

На правах рукописи

**КАЗАКОВА ТАТЬЯНА АЛЕКСЕЕВНА**

**СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ  
БОРНОЙ КИСЛОТЫ В ВОДАХ**

02.00.02 – Аналитическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2013

Работа выполнена на кафедре общей и аналитической химии биолого-химического факультета Московского государственного областного университета

**Научный руководитель:**

заслуженный деятель науки, доктор химических наук, профессор  
**Дедков Юрий Маркович,**  
профессор кафедры общей и аналитической химии Московского государственного областного университета

**Официальные  
оппоненты:**

доктор химических наук, профессор,  
**Иванов Вадим Михайлович,**  
профессор кафедры аналитической химии Московского государственного университета

доктор химических наук, профессор,  
**Роева Наталья Николаевна,**  
заведующая кафедрой неорганической, аналитической, физической и коллоидной химии Московского государственного университета пищевых производств

**Ведущая организация:**

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Защита состоится «12» декабря 2013 г. в 11<sup>30</sup> на заседании диссертационного совета Д 212.204.07 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047, Москва, Миусская пл., д.9) в конференц-зале (комната 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Автореферат диссертации разослан «\_\_» ноября 2013 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета Д 212.204.07  
кандидат химических наук

К.И. Шаталов

## Введение

*Актуальность темы.* Потребность в боре для народного хозяйства России в последние годы непрерывно возрастает. Бор и его соединения используются во многих отраслях промышленности и сельского хозяйства: в электронике, металлургии, медицине, бытовой химии, атомной энергетике, авиационной промышленности, в качестве удобрения и др. Широкое использование бора ведёт, с одной стороны, к его накоплению в окружающей среде и организмах, с другой - к недостатку его, например в почвах. Недостаточное содержание бора в почве приводит к потере урожайности, при избытке же его в окружающей среде возникает потенциальная угроза для людей и животных (ПДК бора в питьевой воде в странах ЕС 0,1 мг/л, в России - 0,5 мг/л, в пресных водоемах рыбохозяйственного значения - 0,017 мг/л; опасными считаются пищевые продукты, содержащие более 0,5 мг В/кг. Следовательно, требуется строгий контроль содержания данного элемента в водах и почвах.

Для определения бора в водах различной истории и целевого назначения на уровне ПДК необходимы достаточно чувствительные методики. Во многих случаях желательную чувствительность можно достичь, используя инструментальные методы анализа, например, метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-АЭС). Однако это требует дорогостоящего оборудования, наличия высококвалифицированного персонала, дорогих расходных материалов. Применение таких методов оправдано только в случае многоэлементного анализа.

Среди органических реагентов, используемых для спектрофотометрического определения бора, наиболее часто применяют азо- и азометиновые соединения на основе АШ-кислоты. К ним относятся, в частности, бериллон III, азометин АШ и АШ-резорцин. Как реагенты на бор эти соединения используются достаточно давно. Но для развития цветных реакций при 25°C необходимо не менее 12 часов. К тому же, чувствительность традиционных спектрофотометрических методик определения  $H_3BO_3$  далеко не всегда достаточна. Поэтому актуальными являются поиски путей лабилизации  $H_3BO_3$  с целью достижения необходимой экспрессности анализа, а также повышения чувствительности определения  $H_3BO_3$ .

В настоящей работе экспрессность реакций мы пытались повысить, активируя (лабилируя)  $H_3BO_3$  в её цветных реакциях с реагентами группы бериллона III, повышение чувствительности определения - используя предварительное сорбционное концентрирование, экстракционно-фотометрические варианты определения и новые методы получения и регистрации аналитических сигналов (в данном случае – термолинзовая спектроскопия (ТЛС) и твердотельной спектрофотометрии с применением полиметакрилата (ПММ).

*Целью работы* была разработка, метрологическое обоснование и реализация при решении эколого-аналитических задач комплекса методик определения бора в воде с помощью реагентов группы бериллона III, основанного на лабилизации  $H_3BO_3$ .

Для реализации этой цели решали следующие теоретические и экспериментальные задачи:

- изучение путей лабилизации  $H_3BO_3$  в аналитических системах;
- изучение цветных реакций лабилизированной  $H_3BO_3$  с азо- и азометиновыми соединениями;
- оценка перспектив сорбционного концентрирования  $H_3BO_3$  в её аналитической химии;
- исследование перспективности определения  $H_3BO_3$  с помощью новых для бора методов получения аналитического сигнала (ТЛС, спектрофотометрия с использованием полиметакрилатной матрицы ПММ), а также использование экстракционно-фотометрического метода;
- разработка и реализация способов снижения предела обнаружения при определении  $H_3BO_3$  в водах.

*Научная новизна работы*

- исследовано взаимодействие  $H_3BO_3$  с полиолами в разбавленных ( $\leq 10^{-4}$  М) растворах;
- изучена лабилизация  $H_3BO_3$  в её цветных реакциях с азометином АШ и бериллоном Ш с помощью перевода в борполиольные комплексы или воздействием МВИ;
- исследована возможность сорбционного концентрирования  $H_3BO_3$  и её борполиольных комплексов на углеродном наноматериале «Таунит» (УНМ), активированном угле «Карболен» (АУ), волокнистом наполненном сорбенте АВ-17 (АВ-17), самих по себе и модифицированных глицерином, сорбитом или миндальной кислотой;
- показана перспективность использования для определения малых количеств  $H_3BO_3$  методов ТЛС и ПММ.

