорбенты (табл. 1): силикагель С16 ( $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ), сверх-

сшитый полистирол (ССПС) («БиоХимМак СТ», Россия), поливинилиденфторид Ф2М (ПВФ Ф2М) («Кирово-Чепецкий химический комбинат», Россия), активный уголь (БАУ-2) («НПП Сила», Россия). Для фотометрического определения лантана использовали раствор арсеназо III (0,01%-й) («ч.д.а.», «Реахим», Россия). Раствор получали растворением сухого вещества в 0,3 М  $\text{HCl}$ .

#### Оборудование

Для сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос «БПИ-Н» («НПО Химавтоматика», Россия). Сорбенты помещали в колонки из оргстекла (2×10 мм), заполненные сухим сорбентом. Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра «СФ-103» («Аквилон», Россия). Для измерения pH использовали pH-метр «Эксперт-pH» («Эконикс ЭКСПЕРТ», Россия).

#### Методика концентрирования

Навеску сорбента (0,010–0,015 г) помещали в колонку и кондиционировали сорбент последовательным пропусканием 10 мл этанола и 10 мл дистиллированной воды. Растворы на всех стадиях пропускали со скоростью 0,5 мл/мин. Для закрепления реагента на поверхности сорбента через колонку пропускали  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор ФМБП (pH 4). На следующей стадии через колонку пропускали раствор лантана ( $c(\text{La}) = 1$  мкг/мл, pH 4). Лантан десорбировали 2 М азотной кислотой. К аликвоте ( $V = 1$  мл) концентрата добавляли 0,01%-й раствор арсеназо III ( $V = 0,1$  мл), довели pH до 2 с помощью 2 М ацетатно-аммонийного буферного раствора, лантан определяли спектрофотометрически при 650 нм.

#### Результаты и их обсуждение

##### Сорбция ФМБП на неполярных сорбентах

Согласно [12, 13], реагент хорошо удерживается на носителе, находясь в молекулярной форме (pH

Т а б л и ц а 1

Характеристики сорбентов

Сорбент	$S_{\text{уд}}$ , м <sup>2</sup> /г	Размер частиц, мкм	Пористость
ССПС	800–000	75–125	Диаметр пор 10–1000 Å
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	250	100–200	Диаметр пор 60 Å
ПВФ Ф2М	8,4	15–30	Непористый
БАУ-2	650	100–180	Общий объем пор 0,43 см <sup>3</sup> /г

2–4 для водного раствора ФМБП). Коэффициенты распределения реагентов рассчитывали из динамических выходных кривых (ДВК), для получения которых после кондиционирования сорбента через колонку пропускали раствор реагента. На выходе из колонки собирали аликвоты раствора и определяли концентрацию реагента фотометрически по светопоглощению при 310 нм. Строили зависимости концентрации реагента на выходе из колонки от объема пропущенного раствора реагента (рис. 1).

Для каждой  $i$ -й аликвоты рассчитывали количество реагента, сорбированного в ходе эксперимента

$$v_{i(\text{сорб})} = (c_{\text{исх}} - c_i) \times V_{\text{порц}}$$

Динамическую емкость рассчитывали по формуле

$$Q = \sum v_{i(\text{сорб})} / m_{\text{сорб}}$$

Аналогично рассчитывали эффективный коэффициент распределения:  $K_d = V_r / m_{\text{сорб}}$ , где  $V_r$  – объем пропущенного раствора, соответствующий  $c_i = 0,5 \times c_{\text{исх}}$ . Полученные величины представлены в табл. 2.

На основании полученных данных в дальнейших экспериментах сорбенты модифицировали пропусканьем раствора ФМБП до установления динамического равновесия с сорбентом; требуемые для этого объемы раствора представлены в табл. 2.

