УДК541.183

**ТЕСТ-ИНДИКАТОРНАЯ СИСТЕМА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАРГАНЦА(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ**

*В.В.Жаркова, Л.А.Бобкова*

Национальный исследовательский Томский государственный университет,

г. Томск, Россия

**Аннотация.** Исследована избирательность сорбции ионов марганца(II) карбоксильными катионитами макросетчатой КБ-2Э-16 и гелевой Токем-250 структуры в равновесных и динамических условиях. Коэффициенты распределения Mn2+ составляют для катионитов КБ-2Э-16 ~ (3,4 – 1,7)∙103 ~ (2,02 – 0,61)∙103, Токем-250~ (2,02 – 0,61)∙103. Показано, что в динамических условиях при сорбции марганца(II) катионитом КБ-2Э-16 формируется более узкий хроматографический фронт ионов по сравнению с Токем-250. Вероятно, пористая макросетчатая структура способствует высокой скорости диффузии ионов в объем сорбента. Предложена и реализована экспрессная методика определения ионов марганца(II) в растворе с использованием тест-индикаторной трубки, заполненной катионитом КБ-2Э-16, и реагента формальдоксима.

**Ключевые слова:** Катионит, сорбция, тест-системы, ионы марганца(II).

**Введение.** Особенностью вод Западно-Сибирского артезианского бассейна является повышенное содержание железа и марганца, что обусловлено действием природных факторов [1]. Предельно допустимая концентрация ионов марганца(II) в питьевой воде составляет 0,1 мг/л. Превышение содержания ионов существенно ухудшает вкус воды и оказывает негативное влияние на организм человека. Проблема контроля содержания марганца(II) в большом числе источников питьевой воды остается весьма актуальной.

В аналитической практике для определения ионов Mn2+ используются фотометрические методы, основанные на переведении их в перманганат-ионы или в окрашенные комплексные соединения с органическими реагентами [2]. Одним из наиболее дешевых и чувствительных реагентов является формальдоксим, позволяющий определить марганец(II) в водном растворе на уровне 0,07 мкг/мл [3]. Однако фотометрические методы слишком трудоемки и неприменимы в полевых условиях.

Перспективными средствами для контроля качества воды являются простые и недорогие тест-системы и методики, не требующие существенной пробоподготовки, позволяющие провести анализ самим потребителем во внелабораторных условиях (on-site). В работе [4] представлена методика экспрессного определения ионов меди(II) и кобальта(II) в природных водах с помощью тест-индикаторной трубки, заполненной карбоксильным катионитом марки КБ-2Э. Ионы *d*-металлов способны к комплексообразованию с карбоксильными группами катионита, что обеспечивает избирательность сорбции [5]. Методика основана на получении окрашенных зон ионов при пропускании через трубку определенного объема раствора. Зерна карбоксильного катионита, слегка желтоватые или белые в исходной форме, окрашиваются после сорбции меди(II) ‑ в голубой и кобальта(II) ‑ в розовый цвет. Можно ожидать, что ионы марганца(II), обладающие сродством к кислородсодержащим лигандам, также способны избирательно поглощаться карбоксильными катионитами. Однако в растворе эти ионы практически бесцветны, поэтому при их сорбции катионит не окрашивается. Для получения визуально наблюдаемого и измеряемого аналитического эффекта необходим дополнительный реагент, раствором которого должен обрабатываться катионит после сорбции Mn2+. Для определения марганца(II) в водных растворах авторами [6] предложен индикаторный состав на основе анионита АН-31 с дополнительным реагентом ПАР ( 4-(2-пиридилазо)-резорцин), хотя более дешевым и доступным реагентом, не уступающим ПАР по чувствительности реакции, является формальдоксим.

Цель данной работы – исследование избирательности сорбции ионов марганца(II) карбоксильными катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250 в равновесных и динамических условиях и разработка методики экспрессного сорбционно-цветометрического определения ионов с помощью индикаторной трубки, заполненной катионитом. Катиониты синтезированы Кемеровским ООО ПО «Токем» на основе полиакриловой кислоты и сшивающих агентов дивинилового эфира диэтиленгликоля – КБ-2Э-16 и дивинилбензола ‑ Токем-250. Природа сшивающего агента обусловливает отличия в структуре полимерной матрицы катионитов (КБ-2Э-16 – макросетчатая, Токем-250 ‑ гелевая), и, как следствие, в избирательности сорбции и четкости границ хроматографических зон ионов в слое сорбента. Для достижения поставленной цели необходимы количественные характеристики избирательности сорбции ионов марганца(II) из растворов в статических и динамических условиях, позволяющие выбрать катионит для заполнения индикаторной трубки и разработать методику визуального экспресс-определения Mn2+.