*Практическая значимость работы.* Предложены, метрологически обоснованы и реализованы простые и экспрессные методики определения средних и малых количеств  $H_3BO_3$  с применением бериллона Ш: спектрофотометрическая при условии активации с помощью глицерина, экстракционно-спектрофотометрическая, твердотельная спектрофотометрическая с помощью ПММ, термолинзовая спектроскопическая.

Перечисленные методики позволяют определять бор на уровне 0,05-0,5 мг/л (ТЛС), 0,004 - 0,8 мг/л (экстракционно-спектрофотометрическая методика), 0,008 - 0,8 мг/л (модифицированная спектрофотометрическая методика с применением глицерина), 0,01 - 0,05 мг/мл (метод ПММ).

*На защиту выносятся:*

1. Результаты разработки способа лабилизации  $H_3BO_3$  в цветных реакциях с азометином АШ и бериллоном Ш;
2. Результаты сорбционного концентрирования  $H_3BO_3$  на углеродном наноматериале «Таунит», активированном угле «Карболен», анионите АВ-17 и перечисленных сорбентах, модифицированных глицерином, сорбитом или миндальной кислотой;

3. Результаты разработки методик определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с применением бериллона III методами спектрофотометрии и экстракционной фотометрии, оценка перспективности при определении бора твердотельной спектрофотометрии с помощью ПММ и ТЛС;

4. Результаты применения спектрофотометрической и экстракционно-спектрофотометрической методик в анализе вод.

*Апробация работы.* Основные результаты работы доложены на следующих конференциях: XVIII Международном съезде по общей и прикладной химии (Москва, 2007 г), XIV Международной Чугаевской конференции по координационной химии (Санкт-Петербург, 2009 г), III Международной научной конференции (Астрахань, 2009 г), III Всероссийской конференции с международным участием (Краснодар, 2009 г), Научной региональной конференции с международным участием «Химия – 2010. Нанохимия» (Дубна, 2010 г), Научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения профессора И.В. Пятницкого (Киев, 2010 г), Международной научной конференции по аналитической химии и экологии (Алматы, 2010 г), III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2011 г), 2-ой научной региональной конференции с международным участием (Коломна, 2011г) и 3-ей научной региональной конференции с международным участием (Москва, 2013г), Всероссийская с международным участием конференция «Аналитика России». Москва, 2013 г.

*Личный вклад автора* заключается в составлении обзора литературы по теме диссертации и формулировании на его основе направления работы, изучении взаимодействия  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с полиолами, изучении цветных реакций реагентов группы бериллона III с лабилизированной  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , изучении возможности сорбционного концентрирования  $\text{H}_3\text{BO}_3$  на УНМ и АВ-17, разработке схем спектрофотометрической, экстракционно-фотометрической, твердотельной с применением ПММ, а также ТЛС методик определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , разработке и реализации спектрофотометрической и экстракционно-спектрофотометрической методик определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$ .

*Публикации.* По материалам диссертации опубликованы 15 статей, в том числе 4 в изданиях, рекомендованных ВАК РФ, а также 8 тезисов докладов.

*Структура и объём диссертации.*

Диссертационная работа состоит из введения, 2 глав обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (154 наименования). Работа изложена на 159 страницах машинописного текста, содержит 29 таблиц и 70 рисунков.

*Работа выполнялась в рамках грантов РФФИ № 08-03-00272-а и № 12-03-01152/12.*

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении рассмотрена актуальность исследования, сформулированы его цель и задачи, изложены научная новизна и практическая значимость работы, перечислены положения, выносимые на защиту.

## Обзор литературы

Обзор литературы состоит из двух глав, посвященных биогеохимии и аналитической химии бора. В первой главе описано влияние бора на организмы, в том числе человека. Учитывая биологическую роль бора(III) показано, что необходим постоянный контроль его содержания в объектах окружающей среды.

Во второй главе представлены применяемые в аналитической химии основные методы определения  $H_3BO_3$ . Рассмотрены аналитические формы бора в цветных реакциях. Отмечено, что фото- и спектрофотометрические методики остаются удобными, особенно в случае реагентов группы бериллона III. Однако они зачастую весьма продолжительны и не всегда достаточно чувствительны. Перспективным может быть поиск схем анализа, в том числе новых методов получения аналитического сигнала, при работе с упомянутыми реагентами.

На основе анализа приведённых в научной литературе данных сформулированы возможные пути достижения поставленной в работе цели.

## Экспериментальная часть

В третьей главе описаны используемые в работе реактивы, оборудование и методы исследования.

Использовали органические реагенты азометин АШ (фирма «Баум-Люкс», квалификация ч.д.а.) и бериллон III (синтезированный в работе).

Растворы реагентов ( $\approx 1 \cdot 10^{-3}M$ ) готовили растворением точной навески препарата. Концентрацию реагента в растворе уточняли фотометрически по кривым насыщения борной кислотой.

В работе использовали полиолы: этиленгликоль, 1,2-пропандиол, 1,3-пропандиол, глицерин, сорбит, манит и пентаэритрит квалификации «ч.д.а.» без дополнительной очистки.

Оптическую плотность растворов и оптически прозрачных матриц измеряли на фотокolorиметре КФК-3, спектры растворов регистрировали с помощью сканирующего спектрофотометра UV1240-mini (Shimadzu, Япония) с кварцевыми кюветами ( $l=1$  см).

