

УДК 543:546.766

А.Н. ЧЕБОТАРЁВ, Е.М. ГУЗЕНКО

## ВЛИЯНИЕ МАКРОСОСТАВА ПРИРОДНЫХ И СТОЧНЫХ ВОД НА ИЗВЛЕЧЕНИЕ ХРОМА(VI) В ВИДЕ ЕГО КОМПЛЕКСОВ С РЕДОКС-РЕАГЕНТАМИ В ДИНАМИЧЕСКОМ РЕЖИМЕ

Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова

Исследовано влияние макросостава природных и сточных вод на процесс динамического извлечения комплексов дифенилкарбазоната хрома(III) и кармоазоната хрома(III) с помощью ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8. Разработана индикаторная трубка для определения хрома(VI) в виде его комплексов в природных и промышленных водах с использованием различных вариантов индикации аналитического сигнала: визуально-колориметрического (полуколичественного); твердофазно-спектрофотометрического (количественного).

При мониторинге водных объектов окружающей среды актуальной проблемой является разработка простых, чувствительных и экспрессных методик анализа вод различных категорий на содержание тяжёлых металлов, проявляющих токсичное воздействие на живые организмы. Одним из высокотоксичных поллютантов, требующих строгого контроля в природных водах (ПВ) и промышленных сточных водах (СВ) является хром(VI), для спектрофотометрического определения которого используют различные органические реагенты (ОР) [1–3]. Чаще всего ОР позволяют получить окрашенные комплексные соединения (КС) с последующим использованием их химико-аналитических характеристик [3]. Авторами ряда работ [2–11], показана принципиальная возможность использования ОР в комбинированных тест-методах анализа при разработке различных вариантов детектирования аналитического сигнала (АС): визуально-наблюдаемого или инструментально-регистрируемого. В первом случае, исследователю предоставляется возможность проведение анализа во внелабораторных условиях, т.е. on-site, что является одним из перспективных

направлений химии [9]. Во втором случае, выполнение скрининга пробы проводят в лабораторных условиях с помощью соответствующего прибора [10].

Так, в работе [11] предложены варианты обнаружения и извлечения хрома(VI) в виде его комплексов с 1,5-дифенилкарбазидом (ДФКАТ-Cr(III)) и кармоaziном (КАТ-Cr(III)) органомолномерными ионообменниками КУ-2-8 и АВ-17-8 в динамическом режиме с применением индикаторной трубки (ИТ).

Следует отметить, что при анализе реальных объектов необходимо принимать во внимание их многокомпонентный состав, с учётом совместного присутствия всех ионов, содержащихся в соответствующей категории воды. В работе [12] нами изучено присутствие в модельных растворах КС ряда катионов ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ) и анионов ( $Cr_2O_7^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ) на процессы комплексообразования и сорбционное извлечение КС ДФКАТ-Cr(III) и КАТ-Cr(III) с помощью ионитов КУ-2-8 и АВ-17-8. Проведенные исследования по-

эволюции установили предельные концентрации каждого в отдельности из указанных выше неорганических ионов, не влияющих на процесс комплексообразования и особенности сорбционного извлечения КС.

В настоящей работе изучено влияние суммы неорганических ионов, на примере модельных растворов ПВ (МР<sub>ПВ</sub>) и СВ (МР<sub>СВ</sub>) на процесс сорбционного извлечения хрома(VI) в динамическом режиме в варианте гетерогенных систем типа: I – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – МР<sub>ПВ</sub> – катионообменник КУ-2-8», II – «водный раствор комплекса ДФКАТ-Cr(III) – МР<sub>СВ</sub> – катионообменник КУ-2-8» и III – «водный раствор комплекса КАТ-Cr(III) – МР<sub>СВ</sub> – анионообменник АВ-17-8».

#### Экспериментальная часть

Водные растворы соответствующих КС, готовили согласно методикам, приведенным в [1, 11], с начальной концентрацией ( $c_{нач}$ ) хрома(VI) 0,05–0,10–0,20–0,30–0,40–0,50–1,00 мкг/мл для МР<sub>ПВ</sub>, а для МР<sub>СВ</sub> 2,00–3,00–4,00–5,00 мкг/мл. Концентрацию хрома(VI) в растворе контролировали фотометрически при  $\lambda_{макс} = 540$  нм (ДФКАТ-Cr(III)) и  $\lambda_{макс} = 620$  нм (КАТ-Cr(III)) в кюветках с толщиной поглощающего слоя  $l = 5$  см. Моделируя растворы ПВ и СВ учитывали определенный интервал концентраций ( $*c_{иона}$ ) неорганических ионов, приведенный в работах [13–16] (табл. 1), а при анализе реальных объектов промышленных СВ проводили предварительное разбавление проб воды. Для приготовления модельных растворов, содержащих ионы хрома(VI) и сумму неорганических ионов в уста-

новленных ранее концентрациях ( $**c_{макс}$ ), использовали соответствующие сухие соли, квалификации «ч.д.а».