**Методы исследования.** Определение полной обменной емкости (ПОЕ), сорбционной емкости по ионам Mn2+ (СЕ) и влагосодержания катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16 проводили по стандартным методикам.

Сорбцию Mn2+ в статических условиях изучали на Na-форме катионитов КБ-2Э-16 и Токем-250 из растворов нитратов с рН~ 4,5 в интервале концентраций ионов (1 ÷ 6)·10–3 моль/л. Ионную силу растворов поддерживали постоянной добавлением NaNO3*.* Концентрацию Mn2+ в равновесных растворах определяли спектрофотометрически с реагентом формальдоксимом [3] на спектрофотометре «LEKISS2107UV».

Динамику сорбции исследовали методом построения выходных кривых ионов Mn2+ на Na-форме катионитов КБ-2Э-16 и Токем-250. Скорость фильтрования раствора поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса «ZALIMP». Сорбцию проводили из растворов хлоридов Mn2+ с начальной концентрацией 2∙10–2 моль/л, ионной силой 0,1 (NaCl), рН ~ 4,5. Содержание Mn2+ в порциях фильтрата определяли комплексонометрически. Выходные кривые представляли в координатах С/Со=*f*(Vф), где Vф – объем раствора, прошедшего через колонку, С/Со – отношение концентраций ионов в порции фильтрата и исходном растворе. Объемную ширину хроматографического фронта (∆V0,15-0,85) измеряли между точками С/Со=0,15 и С/Со=0,85. По объему раствора, прошедшего до насыщения слоя ионита (Vнас) в условиях эксперимента, рассчитывали полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ), а по объему до «проскока» (Vпр) – динамическую обменную емкость (ДОЕ ‑ емкость до «проскока» или рабочую емкость). Степень использования слоя ионита до проскока (η) в конкретных условиях определяли как отношение ДОЕ/ПДОЕ [7].

**Результаты и их обсуждение.** Полная обменная емкость ионитов КБ-2Э-16 и Токем-250 в условиях насыщения практически одинакова (табл. 1).

Таблица 1 – Значения полной обменной (ПОЕ), сорбционной емкости (СЕ), влагосодержания катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Катионит | ПОЕ,  моль-экв/г | СЕ (Mn2+), моль-экв/г | Влагосодержание  (Na-форма), % |
| Токем-250 | 9,4 ± 0,4 | 6,16 ± 0,07 | 54,0 ± 0,5 |
| КБ-2Э-16 | 9,1 ± 0,5 | 6,71 ± 0,07 | 61,61 ± 0,15 |

Сорбционная емкость по марганцу(II) составляет порядка 60-70% от ПОЕ, вероятно, не все функциональные группы катионитов участвуют в ионном обмене. Значения СЕ и влагосодержания ионита КБ-2Э-16 немного больше (на ~10%), чем Токем-250. Повышенная избирательность по отношению к Mn2+ и набухаемость КБ-2Э16, возможно, связаны с его макросетчатой структурой, обеспечивающей большую пористость ионита и доступность функциональных групп для обмена.

Избирательность поглощения ионов Mn2+ катионитами Токем-250 и КБ-2Э-16 в области низких концентраций изучали по характеру изотерм сорбции.

Рисунок 1 – Изотермы сорбции ионов Mn2+  катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250

Кривые изотерм ионитов (рис. 1) имеют выпуклый вид. Начальные участки характеризуются крутым подъемом и практически совпадают для обоих катионитов. Это связано с одинаковой природой функциональных групп ионитов и, соответственно, близкой избирательностью поглощения Mn2+. С увеличением концентрации марганца(II) в растворе наблюдается уменьшение угла наклона линейных участков кривых после точек перегиба, что свидетельствует о снижении избирательности сорбции. Катионит КБ-2Э-16 в сравнении с Токем-250 проявляет более высокую избирательность к ионам Mn2+. Значения коэффициентов распределения ионов, рассчитанные по начальным участкам изотерм, составляют ~ (3,4 – 1,7)∙103 для сорбента макросетчатой структуры и практически вдвое ниже ~ (2,02 – 0,61)∙103 для катионита гелевого типа.

В работе определяли динамические характеристики сорбентов, необходимые для выбора наполнителя тест-индикаторной трубки, в котором формируются более четкие хроматографические зоны ионов. Это обеспечивает более точную оценку концентрации.

Выходные кривые сорбции марганца(II) натриевой формой катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16 представлены на рис. 2.