Облучение растворов комплексных соединений  $H_3BO_3$  действием микроволнового излучения (МВИ) проводили на микроволновой печи MARS 101.

Алкалиметрическое титрование растворов проводили с помощью потенциометрической фиксации точки эквивалентности.

Термооптические исследования проводили на двухлазерном параллельно-лучевом термолинзовом спектрометре.

Исследования твердых образцов при изучении сорбентов выполняли методом рентгеноспектральной фотоэлектронной спектроскопии с привлечением Оже-электронной спектроскопии. Работу проводил на спектрометре МК II VG. Область анализа 100 мкм. Калибровка по  $C1s-284.55$  эВ.

В четвертой главе рассматриваются возможности лабилизации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в ее цветных реакциях с реагентами группы бериллонов.

Прежде всего, исследовали тонкие особенности процесса комплексобразования  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном Ш, азометином АШ, АШ-аминофенолом и АШ-резорцином, характеристики реакций последних двух реагентов были взяты из диссертации Лозинской Е.Ф.

Оказалось, что реакция бора с бериллоном Ш является существенно более чувствительной из исследованных реагентов.

Были исследованы следующие возможные пути лабилизации  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в ее цветных реакциях с бериллоном Ш и азометином АШ (последний взят для сравнения): влияние температуры среды, воздействие МВИ и выполнение реакции в присутствии полиолов.

Найдено, что окраска раствора комплекса  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном Ш при комнатной температуре полностью развивается в течение 12 час., а при  $90^\circ\text{C}$  - за 50 мин. Однако при этих температурах комплекс начинает разрушаться.

Найдено, что комплекс  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с азометином АШ при  $25^\circ\text{C}$  образуется в течение 5 час. Однако в условиях термического воздействия эта реакция недостаточно воспроизводима, поскольку из системы удаляется салициловый альдегид.

Взаимодействие  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном Ш в условиях воздействия МВИ начинается при pH 1 и достигает максимума при pH 2 – 5. В щелочных средах комплексы разрушаются. Реакцию проводили в фосфатных средах при pH 3. При повышении температуры до  $150^\circ\text{C}$  оптическая плотность системы постепенно повышается и при выдерживании в течение 20 мин. при  $150^\circ\text{C}$  развивается полностью. При  $160^\circ\text{C}$  комплекс начинает разрушаться.

Спектры поглощения растворов комплекса бериллона Ш с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  при воздействии МВИ аналогичны спектрам поглощения после полного развития окраски.

Для оценки диапазона определяемых содержаний аналита строили зависимость оптической плотности системы до и после воздействия МВИ от концентрации  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , при минимальной оптической плотности раствора  $\geq 0,10$  и максимальной, при которой ещё соблюдается линейность градуировочной функции. Полученные результаты показаны на рис. 1.

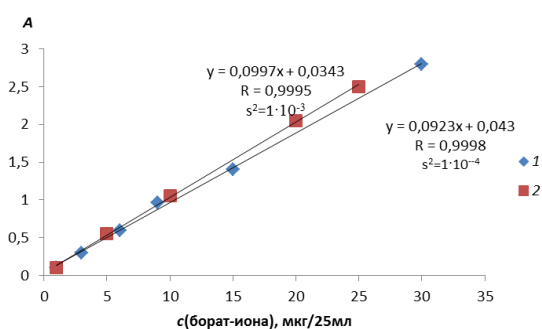


Рис. 1. Градуировочные функция и график для определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с помощью бериллона Ш: 1- при воздействии МВИ, pH 3; 2 – без воздействия МВИ, pH 3,7,  $\lambda=560$  нм.

Из рис. 1. следует, что наклон градуировочных функций практически одинаков, однако в случае воздействия МВИ диапазон определяемых содержаний аналита уже, чем в известной методике.

В случае воздействия МВИ на реакцию азометина АШ с  $H_3BO_3$ , как и при термическом воздействии, её результаты недостаточно воспроизводимы и комплексообразование протекает неполно.

Другая возможность лабилизации  $H_3BO_3$  в аналитических реакциях связана с её способностью образовывать с кислородсодержащими лигандами комплексные кислоты, в которых стереохимия связей атома бора становится тетраэдрической, а сами кислоты отличаются значительно бóльшей силой (становится возможным их алкалиметрическое титрование).

Таблица 1. Характеристики комплексных соединений борополиолов

Полиол	$pK_{\text{ион}}$			n	Соотношение компонентов
	Кулонометрия*	Потенциометрия			
		Графический метод	Расчетный метод*		
Этиленгликоль	9,02 ± 0,02	8,40	8,5±0,3	1	1:1
1,2-Пропандиол	8,6 ± 0,3	8,35	8,41±0,63	1	1:1
1,3-Пропандиол	9,2 ± 0,1	9,17	9,17±0,13	-	1:1
Глицерин	6,67 ± 0,06	6,70	5,7±0,1	1	1:1
Пентаэритрит	7,21 ± 0,80	7,20	7,23±0,36	1	1:1
1,2-Гександиол	8,86 ± 0,28	9,03	9,01±0,05	1	1:1
Сорбит	4,88± 0,12	5,20	5,17±0,34	1	1:1

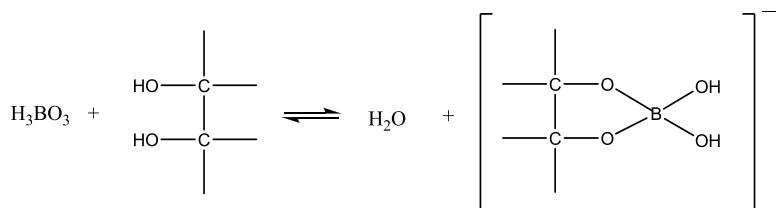
\*Число параллельных измерений 3.

