

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПИГМЕНТОВ И ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК С ТЕРМОХРОМНЫМИ СВОЙСТВАМИ

лаке, наносимые на предварительно подготовленную металлическую подложку. Циклически повторяющиеся процессы нагревания и охлаждения несколько снижают пропускающую способность покрытий из-за терморазложения и окисления компонентов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Спектральные и термические свойства исследованных пигментов благоприятны для получения на их основе синтетических тонкопленочных лакокрасочных материалов и пигментированных полимерных композиций.

Поглощение в спектральном диапазоне 200-1000 нм в тонких пленках лакокрасочных материалов не отличается от спектральных характеристик индивидуальных пигментов и обусловлено неорганическими хромофорами. Увеличение концентрации пигментов в системах, прогрев пленок или добавление избыточного количества наполнителей приводят к изменению окраски пленок и смещению максимумов полос поглощения в спектрах.

В условиях изотермического нагрева изучены процессы термического разрушения

материалов в атмосфере воздуха. Процессы дегидратации и деаммонизации в аммиачных комплексах начинаются выше 140 °С и протекают ступенчато, тиоцианатные комплексы разрушаются выше 180 °С.

Экспериментально подобраны композиции лакокрасочных материалов и условия формирования пленок. Наибольшее влияние на качество термочувствительных материалов оказывают степень измельчения пигментов и модифицирующих добавок, последовательность смешения компонентов и степень гомогенизации растворов.

Получены полимерные композиционные материалы на основе полиэтилена, полиметилметакрилата и полистирола, содержащие термохромные пигменты в качестве наполнителей в количестве от 1 до 5 % масс. Определены некоторые теплофизические свойства. Эксплуатационные характеристики композитов существенно не отличаются от ненаполненных полимеров, теплостойкость литевых изделий увеличивается до 4 %, линейная усадка снижается до 12 %.

СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Л.А. Бобкова, Т.В. Односторонцева, В.В. Козик

Изучена избирательность макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э различной сшитости к ионам марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II). Для повышения селективности и чувствительности определения ионов в природной воде цветометрическим методом предложено их концентрирование на Na-форме катионита КБ-2Э-7 и проведение аналитических реакций на поверхности твердой фазы сорбента. Разработанная схема анализа позволяет контролировать содержание ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на уровне ПДК и ниже.

ВВЕДЕНИЕ

Тенденция к уменьшению предельно допустимых концентраций (ПДК) загрязняющих веществ, в том числе и ионов тяжелых металлов, в объектах окружающей среды диктует необходимость совершенствования методов аналитического контроля и снижения пределов обнаружения загрязнителей [1]. В ряде случаев проблема недостаточной чувствительности и селективности прямых методов решается путем предварительного концентрирования примесей и отделения их от мешающих компонентов. В последние годы

интенсивно используются гибридные методы, в которых стадия определения сочетается со стадией предварительного сорбционного концентрирования.

Эффективными сорбентами являются макросетчатые карбоксильные катиониты КБ-2Э, синтезированные на основе полиметилметакрилата и длинноцепного сшивающего агента - дивинилового эфира диэтиленгликоля. Их аналитическая ценность определяется высокими значениями обменной емкости при рН выше 3, избирательностью к ионам d -металлов, хорошими кинетическими свойст-

вами. Названные катиониты были успешно использованы для выделения и концентрирования ионов РЗЭ при анализе сталей [2], ионов тяжелых металлов из природных вод [3]. В данных методиках ионообменный концентрат анализировался атомно-эмиссионным методом.

Цель настоящей работы – оценить чувствительность сорбционно-цветометрических и тестовых методов определения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} в природных водах с применением макросетчатых карбоксильных катионитов КБ-2Э.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реагенты. Исходные растворы с концентрацией 0,015 М (~ 1 мг/л) готовили из нитратов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} растворением рассчитанных навесок солей в дистиллированной воде с последующим установлением точной концентрации растворов комплексонометрическим титрованием [4]. Растворы меньшей концентрации готовили последовательным разбавлением исходных в день использования.

В качестве фоновых электролитов применяли нитраты и хлориды Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и сульфаты Na^+ и Mg^{2+} .