Рисунок 2 – Выходные кривые сорбции марганца(II) на катионитах КБ-2Э-16 и Токем-250 (hслоя =3,6 – 3,8 см)

Ход кривой ионита Токем-250 по сравнению с КБ-2Э-16 соответствует более размытому переднему и, особенно, заднему фронту сорбции, что связано с различиями в структуре полимерных матриц ионитов. Макросетчатый катионит КБ-2Э-16 имеет более крупные поры, чем катионит гелевого типа Токем-250, за счет длинноцепного сшивающего агента. Вероятно, это обеспечивает повышение скорости диффузии ионов, что приводит к уменьшению ширины хроматографического фронта Mn2+ и возрастанию степени использования слоя (табл. 2).

Таблица 2 − Динамические характеристики процесса сорбции ионов Mn2+ катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Катионит | ∆V0,15-0,85, мл | Vпр., мл | Vнас., мл | ДОЕ | ПДОЕ | η |
| ммоль-экв/г | |
| КБ-2Э-16 | 17 | 20 | 80 | 4 | 5,6 | 0,71 |
| Токем-250 | 32 | 20 | 90 | 3,6 | 6,7 | 0,53 |

Высокая избирательность поглощения марганца(II), формирование четких хроматографических зон позволили использовать катионит КБ-2Э-16 в качестве наполнителя тест-индикаторной трубки. Стеклянную колонку диаметром 0,5 см заполняли Na-формой катионита на длину 4 см. Через слой сорбента пропускали определенный объем раствора со скоростью 1 мл∕мин. Для получения окрашенной зоны ионов марганца(II) катионит обрабатывали небольшим объемом раствора реагента формальдоксима (2-3 капли), образующего с Mn2+ комплекс коричневого цвета. Длина окрашенной зоны является аналитическим сигналом. Установлено, что зависимость длины зоны от концентрации ионов Mn2+ в растворе линейна в диапазоне концентраций 0,03 – 1 мг/л. Предел обнаружения (ПрО) ионов рассчитан как отношение величины аналитического сигнала для минимально определяемой концентрации к тангенсу угла наклона градировочной прямой и составляет 0,06 мг/л. Проверка правильности определения Mn2+  проведена методом «введено – найдено» (табл. 3) и оценкой значимости систематической погрешности по t-критерию.

Таблица 3 – Результаты проверки правильности определения ионов Mn2+ с помощ

(hслоя = 3,6 см; I = 0,1; рН ~ 4,5)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Объект анализа | Введено, мг/л | Найдено, мг/л | Относительное стандартное отклонение Sr= Sх/Сср |
| Модельный раствор | 0,275 | 0,319 ± 0,030 | 0,09 |
| Водопроводная вода | 0,319 ± 0,030 | 0,09 |

Согласно данным таблицы 3 различия введенных и найденных содержаний ионов находятся в пределах погрешности опыта.

**Выводы**

1. Избирательность сорбции ионов Mn2+ карбоксильным катионитом КБ-2Э-16 макросетчатой структуры выше, чем катионитом Токем-250 гелевой структуры. Значения коэффициентов распределения ионов соответственно составляют ~ (3,4 – 1,7)∙103 и ~ (2,02 – 0,61)∙103.

2. В динамических условиях при сорбции марганца(II) катионитом КБ-2Э-16 образуется более узкий хроматографический фронт ионов по сравнению с Токем-250. Вероятно, пористая макросетчатая структура способствует высокой скорости диффузии ионов в объем сорбента.

3. Разработана тест-индикаторная трубка для определения марганца(II) в растворе на основе макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э-16 с использованием реагента формальдоксима.

**Литература**

1. Рихванов Л.П., Язиков Е.Г., Сухих Ю.И. и др. Эколого-геохимические особенности природных сред Томского района и заболеваемость населения. Томск, 2006. ‑216 с.

2. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. / З. Марченко, М. Бальцежак. М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2009. – 711 с.

3. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 218 с.

4. Жаркова В.В., Бобкова Л.А., Козик В.В. Выбор карбоксильного катионита для динамического концентрирования и определения ионов кобальта(II) и меди(II) в растворах. – Материалы международ. конф. «Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных технологий». Кемерово, 2015. – С. 143-145.

5. Бобкова Л.А., Козик В.В., Петрова В.В., Односторонцева Т.В. Избирательность сорбции ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов. // Журнал прикладной химии. – 2012.‑ Т. 85., вып. 7. – С. 1084-1085.

6. Пат. 2262102 Российская Федерация, G01N31/22. Индикаторный состав для определения марганца(II) в водных растворах / О.Н. Кононова, Н.В. Федорова, А.Н. Лукьянов, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров (РФ); заявитель и патентообладатель Красноярский государственный университет. – опубл. 10.10.2005.

7. Ионообменные методы очистки веществ: Учебное пособие. / Под. ред. Г.А. Чикина, О.Н. Мягкого. –Воронеж: Изд-во ВГУ, 1984. – 372 с.