

УДК 541.183.5:543.43:546.45

СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ З ВОДНИХ РОЗЧИНІВ

Т.Д. Рева

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, кафедра медичної та загальної хімії

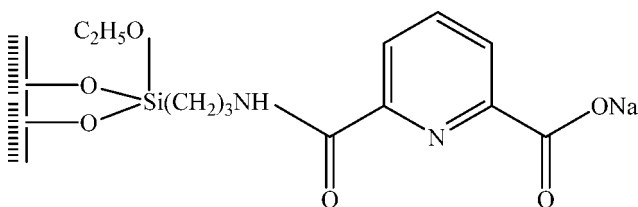
Ключові слова: іони важких металів, іони плумбу, кадмію.

Адсорбенти на основі модифікованих неорганічних матеріалів все ширше використовуються в аналітичній хімії для концентрування і розділення іонів металів [1].

У даному дослідженні запропонована методика сорбційно-фотометричного визначення іонів плумбуму та кадмію, в основі якої лежить попереднє концентрування токсичних іонів з водних розчинів за допомогою хімічно-модифікованого кремнезему.

Експериментальна частина

Як сорбент дослідили високодисперсний кремнезем, модифікований функціональними групами 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти (PyCOONa – CX):



Вибір даного сорбенту обумовлений його селективністю та відносно простим способом отримання. Синтез сорбенту здійснювали за методикою [2].

Концентрація закріплених груп за даними елементного аналізу складала 0,16 мМ/г.

Сорбційні властивості PyCOONa – CX досліджували по відношенню до іонів Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ у статичному та динамічному режимі. 0,1 М розчини солей вказаних металів готували розчиненням нітратів за загальновідомими методиками [3]. Для приготування розчину Fe²⁺ використовували подвійний сульфат амонію та феруму. Для запобігання процесу окислення у розчин додавали солянокислий гідразин у мольному співвідношенні Fe(II) : гідразин = 10:1. Точну концентрацію іонів металів у розчині встановлювали комплексонометрично [4]. Більш розбавлені розчини готували розведенням вихідних.

Залежність сорбції іонів металів від кислотності середовища вивчали у статичному режимі. Для цього до навески PyCOONa – CX (m = 0,1 г) додавали 25 см³ розчину солі металу (C₀ = 1·10⁻⁴М). Необхідне значення рН (інтервал рН 1 – 6) розчинів створювали за допомогою розчину нітратної кислоти і контролювали на приладі “Іономер ЭВ – 74”. Суміш перемішували при кімнатній температурі протягом доби за допомогою механічного струшувача. Тверду фазу відокремлювали від рідкої фільтруван-

ням. Рівноважну молярну концентрацію металу (С_р) у розчині визначали фотометрично [10] на спектрофотометрі Spocol-11. За різницею між початковою та рівноважною молярною концентраціями іонів у водній фазі розраховували ступінь вилучення іонів з розчину R, % та коефіцієнти розподілу D_г, мг/см³.

Ступінь вилучення іонів металів вивчали також у динамічному режимі. Для цього 1,0·10⁻⁴ М розчини солей металів об'ємом 10 см³ із значеннями рН оптимальної сорбції для статичного режиму пропускали через хроматографічну колонку діаметром 5 мм і масою сорбенту 0,5 г за допомогою перистальтичного насоса зі швидкістю 1 см³/хв. Дослідження залежності кількісного вилучення іонів плумбуму або кадмію від кратності проведення процесу “Сорбція - десорбція” сорбцію проводили аналогічно (С_М = 8,0·10⁻³М, рН = 5,5). Для контролю повноти сорбції іонів металу, пропущений через колонку розчин збирали порціями по 2 см³ і визначали у ньому вміст іонів металів фотометрично [5]. Перед кожним повторним проведенням процедури “сорбція-десорбція” колонку промивали 10 см³ 0,1 М розчину нітратної кислоти та 50 см³ дистильованої води. Процедуру “сорбція-десорбція” проводили до зменшення концентрації іонів металів у елюаті до 50% від їх вихідної концентрації.

Як бачимо, сорбційна ємність хроматографічної колонки не змінюється навіть після 10 циклів “сорбція-десорбція” для іонів кадмію. Тоді як у випадку іонів плумбуму після 5 циклу спостерігається різке зниження ємності сорбенту і після 9 циклу сорбційна ємність складає половину від початкової. Це пояснюється більшою спорідненістю хроматографічної фази до іонів плумбуму, ніж до

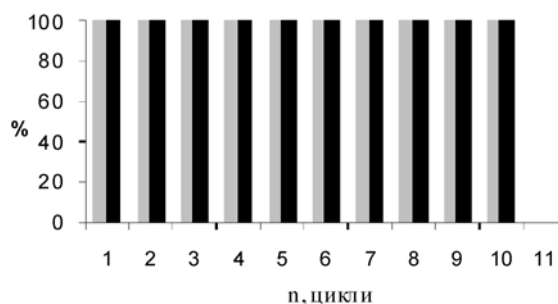


Рис.1а. Залежність ступеню вилучення та ступеню елювання іонів кадмію від кількості циклів “сорбція – десорбція”. Хроматографічна фаза – PyCOONa – CX, маса сорбенту 0,5 г, V розчину 10 мл, рН = 5,5, n = 10.