Исследование влияния неорганических ионов на процесс динамического сорбционного извлечения хрома(VI) в виде его комплексов с ОР из МР<sub>ПВ</sub> и МР<sub>СВ</sub> проводили с использованием предварительно подготовленных по соответствующим методикам ионитов – катионообменника КУ-2-8 (H-форма) и анионообменника АВ-17-8 (Cl-форма) с диаметром зёрен ( $d_z$ ) 0,43–0,50 мм, массой ( $m_c$ ) 0,50–1,00–2,00 г, которые помещали в стеклянные трубки (сорбционные колонки) с внутренним диаметром ( $d_k$ ) 1,00 см. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18–20°C пропускали водные растворы комплексов ДФКАТ-Cr(III) и КАТ-Cr(III) с заданными концентрациями хрома(VI), содержащие сумму соответствующих неорганических ионов. На протяжении всего эксперимента, соблюдался ламинарный режим течения жидкости с объемной скоростью ( $V_{об}$ ) 8,00 мл/мин (для систем I и II) и 6,00 мл/мин (для системы III). Остаточная концентрация ( $c_{ост}$ ) комплексов в элюате контролировалась фотометрическим методом [1,11] при выше указанных условиях.

#### Результаты и их обсуждение

Для выяснения специфики формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8, по результатам динамического извлечения исследуемых КС из модельных растворов соответствующих категорий вод, были построены выходные кривые, характеризующие связь между остаточной концентрацией КС

Таблица 1

Содержание неорганических ионов ПВ и СВ и их предельные концентрации не влияющие на реакции комплексообразования Cr(VI) с ДФК и КАН

Поверхностные воды								
Ион	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	
c, мг/л								
*c <sub>иона</sub>	1–120	1–50	0,01–2	0,001–0,005	0,001–2	0,001–1	0,0005–0,02	
**c <sub>макс</sub>	50	50	2	0,005	2	1	0,02	
Ион	K <sup>+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	
c, мг/л								
*c <sub>иона</sub>	1–75	0,013	1–75	0,0001–0,002	0,01–10	0,002–0,005	0,001–0,023	
**c <sub>макс</sub>	55	0,013	55	0,002	8	0,005	0,023	
Ион	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup>	MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HPO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>
c, мг/л								
*c <sub>иона</sub>	0,01–1	0–2	0,01–0,3	0–0,01	10–250	0,002–5	2–250	5–100
**c <sub>макс</sub>	1	2	0,3	0,01	85	5	248	95,8
Сточные воды								
Ион	Ca <sup>2+</sup>	Mg <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
c, мг/л								
*c <sub>иона</sub>	60	36	70	110	300	90	24	90
**c <sub>макс</sub>	60	36	14	110	300	90	24	90

Примечание: \*c<sub>иона</sub> – возможные содержания ионов в ПВ или СВ; \*\*c<sub>макс</sub> – предельные концентрации ионов в ПВ и СВ, не мешающих протеканию реакции комплексообразования хрома(VI) с ОР в растворе [12].

( $c_{\text{ост}}$ ) и объёмом раствора сорбата ( $V_{\text{р-ра}}$ ), прошедшего через слой носителя при фиксированных  $V_{\text{об}}$ ,  $c_{\text{нач}}$ ,  $m_c$ ,  $d_3$  и  $d_K$  (рис. 1). На приведенных графических зависимостях представлены типичные выходные кривые, полученные при пропускании растворов КС не содержащих неорганические ионы (холостые растворы, кривые 1) и  $\text{MP}_{\text{ПВ}}$  и  $\text{MP}_{\text{СВ}}$  (кривые 2) через слой соответствующих ионитов. Необходимо отметить, что в зависимости от состава раствора сорбата формирование адсорбционного слоя проходит через несколько стадий:  $\tau_1$  и  $\tau_2$  — начало и окончание индукционного периода сорбции, соответственно;  $\tau_p$  — динамическое равновесие в гетерогенной системе.