В этой связи изучена возможность повышения реакционной способности  $H_3BO_3$  в фотометрических реакциях с бериллоном III и азометином АШ в присутствии этиленгликоля, глицерина, пентаэритрита, сорбита, 1,2-гександиола и 1,2-пропандиола. Такие исследования, насколько нам известно, проводились впервые. Методами потенциметрического и кулонометрического титрования исследовали кислотные свойства образующихся борополиолов, отношение компонентов в комплексных соединениях, число вытесняемых при образовании борополиольного комплекса протонов. Полученные данные показаны в табл. 2. Сравнение результатов, полученных кулонометрическим и потенциметрическим методами, показывает их хорошее совпадение.

Из данных табл.1. видно, что в ходе взаимодействия  $H_3BO_3$  с полиолами образуется комплексная кислота средней силы с соотношением компонентов 1:1 и в процессе реакции выделяется один протон. Сила образующейся кислоты зависит от природы полиола, возрастая с увеличением атомности последнего.

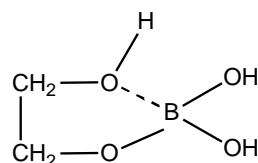


В литературе обсуждались различные варианты протекания реакции образования борполиольных комплексов. В конечном итоге была предложена следующая схема:



образуется комплекс 1:1, в системе на этой стадии не появляются свободные протоны и при дальнейшей ионизации комплекса протон отщепляется от гидроксигруппы, связанной с атомом бора. Но тогда неясно, почему на силу комплексной кислоты влияет органический лиганд, поскольку известно, что атом бора является плохим транслятором электронного влияния. В то же время такое влияние очевидно ( $\text{pK}_{\text{ион}}$  полиольного комплекса на основе сорбита уменьшается от 9,24 для  $\text{H}_3\text{BO}_3$  до 5,2).

Представляется более вероятным иное строение комплекса, при котором один из ионогенных протонов связан с атомом кислорода молекулы полиола. В этом случае строение комплекса  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с этиленгликолем можно представить следующим образом:



То есть, ионогенный протон связан с одним из атомов кислорода гликольной группы. Это объясняет существенную зависимость кислотности комплекса от строения молекулы полиола.

Из рассмотренных борполиольных соединений наибольшей кислотностью обладают комплексы  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с глицерином и сорбитом. Учитывая это, мы изучали влияние на реакцию  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном III и азометином АШ именно этих соединений.

Как обычно, устанавливали оптимальные значения: pH, температуры реакционной смеси, времен развития реакции и оптимального содержания полиолов в растворе.

Выяснено, что реакция  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном III именно в среде 8% глицерина при температуре  $90^\circ\text{C}$  полностью развивается за 20 мин и оптическая плотность раствора остается постоянной не менее 3-х суток.

Реакция  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с азометином АШ в присутствии глицерина полностью развивается за 120 мин. По указанным выше причинам её проводили только при  $25^\circ\text{C}$ .

Спектры поглощения раствора бериллона III и его комплекса с  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в присутствии глицерина показаны на рис. 2 (стр. 8).

Сопоставление спектров поглощения раствора комплекса в отсутствие и в присутствии глицерина показало, что изменений в спектрах не наблюдается.

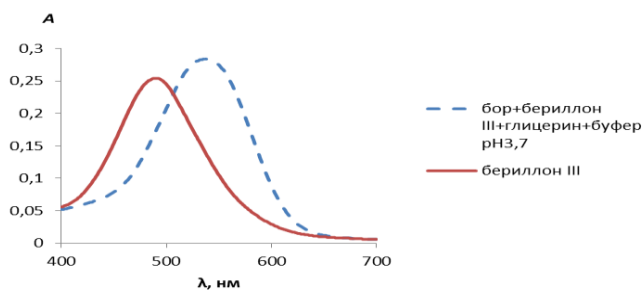


Рис. 2. Спектры поглощения растворов бериллона III и его комплекса с  $H_3BO_3$  в 8%-ном глицерине,  $\tau = 30$  мин,  $t = 90^\circ C$ ,  $l = 1$  см.

Снято относительно воды.

Полученная информация (характер спектров поглощения) позволяет предположить, что влияние полиолов на цветные реакции  $H_3BO_3$  с бериллоном III в присутствии глицерина заключается только в изменении кинетических свойств систем, не сказываясь практически на их термодинамических характеристиках и основным эффектом, приводящим к лабильности  $H_3BO_3$ , является перевод её в тетраэдрическую форму. Мы считаем, что в обоих процессах взаимодействие реагента протекает с участием гидроксигрупп остатка борной кислоты (с самой  $H_3BO_3$  или её остатка в борополиольном комплексе). Реакция с сорбитом к таким улучшениям условий не приводит

В пятой главе для повышения чувствительности и селективности спектрофотометрического определения  $H_3BO_3$  с помощью бериллона III, рассматривается возможность сорбционного концентрирования, наиболее рационального при определении микроколичеств бора.

В качестве сорбента исследовали УНМ «Таунит» и для сравнения - АУ «Карболен», а также волокнистый наполненный сорбент АВ-17. Учитывая эффект активации  $H_3BO_3$  в её цветных реакциях с помощью кислородсодержащих соединений перечисленные выше сорбенты модифицировали глицерином и сорбитом, а также миндальной кислотой.