Необходимое значение pH в растворах создавали с помощью HNO_3 или NaOH . и контролировали pH-метром pH-673.

Растворы аналитических реагентов: виолуровой кислоты, нитрозо-R-соли, диметилглиоксима, формальдоксима готовили растворением навесок веществ в соответствующих растворителях.

Сорбент. Концентрирование ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Mn^{2+} проводили на макросетчатом карбоксильном катионите КБ-2Э-7 в Na-форме с диаметром зерен в сухом виде $0,025 \pm 0,05$ см. Подготовку ионита к работе проводили по стандартным методикам [5].

Сорбционное концентрирование и получение окрашенных форм концентратов. Перед проведением сорбции в анализируемом растворе устанавливали pH 4,5. Раствор помещали в полиэтиленовый стаканчик с крышкой и вносили в него навеску сорбента КБ-2Э-7 в Na-форме. Содержимое стаканчика перемешивали на механическом вибраторе в течение 30-40 мин. Затем раствор сливали, остатки маточного раствора удаляли отсасыванием пипеткой. Концентрат засыпали тонким слоем (~ 3 мм) в круглые формы диаметром 10 мм.

После сорбции Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} зерна катионита КБ-2Э-7 окрашиваются. Наиболее

заметное изменение цвета (из желтовато-белого в голубой) наблюдается при поглощении Cu^{2+} . При сорбции Co^{2+} и Ni^{2+} в той же концентрации, что и Cu^{2+} , окрашивание зерен ионита значительно слабее. При поглощении Mn^{2+} сорбент не окрашивается. Цветометрические характеристики ионообменного концентрата использовались нами в качестве аналитического сигнала.

Для повышения селективности и чувствительности определения исследуемых ионов в твердой фазе сорбента КБ-2Э-7 проводили реакции образования окрашенных комплексов, применяемые в спектрофотометрии [6 - 8]. В качестве реагента для Ni^{2+} был выбран диметилглиоксим, для Co^{2+} - нитрозо-R-соль, для Cu^{2+} - виолуровая кислота, для Mn^{2+} - формальдоксим. На каждую навеску концентрата с помощью микродозатора наносили раствор реагента. Поскольку комплекс Ni^{2+} с диметилглиоксимом (малинового цвета) образуется в аммиачной среде, то перед нанесением реагента ионообменный концентрат смачивали раствором аммиака. Для получения окрашенного комплекса Co^{2+} на навеску ионита помещали поочередно растворы ацетата натрия и нитрозо-R-соли. Ионит приобретал оранжевый цвет. При нанесении на навеску концентрата раствора виолуровой кислоты происходило образование комплекса Cu^{2+} желтого цвета. Окрашенный в желто-коричневый цвет комплекс Mn^{2+} получали путем поочередного нанесения на навеску концентрата растворов формальдоксима и NaOH . После нанесения реагентов ионообменные концентраты выдерживали определенное время, остатки растворов удаляли и проводили цветометрирование окрашенных образцов.

Цветометрирование концентрата. Формы с ионитом сканировали в цветовом режиме RGB. За величину аналитического сигнала принимали степень светлоты окрашенного образца ионита. В качестве образца сравнения использовали навеску неокрашенного катионита в Na-форме. Для получения усредненного значения светлоты на отсканированном изображении в редакторе *Adobe Photoshop 7.0*. выделяли овальную область, проводили цветоотделение изображения и считывали среднее значение светлоты на каждом из трех каналов R, G, B. Для дальнейшего определения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} выбирали наиболее чувствительный канал. Результаты измерения показали, что для комплекса Co^{2+} с нитрозо-R-солью наиболее чувствительным является синий канал, для Ni^{2+} с диметилглиоксимом – зеленый, для Cu^{2+} без

СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

реагента – красный, а с виолуровой кислотой – синий, для Mn^{2+} с формальдоксимом - синий.

Количественную оценку содержания ионов проводили по заранее построенным градуировочным графикам.

Построение градуировочных графиков. Готовили серию стандартных растворов с содержанием определяемых ионов в диапазонах концентраций (в мг/л): Cu^{2+} - $(1,6 \div 16) \cdot 10^{-3}$, Co^{2+} и Ni^{2+} - $(1,2 \div 6) \cdot 10^{-4}$, Mn^{2+} - $(1,4 \div 19) \cdot 10^{-2}$. Из каждого стандартного раствора проводили сорбцию ионов. Все дальнейшие операции с концентратом аналогичны тем, которые описаны выше для анализа растворов.