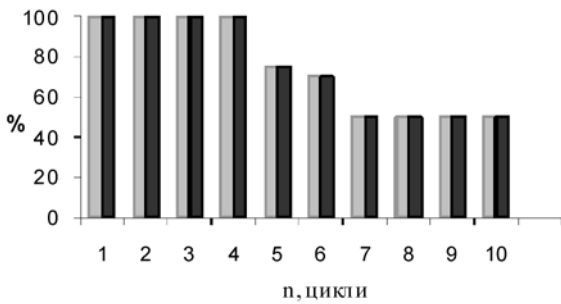


Рис.16. Залежність ступеню вилучення та ступеню елюювання іонів свинцю від кількості циклів “сорбція – десорбція”. Хроматографічна фаза – $\text{PuCOONa} - \text{CX}$, маса сорбенту 0,5 г, V розчину 10 cm^3 , $\text{pH} = 5,5$, $n = 10$.

іонів кадмію. З одного боку така здатність забезпечує більшу ефективність вилучення свинцю з різних природних об’єктів, але при цьому зменшується число циклів ефективного багаторазового використання сорбенту.

Десорбцію металів вивчали у динамічному режимі шляхом прямої динамічної десорбції та градієнтним елююванням. У випадку прямої динамічної десорбції через колонку після проведення процесу сорбції, як описано вище, пропускали 0,1М розчин нітратної кислоти. Елюат збирали порціями по 0,5 cm^3 і визначали у кожній порції вміст іонів металу [5].

Десорбцію за методикою градієнтного елюювання здійснювали пропусканням через колонку за допомогою перистальтичного насоса розчину нітратної кислоти зі змінною концентрацією. Розчин нітратної кислоти з концентрацією, що контролювано змінювали, готували змішуванням 0,1М розчину нітратної кислоти і дистильованої води, використовуючи систему “сполучених посудин”. Елюат збирали порціями по 2,0 cm^3 і визначали у кожній порції вміст іонів металу [5].

Сорбційне концентрування іонів кадмію з водних та модельних розчинів на основі мінеральних вод “Поляна подільська” та “Оболонська мінеральна” ЗАТ “Оболонь” вивчали шляхом пропускання 1 dm^3 розчину з концентрацією кадмію (0,05-1,0 mg/dm^3) через хроматографічну колонку зі швидкістю 5 $\text{cm}^3/\text{хв}$. Іони кадмію та свинцю елюювали 2 cm^3 0,1М розчину нітратної кислоти. Коефіцієнти концентрування K розраховували за рівнянням:

$$K = C_k \cdot V / C \cdot V_k,$$

де: C та C_k – абсолютні кількості елементу у пробі та концентраті (мг), відповідно, V та V_k об’єми проби та концентрату (dm^3), відповідно.

Результати та обговорення

Дослідження залежності ступеню вилучення іонів металів на $\text{PuCOONa} - \text{CX}$ від pH показало, що збільшення pH розчину призводить до збільшення сорбційної здатності $\text{PuCOONa} - \text{CX}$. Кількісне вилучення іонів свинцю, цинку, заліза (II), кадмію та нікелю спостерігається при pH 3,2; 4,5; 4,7; 5,1 та 6,2 відповідно. Максимальна сорбція іонів міді та заліза (III) становить 90% та 80% при $\text{pH} = 2,6$ та 4,0 відповідно. Крива сорбції іонів ртуті відрізняється від кривих сорбції інших металів: при значенні $\text{pH} = 0,9$ іони ртуті сорбуються на 63%, інші іони залишаються у розчині. Максимальна сорбція іонів ртуті становить 75% при pH 3,0 – 5,5.

На рис.2, як приклад, наведено хроматограми Cu^{2+} , Fe^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} . Встановлено, що іони цинку десорбуються вже при значеннях pH 3,0 – 2,0. У цьому інтервалі pH також вилучаються іони нікелю та кадмію. Оптимальна область десорбції іонів свинцю – $\text{pH} = 2,5 - 1,8$; заліза(II) – $\text{pH} = 1,5 - 1,3$; заліза(III) при $\text{pH} = 1,3 - 1,1$; міді – $\text{pH} = 1,0 - 0,7$.