На первом этапе очищали УНМ «Таунит» от металлов, входящих в состав катализатора (Ni, Mg) и продуктов возможной коррозии оборудования (Fe, Cu, Cr). Для этого оказалось достаточно кипячения УНМ в 6 М азотной кислоте в течение 20 мин.

При кислотной обработке, видимо, вследствие раскрытия фуллереновых «шапочек» и других аналогичных превращений, наблюдается модификация УНМ «Таунит» - образование кислородсодержащих групп, в том числе карбоксильных. Методом рентгеноспектральной фотоэлектронной спектроскопии с привлечением результатов оже-электронной спектроскопии, было выяснено, что воздействие азотной кислоты на УНМ приводит к повышению содержания на его поверхности кислорода и азота, после импрегнирования данных материалов миндальной кислотой и сорбитом содержание последних уменьшается.

Обычными способами определили величины констант сорбции, сорбционной емкости и изменения энтальпии процессов сорбции  $H_3BO_3$  из водных и водно-полиольных сред на УНМ «Таунит», АУ «Карболен» и АВ-17.

Полученные результаты сведены в табл.2. (стр. 9).

Таблица 2. Константы и основные термодинамические характеристики сорбции  $H_3BO_3$  из водных и водно-полиольных растворов.

Сорбент	Температура, К		-ΔН, кДж/моль	Емкость сорбента, мг/г
	298	313		
	Константы сорбции, $n \cdot 10^{-2}$			
УНМ	1,0	1,9	18	2,7
УНМ модифицированный миндальной кислотой	2.2	2.6	5.3	2.2
УНМ модифицированный сорбитом	2.2	2.4	4.3	3.1
УНМ модифицированный глицерином	0.9	2,3	40	1.2
АУ модифицированный сорбитом	0.4	-	-	1.8
АУ модифицированный глицерином	0.4	-	-	1.7
АВ-17	0,3	1,4	181	0,2
АВ-17 в присутствии 8% сорбита	3,3	4,5	188	0,1

Опираясь на полученные результаты, нами была разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика с участием УНМ модифицированным сорбитом. Она позволила сконцентрировать  $H_3BO_3$  почти в 5 раз, однако, не отличается достаточными пределом обнаружения и определения равными соответственно 0,3 и 0,03 мкг/мл, а также временем анализа (7 часов), поэтому необходимы дальнейшие исследование в данном направлении.

Анализ приведённых результатов позволяет сделать следующие выводы.

- во всех случаях сорбции борной кислоты на УНМ и АУ отмечено возрастание константы сорбции при повышении температуры, что говорит о преобладании процесса хемосорбции и подтверждается отрицательными значениями  $\Delta H$ ;

- в случае сорбции  $H_3BO_3$  на УНМ, модифицированном миндальной кислотой, можно предположить, что данный процесс осуществляется за счёт связывания  $H_3BO_3$ ;

- после модифицирования УНМ и АУ борная кислота сорбируется несколько лучше системой УНМ - сорбит. Модифицированный АУ обладает невысокой сорбционной способностью по отношению к  $H_3BO_3$  по сравнению с УНМ;

- разработанная сорбционно-спектрофотометрическая методика с участием УНМ модифицированным сорбитом позволяет сконцентрировать борную кислоту почти в 5 раз,

однако, она не отличается достаточными пределом обнаружения и определения равными соответственно 0,3 и 0,03 мкг/мл, а также временем анализа (7 часов), поэтому необходимо дальнейшее исследование в данном направлении.

- модификация полиолами увеличивает сорбционную емкость УНМ «Таунит» по  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в 2 раза, но результаты можно улучшить подбором модификаторов и условий сорбционного концентрирования, что требует более подробного изучения и планируется в дальнейшем.

В шестой главе описана разработка новой спектрофотометрической методики определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$  в водно-глицериновой среде (Ф-Гл-методика), а также (для повышения чувствительности и селективности) - экстракционно-фотометрического варианта (ЭФ-методика). Избирательность методик характеризовали факторами селективности (ФС) – массовым отношением посторонних ионов, при котором в условиях определения бора изменение оптической плотности раствора, содержащего 10 мкг  $\text{H}_3\text{BO}_3$ /25 мл, изменяется не более, чем на 10% по отношению к контрольному опыту.

Отметим, что ЭФ-методика в  $\approx 2$  раза чувствительнее фотометрической.

Реакция  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном III не является абсолютно избирательной. Для повышения её селективности мы изучали влияние маскирующих агентов, которое характеризовали величинами ФС комплексообразующих веществ. В случае ЭФ-методики глицерин в реакционную смесь не вводили. Влияние маскирующих агентов в случае Ф-Гл-методики и ЭФ-методики оказалось практически одинаковым и привело к повышению избирательности методик.

В качестве маскирующей выбрали смесь 200 мг ЭДТА + 40 мг аскорбиновой кислоты на 25 мл конечного раствора. С применением этой смеси оценили ФС методик относительно наиболее заметно мешающих элементов.

Полученные значения ФС для Ф-Гл - и ЭФ-методики показаны в табл. 3 (стр. 11).

Градуировочные зависимости для Ф-Гл и ЭФ-методик строили обычным методом, изучая зависимость оптической плотности фотометрируемого раствора от содержания бора.

По полученным данным были построены градуировочные графики (рис. 3., стр. 11).