Довольно низкая динамическая емкость сорбента ПВФ Ф2М связана, по-видимому, с низкой удельной поверхностью (табл. 1). Поверхность сорбента БАУ-2 больше, чем, например, у  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ , однако динамическая емкость БАУ-2 ниже, что может быть

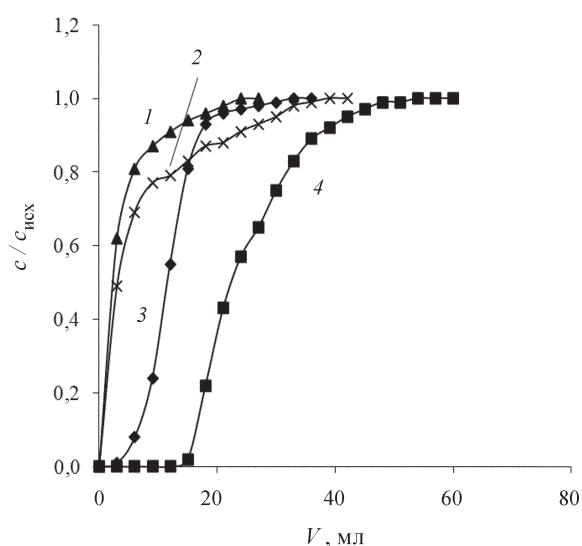


Рис. 1. Динамические выходные кривые ФМБП: 1 – ПВФ Ф 2 М; 2 – БАУ-2; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ; 4 – ССПС

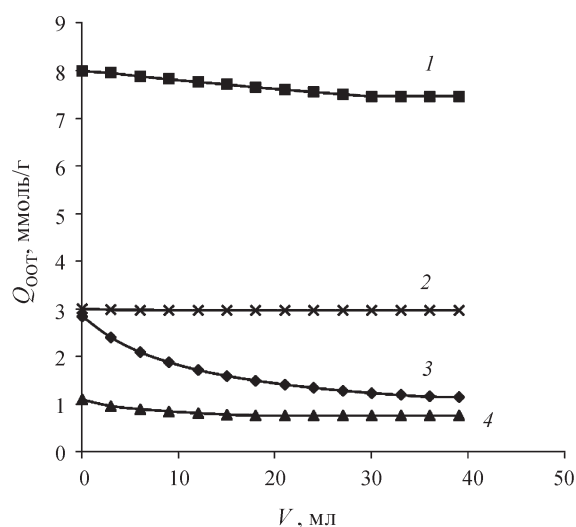


Рис. 2. Зависимость остаточной динамической емкости модифицированных сорбентов от объема пропущенного ацетатно-аммонийного буферного раствора pH 4: 1 – ССПС; 2 – БАУ – 2; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ; 4 – ПВФ Ф2М

связано с высокой гидрофильностью поверхности активного угля.

Возможность применения модифицированного сорбента для концентрирования определяется, помимо прочего, его устойчивостью при сорбции и десорбции. В связи с этим исследовали вымывание реагента с поверхности модифицированных сорбентов. На первом этапе получали модифицированный сорбент – через колонку, заполненную неполярным сорбентом, пропускали  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор реагента при pH 4 до установления динамического равновесия с сорбентом (концентрация ФМБП в растворе на выходе из колонки равна его концентрации на входе). Затем пропускали через колонку 0,1 М ацетатно-аммонийный буферный раствор (pH 4) или 2 М  $\text{HNO}_3$ , или этанол. Раствор на выходе из колонки собирали порциями по 3 мл. Концентрацию ФМБП в каждой порции определяли фотометрически по светопоглощению при 310 нм. Для каждой порции рассчитывали количество реагента, оставшегося в колонке; строили «кривую вымывания» – зависимость динамической емкости сорбента от объема пропущенного раствора. Кривые, полученные при пропусканьи ацетатно-аммонийного буферного раствора и этанола представлены на рис. 2 и 3 соответственно. Величины остаточной емкости сорбентов после пропускания 30 мл раствора приведены в табл. 3.

При пропусканьи ацетатно-аммонийного буферного раствора наблюдается незначительное вымывание ФМБП с поверхности ССПС и снижение

Т а б л и ц а 2

Динамические емкости, объемы ФМБП, необходимые для модифицирования, коэффициенты распределения реагента и лантана на неполярных сорбентах

Сорбент	$Q$ , ммоль/г	$K_d$ (ФМБП), мл/г	$K_d$ (La), мл/г	$V_{\text{мод}}$ (ФМБП), мл
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	3,5	770	933	30
ССПС	8	2000	2000	45
ПВФ Ф2М	1,1	430	857	10
БАУ-2	3	234	355	15

Т а б л и ц а 3

Остаточная динамическая емкость модифицированных сорбентов после проведения промывки ( $V = 30$  мл)