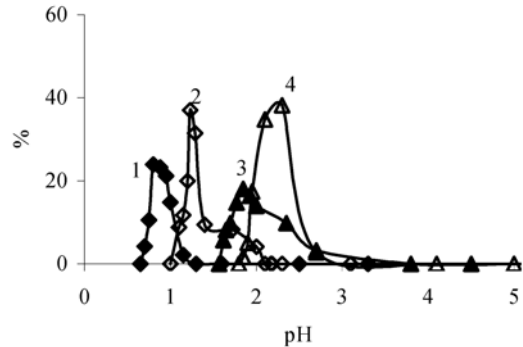


Рис.2 Хроматограма градієнтного елюювання іонів важких металів з водного розчину в залежності від pH середовища

Значення D_g для вивчених систем залежать від pH розчину: при зменшенні кислотності водної фази коефіцієнти розподілу збільшуються. Максимальні значення D_g спостерігаються в умовах, які відповідають кількісному вилученню металів, і досягають значень $10^5 - 10^3$ ml/g . Це вказує на високу ефективність отриманого сорбенту та можливість вилучення іонів з розведених розчинів невеликими наванженнями цього ХМК. В інтервалі pH , де значення D_g 100 ml/g , сорбент може знайти застосування для хроматографічного розділення іонів.

Кількісне розділення суміші елементів методом селективної сорбції досягається, якщо $D_{M_1} / D_{M_2} \geq 10 - 30$. Дані таблиці 1 свідчать що, $\text{PuCOONa} - \text{CX}$ може селективно сорбувати свинець у присутності більшості вивчених іонів при $\text{pH} > 3,5$.

За значеннями $\text{pH}1/2$ складено ряд селективності сорбенту: $\text{Hg}^{2+} (<1,0) > \text{Cu}^{2+} (2,0) > \text{Pb}^{2+} (2,2) > \text{Zn}^{2+} (2,3) > \text{Fe}^{3+} (2,8) > \text{Fe}^{2+} (2,95) > \text{Cd}^{2+} (3,8) > \text{Ni}^{2+} (4,5)$.

Результати дослідження ступеня вилучення іонів металів при оптимальному значенні pH у динамічному режимі вказують на можливість використання сорбенту для кількісного вилучення іонів металів в хроматографічному

Таблиця 1.

Значення коефіцієнтів селективності $\text{PuCOONa} - \text{CX}$ у відношенні іонів свинцю в залежності від pH розчину і наявності інших металів у розчині

pH	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Cd^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Hg^{2+}
2,0	250	3	6	7	1	5	<1
2,5	3	31	54	90	3	9	5
3,0	12	35	80	56	3	9	-
3,5	42	40	148	200	9	48	-
4,0	250	250	417	1701	11	250	-

режимі. Було встановлено, що для кількісної десорбції іонів Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} та Ni^{2+} достатньо $2\text{ см}^3 0,1\text{ М}$ розчину нітратної кислоти (рис.3). Ймовірно, іони Hg^{2+} утворюють досить стійкі комплекси на поверхні сорбенту, які не руйнуються в умовах експерименту, бо іони ртуті практично не вилучаються з поверхні сорбенту.

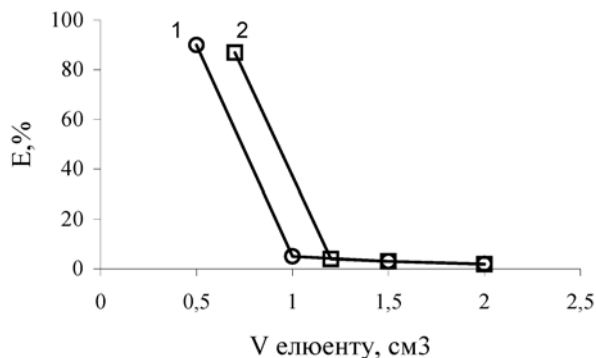


Рис.3. Ступінь вилучення іонів свинцю та кадмію від об'єму елюенту. 1- $Pb(II)$, 2- $Cd(II)$.

Для подальших досліджень були вибрані іони Pb^{2+} та Cd^{2+} як представники груп катіонів, що кількісно сорбуються в різних областях рН.

Результати сорбційно-фотометричного визначення свинцю або кадмію, які наведені в табл. 2, свідчать про задовільну точність та відтворюваність запропонованого методу. При фотометричному визначенні свинцю за реакцією з ПАР попереднє сорбційне концентрування на силехромі, модифікованому заміщеною піридинкарбоною кислотою, дозволяє на два порядки знизити межу визначення та досягти значення $5\text{ г}10^{-5}\text{ мг/дм}^3$.