Стандартные цветовые шкалы цветометрировали и по результатам измерений строили градуировочные зависимости для каждого иона в координатах: «светлота одного пикселя цветного изображения – концентрация определяемого компонента». Полученные зависимости аппроксимировали уравнениями, найденными с помощью программы «Origin».

Тест-определение. Приготовленные стандартные цветовые шкалы использовали для визуальной оценки содержания ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} в анализируемых пробах. Для определения одного иона из стандартной шкалы выбирали 5 образцов ионообменных концентратов с возрастающей интенсивностью окраски. Выбранный шаг в изменении концентрации иона металла образцах шкалы (т.е. отношение концентраций в последующем и предыдущем образцах) составлял $\sim 2,5$. Стандартную шкалу с помощью фотопечати переносили на бумагу. Интенсивность окраски концентрата из анализируемого раствора сравнивали со шкалой.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Избирательность поглощения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э оценивали по изотермам сорбции.

Изотермы сорбции Cu^{2+} из растворов нитратов в интервале $(0,5-2,5) \cdot 10^{-3}$ моль/л катионитами КБ-2Э с содержанием сшивающего агента 3, 7 и 10%. представлены на рисунке 1

Как для ионов Cu^{2+} , так и для Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} изотермы сорбции имеют выпуклый характер. Это указывает на высокое сродство катионитов КБ-2Э к исследуемым ионам.

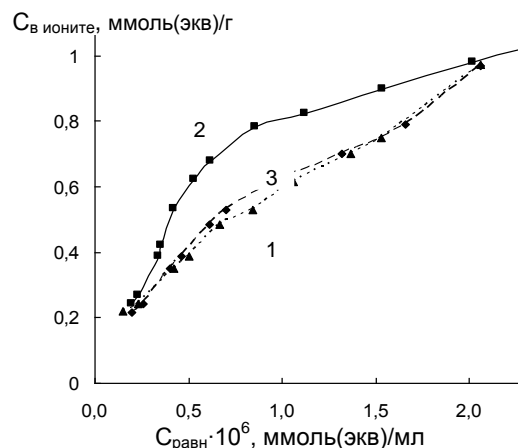


Рисунок 1. Изотермы сорбции Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-3 (1), КБ-2Э-7 (2), КБ-2Э-10 (3): pH 4,5. ионная сила 0,1 -фон $NaNO_3$

По данным эксперимента остаточные концентрации ионов в равновесных растворах уменьшаются последовательно в ряду Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , что говорит о повышении избирательности сорбции данных ионов. Максимальные значения коэффициентов распределения в исследованных условиях составляют для Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} $\sim 10^3 \div 10^4$, а для Cu^{2+} – 10^6 . Таким образом, наибольшая избирательность поглощения характерна для ионов Cu^{2+} . Избирательность сорбции ионов Co^{2+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} можно считать также достаточно высокой.

Среди исследованных катионитов различной сшитости катионит КБ-2Э-7 отличается повышенной избирательностью к изучаемым ионам. Кривые изотерм на этом ионите являются наиболее выпуклыми. Катионит КБ-2Э-7 был выбран для дальнейшего изучения.

Исследовалось влияние фоновых ионов (Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-}) на полноту выделения (R, %) Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Соотношение концентраций фоновых ионов в исходных растворах соответствовало катионному составу природных вод средней минерализации: Ca^{2+} – 0,05, Mg^{2+} – 0,05, Na^+ – 0,10 моль/л. Сорбцию микрокомпонентов проводили из растворов нитратов, сульфатов и хлоридов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Полученные данные представлены в таблице 1.

Анализ результатов свидетельствует, что анионный состав растворов не оказывает значимого влияния на полноту сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Данный факт можно считать косвенным подтверждением избирательности катионита к исследуемым ионам.