Сорбент	Емкость после модифицирования, ммоль/г	Остаточная емкость, ммоль/г		
		промывание буферным раствором	промывание 2 М HNO <sub>3</sub>	промывание этанолом
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	3,50	1,20	2,50	0,13
ССПС	8,00	7,50	8,00	0,20
ПВФ Ф2М	1,10	1,00	1,10	0,03
БАУ-2	3,00	3,00	2,90	0,03

динамической емкости этого сорбента всего на 6% от исходной. Сильнее всего ФМБП вымывается с поверхности SiO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub> – остаточная динамическая емкость составила только 35% от исходной, что сви-

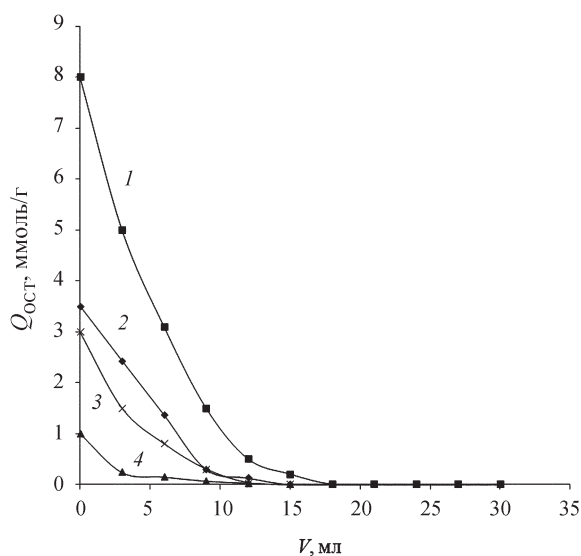


Рис. 3. Зависимость остаточной динамической емкости модифицированных сорбентов от объема пропущенного этанола: 1 – ССПС; 2 – SiO<sub>2</sub>-C<sub>16</sub>; 3 – БАУ-2; 4 – ПВФ Ф2М

детельствует о невозможности использования этого модифицированного сорбента для извлечения лантана из больших объемов раствора. Снижение динамической емкости сорбентов на основе БАУ-2 и ПВФ незначительно даже при пропуске 40–50 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора.

Пропускание 2М HNO<sub>3</sub> практически не приводит к вымыванию ФМБП независимо от вида используемого модифицированного сорбента, что позволяет проводить модифицирование однократно при использовании кислоты в качестве десорбирующего раствора.

Известно, что ФМБП плохо растворим в воде и хорошо – в этаноле [13]. Этанол вымывает реагент полностью с поверхности всех сорбентов при пропуске не более 15 мл, что говорит о необходимости повторения стадии модифицирования сорбентов при циклическом использовании соответствующих сорбционных систем, если в качестве десорбирующего раствора будет использован этанол.

#### Сорбция лантана на модифицированных сорбентах

Для извлечения РЗЭ из больших объемов раствора предпочтительны сорбционные системы, в которых достигаются высокие коэффициенты распределения

элементов. Расчет коэффициентов распределения проводили по ДВК, полученным при извлечении лантана. Для построения ДВК пропускали через колонку с сорбентом  $5 \cdot 10^{-3}$  М раствор ФМБП ( $V = V_{\text{мод}}$  (ФМБП), pH 4), а затем раствор лантана ( $c = 1$  мкг/мл,  $V = 30-60$  мл, pH 4), который собирали порциями по 3 мл. Содержание лантана определяли по градуировочной зависимости после проведения фотометрической реакции с арсеназо III. ДВК представлены на рис. 4, коэффициенты распределения (табл. 2) рассчитаны по формуле

$$K_d = V_r / m_{\text{сорб}}$$

где  $V_r$  – объем пропущенного раствора, соответствующий  $c_i = 0,5 \times c_{\text{исх}}$ .

Коэффициенты распределения лантана убывают в ряду модифицированных сорбентов



что согласуется с аналогичным рядом для коэффициентов распределения ФМБП на этих же сорбентах. Чтобы сопоставить эффективность сорбционных систем для концентрирования РЗЭ, необходимо получить данные об извлечении лантана немодифицированными сорбентами. Полученные величины степени извлечения представлены в табл. 4.