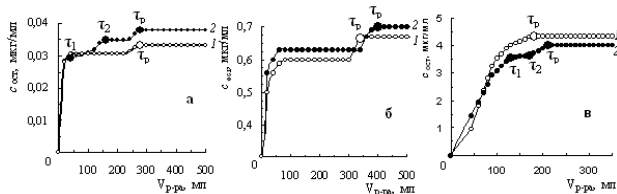


Рис. 1. Зависимость  $c_{\text{ост}}$  от объёма растворов КС, прошедших через сорбционные колонки: а — система I:  $c_{\text{нач}}=0,10$  мкг/мл;  $m_c=0,50$  г;  $V_{\text{об}}=8,00$  мл/мин; б — система II:  $c_{\text{нач}}=5,00$  мкг/мл;  $m_c=1,00$  г;  $V_{\text{об}}=8,00$  мл/мин; в — система III:  $c_{\text{нач}}=5,00$  мкг/мл;  $m_c=2,00$  г;  $V_{\text{об}}=6,00$  мл/мин

На кривой 1 (рис. 1,а) первое плато обусловлено процессом ионного обмена и началом формирования первичного монослоя комплекса ДФКАТ- $\text{Cr(III)}$  планарной ориентации на поверхности КУ-2-8. С учётом последнего, можно утверждать о частичном блокировании электроотрицательных зарядов ионизированных сульфогрупп расположенных на поверхности катионита. При этом возможно дополнительное закрепление первичного монослоя КС, обусловленное гидрофобными взаимодействиями между углеводородными фрагментами КС и поверхностными винильными и фенильными радикалами КУ-2-8. Второе — продолжительное плато, свидетельствует об окончании процесса формирования адсорбционного монослоя (точка  $\tau_p$ ) за счёт определённой переориентации молекул адсорбата на ионите и последующего формирования полислоев вследствие межмолекулярных гидрофобных взаимодействий.

На кривой 2 (рис. 1,а) наблюдается небольшое искажение начального участка выходной кривой, обусловленное индукционным периодом (участок  $\tau_1-\tau_2$ ), что можно объяснить наличием конкурентной сорбции фоновых электролитов по отношению к КС, приводящее к временному замедлению процесса его сорбции. Так, в процессе пропускания всё больших объёмов сорбата, содержащего ионы ПВ в растворе КС, в первую очередь сорбируются двух- и трёхзарядные катионы, содержащиеся в данной категории воды, а затем более объёмные ионы КС. В результате этого

уменьшается число свободных адсорбционных центров на поверхности ионита, способных адсорбировать КС. В свою очередь, во время индукционного периода установление динамического равновесия происходит в результате постепенного вытеснения неорганических ионов с поверхности ионообменника в глубь раствора. Последние находили в отдельных порциях раствора, вытекающего из сорбционной колонки, путём проведения соответствующих качественных реакций [17]. В подтверждение приведенных рассуждений свидетельствуют численные значения процента сорбции комплекса ДФКАТ- $\text{Cr(III)}$  на КУ-2-8 из холодного раствора (в отсутствие неорганических ионов) который составляет 70%, а из  $\text{MP}_{\text{ПВ}}$  — 62%.

Выходные сорбционные кривые 1 и 2 полученные при извлечении КС ДФКАТ- $\text{Cr(III)}$  в присутствии ряда ионов, входящих в состав СВ (рис. 1,б) имеют аналогичную форму кривой 1, представленной на рис. 1,а. Отсутствие индукционного периода на кривой 2 (рис. 1,б) в данном случае можно объяснить присутствием меньшего числа фоновых электролитов в растворе сорбата, а следовательно, и менее выраженному эффекту конкурентной сорбции. Однако достижение динамического равновесия в системе наблюдается при больших объёмах раствора сорбата, пропущенного через слой сорбента, что объясняется высокой концентрацией соответствующих неорганических ионов, присутствующих в  $\text{MP}_{\text{СВ}}$ .

При проведении сорбционного концентрирования КС КАТ- $\text{Cr(III)}$  из  $\text{MP}_{\text{СВ}}$  (рис. 1,в, кривая 2), выход на плато также проходит через стадию индукционного периода (участок  $\tau_1-\tau_2$ ). Указанные различия в выходных параметрах сорбционных систем II и III можно объяснить следующим образом. При увеличении содержания хрома(VI) в растворе, в виде соответствующих КС, а также в присутствии большого числа неорганических ионов, возможно образование агрегатов между ионами КС и вводимыми в систему соответствующими неорганическими ионами с противоположными зарядами. Эти агрегаты имеют большую молекулярную массу и занимают большую площадь на поверхности сорбента, чем соответствующие комплексы в холодном растворе. С другой стороны, образующиеся агрегаты — электронейтральны за счёт компенсации зарядов, и закрепляются на поверхности сорбента послойно, вследствие более значительного вклада гидрофобных взаимодействий. Таким образом, основной процесс электростатического притяжения комплексных ионов к поверхности ионита за счёт кулоновского притяжения единичных зарядов, в дальнейшем сопровождается межмолекулярными гидрофобными взаимодействиями, что обуславливает увеличение процента сорбционного извлечения КС в присутствии неорганических ионов. Более того, на основании ранее проведенных исследований [11],