Таблица 1
Влияние природы анионов на степень извлечения (R , %) Co^{2+} , Cu^{2+} и Ni^{2+} ($C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) катионитом КБ-2Э-7

Фон	$\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$			$\text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-$			$\text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$		
	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
R , %	82±1	84±1	83±1	82±1	81±2	80±1	85±2	78±1	82±1

Зависимость степени выделения Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на ионите КБ-2Э-7 от катионного состава фонового раствора (таблица 2) показана на рисунке 2. Фоновый раствор в каждом опыте моделировал природную воду с различными показателями общей жесткости. Во всех опытах погрешность не превышала 7%.

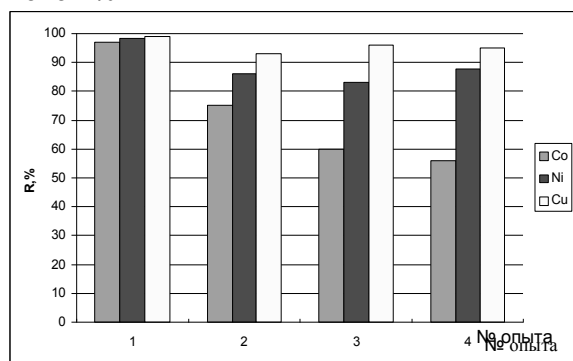


Рисунок 2. Влияние катионного состава фонового раствора на полноту сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} ($C_0 = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) катионитом КБ-2Э-7

Таблица 2
Состав фоновых растворов

Содержание в исх. растворах, моль(экв)/л	№ опыта			
	1	2	3	4
Na^+	0,1	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$2,6 \cdot 10^{-3}$	-
Ca^{2+}	-	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
Mg^{2+}	-	$2,4 \cdot 10^{-4}$	$4,8 \cdot 10^{-4}$	

Видно, что Ca^{2+} и Mg^{2+} оказывают незначительное влияние на сорбцию ионов меди(II), поскольку к ним катионит проявляет наибольшее сродство. Во всех опытах значения R близки к 100%.

В тех же условиях степень выделения Ni^{2+} находится в интервале 80-90%, а Co^{2+} - не превышает 75%. В целом при увеличении концентрации Ca^{2+} и Mg^{2+} в растворе степень сорбции Co^{2+} снижается с 75 до 55%.

Для выбора оптимальных условий концентрирования ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} ис-

следовалась зависимость степени извлечения от времени сорбции (рисунок 3).

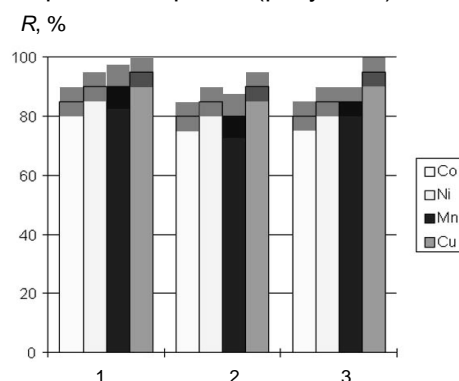


Рисунок 3. Зависимость полноты выделения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} из 0,1М раствора NaNO_3 от времени сорбции: 1 – 30 мин., 2 – 45 мин., 3 – 60 мин

Как следует из рисунка 3, в течение 30 мин. ионы Cu^{2+} извлекаются практически количественно. Степень выделения остальных ионов составляет ~80%.

Оценка воспроизводимости сорбции ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} проведена на фоне природной воды с общей жесткостью 3,8 ммоль(экв)/л, время сорбции – 30 мин. (таблица 3).

Установлено, что процент сорбции трех ионов - Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} - воспроизводим. Уменьшение R для Co^{2+} можно объяснить более сильным влиянием конкурирующих ионов Ca^{2+} .

Таблица 3
Сорбция ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} из природной воды ($n=6$, $P=0,95$)

Ион	Введено, моль/л	Найдено, моль/л	R , %	S_r
Co^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(0,62 \pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	62	0,056
Ni^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(0,83 \pm 0,14) \cdot 10^{-4}$	83	0,066
Mn^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$(0,83 \pm 0,13) \cdot 10^{-4}$	83	0,060
Cu^{2+}	$1,0 \cdot 10^{-3}$	$(0,96 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	96	0,064

Воспроизводимость процента сорбции Ni^{2+} , Mn^{2+} (83%) позволяет в дальнейшем исправить результат определения с учетом систематической погрешности, обусловленной неполным извлечением. Более сложная ситуация возникает с определением кобальта(II), степень извлечения которого зависит от жесткости воды. При расчете содержания Co^{2+} в анализируемой воде этот факт учитывался.