На поверхности  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$  и ПВФ Ф2М в отсутствие ФМБП лантан практически не сорбируется (степень извлечения 4–6%). При использовании немодифицированного ССПС степень извлечения составляет 32%, что позволяет сделать вывод о наличии у этого сорбента слабых ионообменных или комплексообразующих свойств. Тот же сорбент, модифицированный ФМБП, количественно извлекает лантан. Модифицирование БАУ-2 раствором ФМБП

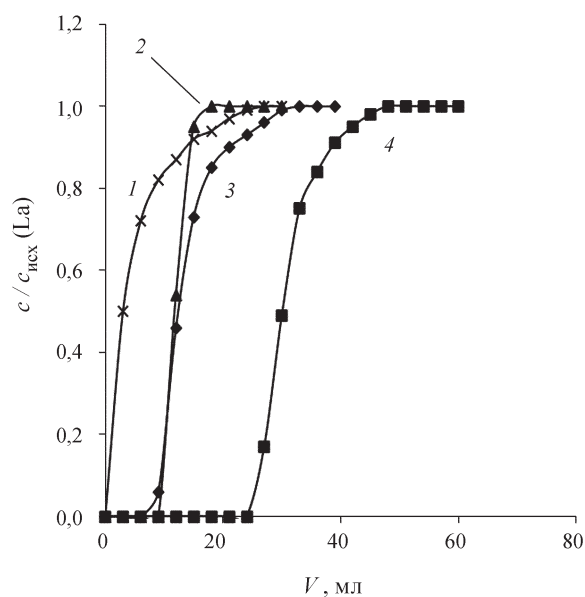


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции лантана: 1 – БАУ-2; 2 – ПВФ Ф 2 М; 3 –  $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ; 4 – ССПС

приводит к повышению степени извлечения лантана с 38 до 55%.

#### Десорбция лантана с поверхности модифицированных неполярных сорбентов

Для десорбции элементов, извлеченных в виде гидрофобных комплексов, можно использовать либо сильные минеральные кислоты, либо полярные органические растворители (метанол, этанол, ацетонитрил, метилизобутилкетон). Первый вариант предпочтительнее при проведении последующего определения элементов методами ИСП-МС и ИСП-ОЭС, а второй – при определении с помощью пламенной и электротермической ААС. Так как для

Таблица 4

Степень извлечения лантана модифицированными и немодифицированными сорбентами ( $V_{\text{La}} = 5$  мл)

Сорбент	$c_{\text{исх}}$ , мкг/мл	Степень извлечения, %	
		немодифицированный сорбент	модифицированный сорбент
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	0,87	4	100
ССПС	0,90	32	100
ПВФ Ф2М	1,00	6	30
БАУ-2	0,98	38	55



Т а б л и ц а 5

Степень десорбции лантана при использовании 2 М HNO<sub>3</sub> или этанола

Сорбент	c <sub>исх</sub> , мкг/мл	Степень сорбции, %	Степень десорбции, %	
			десорбция 2 М HNO <sub>3</sub>	десорбция этанолом
SiO <sub>2</sub> -C <sub>16</sub>	0,54	100	100	–
	1,66	100	–	99
ССПС	0,90	100	100	100
ПВФ Ф2М	1,00	25	93	96
БАУ-2	0,98	55	83	45

определения РЗЭ возможно использование разных спектроскопических методов, мы исследовали возможность десорбции лантана 2 М HNO<sub>3</sub> и этанолом.

Процедуру концентрирования проводили аналогично описанной в разделе «методика концентрирования». Содержание лантана в концентрате определяли по градуировочной зависимости после проведения фотометрической реакции с арсеназо III. При десорбции этанолом аликвоту концентрата (1 мл) разбавляли в 2 раза этанолом, добавляли 0,08 мл 0,01%-го раствора арсеназо III, доводили значение pH до 2 добавлением 1 М HCl и измеряли оптическую плотность при 650 нм. Рассчитывали степень десорбции лантана по формуле

$$R_{\text{дес}} = m_{\text{дес}}/m_{\text{сорб}} \times 100\%,$$

где  $m_{\text{сорб}}$  – масса лантана, извлеченная на стадии сорбции,  $m_{\text{дес}}$  – масса лантана, найденная в концентрате после десорбции.