можно утверждать, что степень вклада электростатических взаимодействий при формировании монослоя в системе III более значительно по сравнению с системами I и II. Последнее обусловлено различной локализацией зарядов в извлекаемых КС (внутриферный положительный заряд — для комплекса ДФКАТ-Cr(III) и отрицательный внешнесферный — для комплекса КАТ-Cr(III)), что способствует достижению динамического равновесия в системе за различные промежутки времени.

На основании полученных данных можно утверждать, что солевой фон вносит некоторые коррективы в кинетику формирования адсорбционных слоёв комплексов на поверхности ионообменников, а именно момент достижения динамического равновесия в сорбционной системе.

Возможность использования предложенных гетерогенных систем на практике подтверждают результаты их проверки по схеме “введено-найдено”, а также оцениванием с помощью рассчитанных значений относительного стандартного отклонения ( $s_r$ , %) (табл. 2). Концентрацию хрома(VI) дополнительно контролировали с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС).

Известно, что при определении веществ в варианте тестирования аналитического сигнала в таких объектах окружающей среды как воды разных категорий, относительное стандартное отклонение, как правило, находится в пределах 20–40% [3]. Так, в случае использования визуаль-

ного детектирования аналитического сигнала с помощью ИТ величина  $s_r$  составляло от 10 до 18%. При использовании метода СДО в соответствующих системах  $s_r$  — от 2 до 8%, что значительно повышает точность результатов анализа и позволяет проводить количественное определение хрома(VI) в ПВ и СВ. Следует отметить, что независимо от варианта получения результатов анализа вод с использованием разных приёмов, часто возникает необходимость проведения их предварительной пробоподготовки [18, 19] как то: нагревание, позволяющее удалить растворённые в воде газы; деминерализация пробы путём осаждения некоторых ионов в виде малорастворимых соединений; маскирование ионов, мешающих определению целевого компонента; возможность использования ионного обмена для умягчения и обессоливания пробы воды.

Предлагаемый вариант динамического извлечения хрома(VI), в виде соответствующих комплексных соединений, с помощью ионообменников КУ-2-8 и АВ-17-8, положен в основу разработки индикаторной трубки (ИТ), схема (рис. 2) и конструкционные параметры которой приведены на в табл. 3.

Разработанная ИТ позволяет определять хром(VI) на уровне ПДК и выше в природных и промышленных водах с использованием различных вариантов индикации аналитического сигнала: визуально-колориметрического (полуколичествен-

Таблица 2

**Определение хрома(VI) в реальных объектах (n=5, P=0,95)**

Объект анализа	Метод определения			Объём пробы для анализа, мл	Найдено $x \pm \Delta x$ , мг/мл	$s_r$ , %
	Предлагаемый	Реагент-КАН	БК* СДО**			
Раствор электролита хромирования, разбавленный дистиллированной водой 1:1000	Предлагаемый	Реагент-КАН	БК*	200	75,3±4,8	5,2
			СДО**	200	80,8±1,8	1,7
	ААС			2	81,9±1,1	1,1
Сточная вода из первой промывной ванны гальваностока, разбавленная дистиллированной водой 1:1000	Предлагаемый	Реагент-КАН	БК	200	3,7±0,8	18,0
			СДО	200	5,2±0,4	5,5
	ААС			2	5,9±0,2	2,5
Сточная вода из второй промывной ванны гальваностока, разбавленная дистиллированной водой 1:50	Предлагаемый	Реагент-ДФК	БК	200	2,4±0,4	12,7
			СДО	200	2,8±0,3	7,6
	ААС			2	3,4±0,2	5,0
Природная речная вода	Предлагаемый	Реагент-ДФК	БК	200	0,02±0,01	14,5
			СДО	200	0,03±0,01	8,3
	ААС			2	0,04±0,01	4,3

Примечание: \* — визуальная колориметрия (БК); \*\* — спектроскопия диффузного отражения (СДО).