Результати сорбційного концентрування іонів свинцю та кадмію з водних та модельних розчинів на основі мінеральних вод (супутні іони, мг/дм^3 : “Поляна подільська” $HCO_3^- - 300-600, SO_4^{2-} - <100, Cl^- - <100, Ca^{2+} - <25, Mg^{2+} - <25, Na^+, K^+ - 150-300, Ag^+ - 0,2$; “Оболонська мінеральна” $HCO_3^- - 200-450, SO_4^{2-} - <50, Cl^- - <60, Ca^{2+} - 20-80, Mg^{2+} - 15-30, Na^+, K^+ - 30-100$) (табл.3) показують, що в умовах рівноваги забезпечується кількісна сорбція-десорбція $0,05-1,0\text{ мг}$ іонів металів з 1 дм^3 водного розчину. Коefіцієнти концентрування сягають значень $4,8 \cdot 10^2$.

Таблиця 2.

Залежність ступеня вилучення іонів кадмію та свинцю з хроматографічної фази (E, %) та коефіцієнту концентрування (К) від концентрації іонів металів у розчині.
 $m_c = 0,5\text{ г}, V = 1\text{ дм}^3, \text{pH} = 5,0, n = 3, \text{елюент } 2\text{ см}^3 0,1\text{М HNO}_3, S_r = 0,02-0,07$.

	введено, мг	знайдено, мг	E, %	К
Cd^{2+}	1,00	$0,98 \pm 0,05$	98	490
	0,50	$0,47 \pm 0,03$	94	470
	0,20	$0,19 \pm 0,05$	95	475
	0,10	$0,09 \pm 0,02$	90	450
	0,05	$0,04 \pm 0,02$		
Pb^{2+}	0,1	$0,09 \pm 0,03$		
	0,05	$0,05 \pm 0,04$		
	0,01	$0,008 \pm 0,05$		

Таблиця 3

Визначення іонів кадмію та свинцю у модельних розчинах на основі мінеральних вод ($V = 1\text{ дм}^3$).
 $m_c = 0,5\text{ г}, \text{pH} = 5,0; n = 3; \text{елюент } 2\text{ см}^3 0,1\text{М HNO}_3, S_r = 0,02-0,07$.

Об'єкт аналізу	$Cd^{2+}, \text{ мг/дм}^3$		$Pb^{2+}, \text{ мкг/дм}^3$	
	введено	знайдено	введено	знайдено
“Поляна подільська”	1,0	$0,97 \pm 0,04$	50,25	$49,98 \pm 1,58$
	0,5	$0,47 \pm 0,03$	40,20	$35 \pm 1,58 \cdot 10^{-5}$
	0,2	$0,18 \pm 0,04$	30,15	
	0,1	$0,09 \pm 0,03$	20,10	
	0,05	$0,046 \pm 0,01$	10,05	
“Оболонська мінеральна”	1,0	$0,97 \pm 0,03$	50,25	
	0,5	$0,47 \pm 0,02$	40,20	
	0,2	$0,18 \pm 0,06$	30,15	
	0,1	$0,08 \pm 0,07$	20,10	
	0,05	$0,047 \pm 0,06$	10,05	

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнезема: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.

2. Г.М. Зайцева, Т.Д. Рева, В.М. Зайцев, В.О. Калибачук //Укр.хім.журн. – 2001. – 67, № 2. – с. 94-98.

3. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ.-М.:Наука, 1974.-399с.

4. Шварценбах Г., Флашка Т. Комплексонометрическое титрование.- М.: Химия, 1970.-360с.

5. Мазор Л. Методы органического анализа.-М., Мир 1986.

**СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ**

Т.Д. Рева

*Национальный медицинский университет
имени А.А. Богомольца, кафедра медицинской
и общей химии*

Резюме: Исследовано в статичном и динамичном режиме взаимодействие ионов тяжелых металлов с синтезированным сорбентом, который состоит из кремнеземной матрицы, на поверхности которой ковалентно закреплены функциональные группы в виде 6-пропиламидо-2-пиридиндикарбоновой кислоты в виде натриевой соли. Предложена методика сорбционно-фотометрического определения ионов кадмия и свинца в воде.

Ключевые слова: ионы тяжелых металлов, ионы свинца, кадмия.

**SORPTION-PHOTOMETRIC DETERMINATION
OF HEAVY METAL IONS FROM
AQUEOUS SOLUTIONS**

T.D Reva

*National Medical University named after A.
Bogomolets, Department of Medical and General
Chemistry*

Summary: We study in static and dynamic mode of interaction of heavy metal ions from synthetic sorbent, which is composed of the silica matrix, the surface of which is covalently attached functional groups in the form of 6-propylamide-2-Pyridine acid as the sodium salt. The technique of sorption-photometric determination of lead and cadmium ions in the water.

Keywords: heavy metal ions, the ions of lead, cadmium.