Для выбора оптимального объема десорбирующего раствора через колонку, содержащую лантан, пропускали 2 М HNO<sub>3</sub> или этанол. Концентрат собирали порциями по 1 мл и определяли лантан в каждой аликвоте. Установлено, что при пропуске более 5 мл десорбирующего раствора степень десорбции лантана не увеличивается. Поэтому в дальнейших экспериментах лантан десорбировали 5 мл соответствующего раствора (табл. 5).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Salonia J.R., Gasquez J.A., Martinez L.D., Serutti S., Kaplan M., Olsina R.A. // Instrumentation Science & Technology. 2006. **34**. P. 305.
2. Li Y., Yang J., Jiang Y. // Journal of Agricultural and Food Chemistry. 2012. **60**. P. 3033.
3. Shariati S., Yamini Y., Faraji M., Saleh A. // Microchim Acta. 2009. **165**. P. 65.
4. Hirata S., Kajiya T., Aihara M., Honda K., Shikino O. // Talanta. 2002. **58**. P. 1185.

Степень десорбции лантана при использовании 2 М HNO<sub>3</sub> или этанола количественна для всех исследованных сорбционных систем, за исключением БАУ-2.

Таким образом, изучено концентрирование лантана на модифицированных ФМБП малополярных сорбентах: гексадецилсиликагеле, сверхшитом полистироле, фторопласте и активном угле.

Показано, что возможны количественная сорбция и десорбция лантана из водных растворов на модифицированных гексадецилсиликагеле и сверхшитом полистироле. Степень извлечения лантана при использовании модифицированного фторопласта составила около 25%, что связано, вероятно, с малой удельной поверхностью сорбента. Модифицированный углеродный сорбент извлекает лантан на 55%, однако количественно десорбировать лантан с этого сорбента не удалось с помощью как 2 М HNO<sub>3</sub>, так и этанола, что указывает на смешанный механизм извлечения лантана на этом сорбенте. Наибольшие коэффициенты распределения реагента и лантана достигнуты при использовании сверхшитого полистирола.

При десорбции лантана 2 М HNO<sub>3</sub> не наблюдалось существенного вымывания закрепленного реагента с поверхности сорбента, и, следовательно, модифицированный сорбент можно использовать для проведения нескольких последовательных экспериментов без дополнительного модифицирования.

5. *Cai B., Hu B., Xiong H., Liao Z., Mao L., Jiang Z.* // *Talanta*. 2001. **55**. P. 85.
6. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Концентрирование микроэлементов. М., 1982.
7. *Цизин Г.И., Золотов Ю.А.* // *Журн. аналит. химии*. 2002. **57**. С. 678.
8. *Karadas̈ S., Kara D., Fisher A.* // *Analytica Chimica Acta*. 2011. **689**. P. 184.
9. *Jia Q., Kong X., Zhou W., Bi L.* // *Microchemical Journal*. 2008. **89**. P. 82.
10. *Bahramifar N., Yamini Y.* // *Analytica Chimica Acta*. 2005. **540**. P. 325.
11. *Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М.* Экстракция металлов ацилпиразолонами. М., 1977.
12. *Пешкова В.М., Мельчакова Н.В.* β-Дикетоны. М., 1986.
13. *Бургер К.* Органические реагенты в неорганическом анализе. М., 1975.

Поступила в редакцию 12.03.13

## SOLID-PHASE EXTRACTION OF LANTHANUM ON MODIFIED LOW-POLARITY SORBENTS

A.A. Tereshchenkova, M.A. Statkus, T.I. Tikhomirova, G.I. Tsyisin

*(Division of Analytical Chemistry)*

**Preconcentration of lanthanum on various low-polarity sorbents (hexadecylsilica, hyper cross-linked polystyrene, polyvinylidene difluoride, activated carbon) dynamically coated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one (PMBP) was studied. Reagent and lanthanum distribution coefficients were evaluated under dynamic conditions. Reagent elution was studied. Recovery of lanthanum with coated and uncoated sorbents was studied. Efficiency of desorption with nitric acid solutions or ethanol was studied.**

**Keywords:** lanthanum, 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one, PMBP, preconcentration, sorption, hexadecylsilica, hyper cross-linked polystyrene, polyvinylidene difluoride, activated carbon.

**Сведения об авторах:** *Терещенко Анна Александровна* – аспирант химического факультета МГУ (anna\_8907@mail.ru); *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); *Цизин Григорий Ильич* – глав. науч сотр. химического факультета МГУ, докт. хим. наук, профессор (tsisin@analyt.chem.msu.ru).