Таблица 3

**Конструкционные параметры ИТ и условия динамического концентрирования**

Параметры	Система	
	ДФКАТ-Cr(III)-КУ-2-8	КАТ-Cr(III)-АВ-17-8
$d_{кз}$ , мм	10	10
$m_c$ , г	0,5	1,0
$V_{об}$ , мл/мин	8	6
$d_3$ , мм	0,43–0,50	0,43–0,50



ного, внелабораторного) определения хрома(VI), а также количественного — с использованием метода СДО. Предлагаемые методики защищены декларационными патентами Украины на полезную модель [20,21].

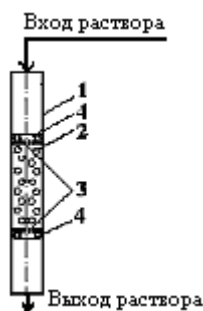


Рис. 2. Схема ИТ: 1 — корпус ИТ; 2 — слой ионита; 3 — стекланные сетки; 4 — стопорные пружинные кольца

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе: Пер. с польск. — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. — 711 с.
2. Rajesh N., Agarwal V., Arthy S. Solid phase extraction of chromium(VI) from aqueous solutions by adsorption of its diphenylcarbazine complex on an alumina column // Canadian journal of chemical engineering. — 2008. — Vol.86. — № 1. — P.72-76.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал УРСС, 2002. — 304 с.
4. Евгеньев М.И. Тест-методы и экология // Сороковский образоват. журн. — 1999. — № 11. — С.29-34.
5. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И. и др. // Успехи химии. — 2005. — Т.74. — № 1. — С.41-66.
6. Савин С.Б., Дедкова В.П., Швова О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. — 2000. — Т.69. — № 3. — С.203-217.
7. Determination of trace amounts of cobalt by solid phase spectrophotometry / Fernander-De Cordova M.L., Molina-Diaz B., Pascual-Requera M.I. et al. // Anal. Lett. — 1992. — Vol.25. — № 10. — P.1961-1980.
8. Комплексообразование в окислительно-восстано-

вительной системе хром(VI)-4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 / Чеботарёв А.Н., Ефимова И.С., Гузенко Е.М. и др. // Укр. хим. журн. — 2008. — Т.74. — № 7. — С.7-12.

9. Золотов Ю.А. Химический анализ без лабораторий: тест-методы // Вестн. Рос. академии наук. — 1997. — № 6. — С.508-513.

10. Золотов Ю.А. Простейшие средства аналитического контроля // Химическая промышленность. — 1997. — № 6. — С.48-56.

11. Гузенко О.М. Твердофазно-спектрофотометрические тест-визначения хрома(VI) у водах в динамічному режимі: дис...канд. хім. наук: 02.00.02. — Одеса, 2009. — 142 с.

12. Чеботарьов О.М., Гузенко О.М. Вплив неорганічних іонів природних і стічних вод на реакції взаємодії та сорбційне вилучення хром(VI) у вигляді його комплексів з 1,5-дифенілкарбазидом і кармоазіном // Вісник ОНУ. Сер. Хімія. — 2010. — Т.15. — Вип. 13. — С.80-85.

13. Куцева Н.К., Карташова А.В., Чамасев А.В. Нормативно-методическое обеспечение контроля качества воды // Журн. аналит. хим. — 2005. — Т.60. — № 8. — С.886-893.

14. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448с.

15. Посохов Е.В. Ионный состав природных вод. Генезис и эволюция. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 256 с.

16. Очистка хром- и цинксодержащего стока гальванического цеха ионнообменным методом / Евсикова Л.П., Куролап Н.С., Шевченко Р.Ш. и др. // В сб.: Теория и практика сорбционных процессов. — Воронеж: ВГХ. — 1973. — № 8. — С.114-118.

17. Аналитическая химия. Под ред. Болотова В.В. — Харьков: Золотые страницы, 2001. — 456 с.

18. Другов Ю.С., Родин А.А. Пробоподготовка в экологическом анализе. — Санкт-Петербург: Анатолия, 2002. — 755 с.

19. Другов Ю.С. Экологическая аналитическая химия. Уч. пособие для вузов. — М., 2000. — 432 с.

20. Пат. № 21698 Україна, МПК G01N21/78. Спосіб визначення концентрації сполук хрому(VI) у воді // Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербаківа Т.М. — № u200612770; Заявл. 14.12.2006; Опубл. 15.03.2007, Бюл. № 3. — 10 с.

21. Пат. № 16013 Україна, МПК G01N21/78. Спосіб визначення концентрації хрому(VI) у воді // Чеботарьов О.М., Гузенко О.М., Щербаківа Т.М. — № u200601518; Заявл. 04.12.2006; Опубл. 17.07.2006, Бюл. № 7. — 10 с.

Поступила в редакцию 26.07.2011