СОРБЦИОННО-ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МАРГАНЦА(II), КОБАЛЬТА(II), НИКЕЛЯ(II) И МЕДИ(II) В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Тест-определение ионов с визуальной оценкой содержания обеспечивает экспрессность анализа. Сравнение тестового и сорбционно-цветометрического методов проведено на примере определения содержания ионов марганца(II) (таблица 4). Удовлетворительное совпадение результатов двух методов наблюдается в области средних значений стандартной шкалы.

Таблица 4

Сравнение сорбционно-цветометрического и визуального определения Mn^{2+} в модельных растворах ($n=6$, $P=0,95$)

Введено, моль/л	Найдено, моль/л			
	Сорбционно-цветометрический метод		Визуальный метод	
	$x \pm \Delta x$	S_r	$x \pm \Delta x$	S_r
$2,5 \cdot 10^{-4}$	2,1	0,20	2,9	0,20
$5,0 \cdot 10^{-4}$	5,6	0,22	8,1	0,48

Таблица 5

Сравнение пределов определения ионов Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} в природной воде различными методами.

Ион	ПДК в воде водоемов, мг/л [6]	Предел определения (ПО), мг/л		
		Сорбционно-цветомет. метод ($S_r=0,30$)	Литературные данные	
			ПО	Метод
Co^{2+}	0,1	0,001	0,01 [9]	Индикатор. бумага (хим. иммобилизованным формазаном)
Mn^{2+}	0,1	0,001	0,003 [9]	Индикаторн. система VISOCOLOR
Ni^{2+}	0,1	0,0001	0,1 [9]	Таблетки пенополиуретана, (с диметилгликосимом)
Cu^{2+}	1	0,002	0,001 [10]	Реактивная индикатор. бумага

Возможности сорбционно-цветометрического метода определения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} в природных водах с применением макросетчатых карбоксильных катионитов КБ-2Э и других методов (по литературным данным), отражены в таблице 5. Предлагаемая методика обеспечивает определение Ni^{2+} на уровне 0,001 ПДК, а Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} - 0,01÷0,02 ПДК, что не уступает, а в ряде случаев превышает чувствительность методик с

применением реактивных бумаг и пенополиуретана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, применение макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э для концентрирования ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в сочетании с проведением аналитических реакций на поверхности твердой фазы сорбента и цветометрической оценкой интенсивности окраски ионообменного концентрата позволяет достичь чувствительности определения ионов (ПО) от 0,002 ПДК - по Cu^{2+} - до 0,0001 ПДК - по Ni^{2+} .

Предложенная методика анализа исключает стадию десорбции, повышает чувствительность и экспрессность анализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере - 2009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лукашевич О.Д. Совершенствование хозяйственно-питьевого водопользования для повышения уровня его экологической безопасности. – Томск: ТГСАУ, 2006. -350 с.
2. Чащина О.В., Бобкова Л.А., Отмахова З.И. // Изв. СО АН СССР. Серия химическая. – 1990, вып. 6. – С. 45 – 49.
3. Дягилева Е.В., Бобкова Л.А., Отмахова З.И. // Тезисы докладов VI Всесоюз. конф. «Применение ионообменных материалов в промышленности и аналитической химии». – Воронеж, 1986. - С. 116.
4. Гудымович Е.Н., Киселева М.А., Скворцова Л.Н. Комплексонометрическое титрование. – Томск, 2000 – 58 с.
5. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. – М.: Химия, 1976. – 208 с.
6. Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. – М.: «Медицина» - 1990 – 400 с.
7. Коротченко Н. М., Скорик Н. А. // Журн. неорганич. химии. 2002. Т. 47. № 5. - С. 790 - 795.
8. Лаврухина А.К., Юкина Л.В. Аналитическая химия марганца. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
9. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Гребенюк Н.Н., Островская В.М. // Журн. аналитич. химии. – 2009, т. 64, №2. – С. 216-220.
10. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. – М.: Едиториал, УРСС, 2002. – 304 с.