Предел обнаружения составляет 0,008 мкг/мл в фотометрическом варианте и 0,004 мкг/мл в экстракционно-спектрофотометрической методике ( $s_r=0,002-0,07$ ). Предел определения равен 0,08 мкг/мл в случае фотометрической методики, в случае экстракционно-фотометрической методики предел определения составил 0,04 мкг/мл.

Схема методик определения бора в виде  $\text{H}_3\text{BO}_3$  была следующая: 50 мл анализируемой воды помещали во фторопластовый стакан, добавляли 0,02 г  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , смесь выдерживали на водяной бане, предварительно нагретой до 80-90°C, в течение 10 мин, охлаждали до комнатной температуры и выдерживали в течение 30 мин. Затем в полиэтиленовую мерную пробирку вместимостью 50 мл отбирали 10,0 мл подготовленной пробы, до-

бавляли 4 мл 50%-ного водного раствора глицерина, 1 мл 0.2%-ного раствора бериллона III, 2 мл 10%-ного раствора ЭДТА, 1 мл 5%-ного раствора аскорбиновой

Таблица 3. Селективность реакции бериллона III с  $H_3BO_3$  в присутствии маскирующих агентов в случае Ф-Гл-методики и ЭФ-методики.

Ион	ПДК, мг/мл	ФС в случае Ф-Гл - методики	ФС в случае ЭФ-методики
$Al^{3+}$	0,0002	10	500
$Fe^{3+}$	0,5	10	500
$Cu^{2+}$	0,3	50	100
$Cr^{3+}$	0,3	1000	1000
V(V)	1	500	500
$Ti^{4+}$	0,5	115	115

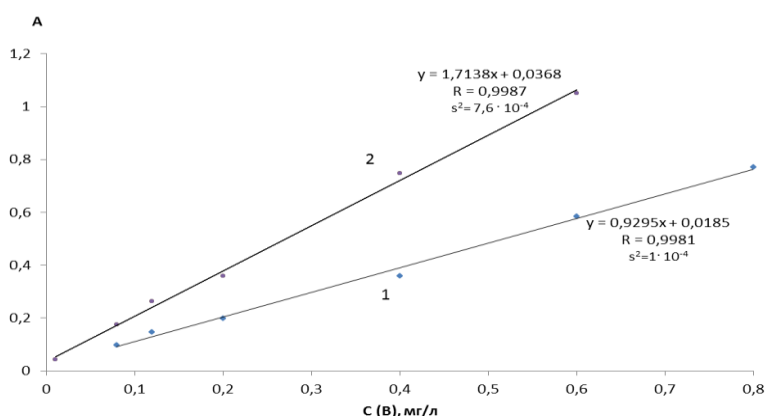


Рис. 3. Градуировочный график для определения  $H_3BO_3$  бериллоном III фотометрическим (1) и экстракционно-фотометрическим (2) методами.

кислоты, 5 мл фосфатного буферного раствора с pH 3.7 и разбавляли до 25 мл дистиллированной водой.

Пробирку с полученным раствором перемешивали, помещали в водяную баню, предварительно нагретую до 80-90°C и выдерживали в течение 20 мин., охлаждали, перемешивали и через 30 мин фотометрировали. В случае ЭФ методики к полученному раствору комплекса после охлаждения до 20°C добавляли 5 мл 1 М хлорида дифенилгуанидиния и экстрагировали в 10 мл изоамилового спирта.

Оптическую плотность раствора или экстракта измеряют при длине волны 560 нм в кювете с толщиной оптического слоя 10 мм относительно раствора холостого опыта, содержащего все компоненты, кроме бора.

С помощью предлагаемых методик были проанализированы поверхностные воды объектов Московской области и минеральные воды. Правильность полученных результатов подтверждены сравнением их с результатами, полученными методом ИСП-АЭС (ГЕОХИ РАН) и методом «введено-найденно» (табл. 4, стр. 12).

В седьмой главе с целью изучения возможности повышения чувствительности оптических методов определения бора бериллоном III были изучены перспективы твердотельной спектрофотометрии с использованием полиметакрилатной матрицы (ПММ). Отметим, что первый из них пригоден для полевых тест-анализов.

Найдено, что реакция  $H_3BO_3$  с бериллоном III развивается непосредственно в теле плёнки. Переведение реакции непосредственно в матрицу ПММ позволяет определять бор в диапазоне 0,01 - 0,05 мкг/мл, предел обнаружения составил 0,009 мкг/мл.

Таблица 4. Результаты фотометрического и экстракционно-фотометрического определения  $H_3BO_3$  в минеральных водах бериллоном III (n=5; P=0,95).

Образец воды, метод определения	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$s_r$	Метод сравнения АЭС-ИСП
«Эссендуки №4», (ЭФ)	0	7,22±0,02	0,01	7,20±0,02
	5,0	12,22±0,02	0,01	
«Эссендуки №17», (Ф)	0	7,20±0,03	0,02	7,23±0,04
	5,0	12,20±0,04	0,01	
«Новотерская целебная», (ЭФ)	0	0,83±0,03	0,03	0,82±0,04
	0,2	1,03±0,04	0,03	
«Липецкий бювет», (Ф)	0	0,055±0,020	0,03	0,055±0,003
	0,2	0,255±0,030	0,05	
«Stelmas», (Ф)	0	0,322±0,003	0,002	0,322±0,003
	0,2	0,522±0,020	0,07	
«Родники России», (Ф)	0	0,078±0,030	0,02	0,078±0,003
	0,2	0,278±0,040	0,05	
Водохранилище р. Уча (ЭФ)	0	0,046±0,01	0,02	0,046±0,002
	0,5	0,546±0,03	0,05	
	1	1,064±0,04	0,06	
р.Уча (ЭФ)	0	0,060±0,01	0,02	0,060±0,003
	0,5	0,560±0,02	0,03	
	1	1,060±0,06	0,05	
р. Скамба (Ф)	0	0,022±0,002	0,002	0,022±0,002
	0,5	0,522±0,03	0,04	
	1	1,022±0,03	0,05	
р. Яуза (Ф)	0	0,047±0,07	0,02	0,047±0,002
	0,5	0,547±0,04	0,05	
	1	1,047±0,05	0,07	

Возможность снижения границ определяемых содержаний бора была изучена с применением термооптической (фототермической) спектроскопии. Данный метод, являясь силовым, отличается существенно меньшими значениями минимально измеряемого аналитического сигнала (показателя преломления раствора  $n$ , на 1-2 порядка по сравнению с фотометрическим методом), что позволяет рассчитывать на соответствующее снижение пределов обнаружения.

В случае ТЛС чувствительность анализа по сравнению со спектрофотометрическим методом, при 515 нм, например, повышена в 20 раз (предел определения бора составил 0,05 мкг/мл, предел обнаружения составил 0,008 мкг/мл).

Таблица 5. Метрологические характеристики Ф-Гл-методики и ТЛС-определения бора по реакции с бериллоном III ( $\lambda = 515$  нм, мощность лазера 55 мВ,  $P = 0,95$ ,  $n=5$ ).

№ п/п	Методика	Градуировочная зависимость	$C_{н}$ , мкг/мл	$c_{в}$ , мкг/мл	$\varepsilon_{\text{эксп}} \cdot 10^4$	$\varepsilon \cdot 10^4$ , [48]
1	Фотометрическая	$A = (0,0135 \pm 0,05) \cdot C + (0,0019 \pm 0,0001)$	1,00	6,00	3,3	3,4
2	Термолинзовая спектроскопия	$\theta = (1,23 \pm 0,03) \cdot C + (0,0007 \pm 0,0001)$	0,05	0,50	не определялся	

### Выводы по работе

1. В результате изучения цветных реакций  $H_3BO_3$  с реагентами указанной группы: определены оптимальные условия их выполнения в случае бериллона III и азометина АШ, найдены спектрофотометрические характеристики (в случае бериллона III –  $pH_{\text{опт}} 3,7 \pm 0,4$ ,  $\varepsilon = 37,1 \cdot 10^3$ ,  $\Delta\lambda = 40$  нм; в случае азометина АШ –  $pH_{\text{опт}} 5,4 \pm 0,2$ ,  $\varepsilon = 10,1 \cdot 10^3$ ,  $\lambda_{\text{макс}} = 415$  нм)

2. На основании исследования методами потенциометрического и кулонометрического титрования кислотных свойств борополиолов, образуемых  $H_3BO_3$  с этиленгликолем, глицерином, пентаэритритом, сорбитом, 1,2-гександиолом и 1,2-пропандиолом, найдено, что суммарное число вытесняющихся протонов, в реакции равно  $\approx 1$ , величины  $pK_{\text{ион}}$  образующихся борополиолов лежат в пределах 5,2 – 8,6 ( $pK_{\text{дисс}} H_3BO_3$  равен 9,2), показано, что отношение компонентов в комплексах равно 1:1 (метод ИМС).

Предложена схема протекания данных реакций.

3. Оценены величины констант и основных термодинамических характеристик сорбции  $H_3BO_3$  из водных и водно-полиольных растворов на наполненном волокнистом сорбенте АВ-17, АУ «Карболен» и УНМ «Таунит», как самих по себе, так и модифицированных сорбитом, глицерином и миндальной кислотой и определены коэффициенты распределения.

Отрицательные значения изменения энтальпии позволяет говорить о самопроизвольном и экзотермическом характере процесса сорбции и преобладании физической сорбции.

Разработана сорбционно-спектрофотометрическая методика с участием УНМ модифицированным сорбитом, которая позволяет сконцентрировать борную кислоту почти в 5 раз, однако, она не отличается достаточными пределом обнаружения и определения равными соответственно 0,3 и 0,03 мкг/мл, а также временем анализа (7 часов), поэтому необходимо дальнейшее исследование в данном направлении.

4. Показано, что фотометрическая методика определения  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с помощью бериллона III в присутствии глицерина с использованием маскирующей смеси ЭДТА - аскорбиновая кислота более избирательна к  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{VO}_4^{3-}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  по сравнению с известными методиками и пригодна для прямого анализа вод питьевого назначения. Время развития реакции сокращается с 12 часов до 20 мин.

В экстракционно-спектрофотометрическом варианте реакция становится практически специфичной.

Предел обнаружения и предел определения составили соответственно 0,008 и 0,08 мкг/мл в случае фотометрической методики, и 0,004 и 0,04 в случае экстракционно-фотометрической. Методики просты в выполнении, не требуют выпаривания пробы, характеризуются хорошей воспроизводимостью:  $s_r=0,002-0,07$ , обеспечивает удовлетворительные результаты, что подтверждается методом «введено-найдено» при анализе реальных объектов.

5. Показано, что в случае термолинзовой спектроскопии предел определения снижается до 0,05 мкг/мл (при 515 нм), предел обнаружения составил 0,008 мкг/мл.

Возможно переведение реакции  $\text{H}_3\text{BO}_3$  с бериллоном III в прозрачную полимерную среду (полиметакрилат).

#### **Список публикаций по теме диссертации:**

1. Казакова Т.А. Взаимодействие борной кислоты с полиолами // Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки». №1. 2012. С. 82-86.
2. Казакова Т.А., Тютюнник О.А., Дедков Ю.М. Спектрофотометрическое определение бора бериллоном III // Аналитика и контроль. №1. Т.17. 2013. С. 242-245.
3. Радугина О.Г., Казакова Т.А. Наполненные сорбенты в экологическом анализе // Вестник Московского государственного областного университета. Серия Естественные науки. – 2006. - №2. Вып. Химия и хим. экология. – С. 78-82.
4. Жирков А.А., Разважная О.В., Казакова Т.А., Петренко Д.Б., Проскурнин М.А., Дедков Ю.М., Зуев Б.К. Определение бора в воде по реакции с бериллоном III методами спектрофотометрии и термолинзовой спектрофотометрии // Ж. аналит. химии. 2011. Т.66. №12. С. 1297-1302.
5. Казакова Т.А., Колодяжная В.А., Дедков Ю.М. Изучение вод района г.Мытищи с помощью концентрирования на наполненных сорбентах. // Экологические системы и приборы. 2005. №9. С. 11-15.



6. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Комплексные соединения борной кислоты с полиолами как аналитические формы бора в цветных реакциях // Материалы III Всероссийской конференции с международным участием. «Исследование взаимодействий в системах». Краснодар. 2009. С. 241-245.
7. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Взаимодействие борной кислоты с полиолами // Сб. материалов XXIV международной Чугаевской конференции по координационной химии. С-Петербург. 2009. С. 287-290.
8. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. О взаимодействии борной кислоты с полиолами // Материалы международной конференции по аналитической химии и экологии. Алматы. 2010. С.123-128.
9. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Нанюглеродный материал «Таунит» как сорбент для В III // Материалы международной конференции по аналитической химии и экологии. Алматы. 2010. С. 200-203.
10. Арабова З.М., Казакова Т.А., Петренко Д.Б., Тютюнник О.А., Дедков Ю.М. Очистка углеродного наноматериала «Таунит» для сорбционного концентрирования ионов металлов. // Материалы 2-ой научной региональной конференции с международным участием «Химия–2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика». Коломна. 2011. С. 63-64.
11. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Исследование взаимодействия бора с бериллоном III в присутствии полиолов // Материалы 2-ой научной региональной конференции с международным участием «Химия–2011. Физическая химия: теория, эксперимент, практика». Коломна. 2011. С. 15-17.
12. Арабова З.М. Казакова Т.А., Тютюнник О.А., Дедков Ю.М. Очистка и некоторые особенности УНТ «Таунит» как сорбентов // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар. 2011. С. 31-35.
13. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Модифицированные углеродные нанотрубки (УНТ) как сорбенты борной кислоты // // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар. 2011. С. 48-50.
14. Арабова З.М., Казакова Т.А., Петренко Д.Б., Тютюнник О.А., Дедков Ю.М. Подготовка углеродного наноматериала «Таунит» для использования в сорбционном концентрировании ионов металлов. В сб. «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». Астрахань. Издат. дом «Астраханский ун-т». 2011 г. С.71-74.
15. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Бор в природе и его биоэкологические свойства // Тез. докл. 3-ей научной конференции с международным участием «Химия – 2013. Физическая химия. Аналитическая химия. Нанохимия. Теория, эксперимент, практика, преподавание». 2013. С. 36-38.

16. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Взаимодействие борной кислоты с полиолами // Тез. докл. III Международной научной конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов». 2009. С. 248.
17. Дедков Ю.М., Арабова З.М., Казакова Т.А., Петренко Д.Б. О перспективах применения углеродных нанотрубок в химическом анализе // Тез. докл. Научной региональной конференции с международным участием «Химия-2010. Нанохимия». Дубна. 2010. С. 14-15.
18. Саранчина Н.В., Суханов А.В., Казакова Т.Л., Гавриленко Н.А., Дедков Ю.М., Проскурнин М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение бора с использованием бериллона III, иммобилизованного в полиметилметакрилатную матрицу // Тез. докл. съезда аналитиков России. 2010. С. 263.
19. Арабова З.М., Казакова Т.А., Петренко Д. Б., Пашенко К.П., Дедков Ю.М. Пути и перспективы использования углеродных нанотрубок в аналитической химии // Тез. докл. съезда аналитиков России. 2010. С. 27-28.
20. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Нанокристаллический материал «Таунит» как сорбент для В III // Материалы международной конференции по аналитической химии и экологии. Алматы. 2010. С. 200-203.
21. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Сорбция борной кислоты на нанокристаллическом материале «Таунит» // Тез. докл. Научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения профессора Игоря Владимировича Пятницкого. Киев. 2010. С. 67.
22. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Исследование взаимодействия борной кислоты с полиолами // Тез. докл. научной конференции посвященной 100-летию со дня рождения профессора Игоря Владимировича Пятницкого. Киев. 2010. С. 60.
23. Казакова Т.А., Дедков Ю.М. Экстракционно-фотометрическое определение бора // Тез. докл. второго съезда аналитиков России. Москва. 2013. С. 403.