

УДК 543:542.81:546.492

**Е. М. Гузенко**

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова,  
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина  
E-mail: guzenkodom@yandex.ua

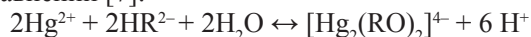
## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА КАРМОАЗОНАТА МЕРКУРИЯ(I) АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-8

Анализ динамических и кинетических кривых, полученных при извлечении комплекса кармоазоната ртути(I) анионообменником АВ-17-8, а также рассчитанные значения константы скорости сорбции, позволили установить особенности формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионита.

**Ключевые слова:** ртуть(II), кармоазин, сорбция, кинетика.

Ртуть является одним из распространённых экотоксикантов, оказывающим негативное воздействие на живые организмы и окружающую среду в целом [1–3]. В работах [4–5] проведено обобщение литературных данных по определению ртути в экологических объектах и биологических материалах различными методами. При выборе последних необходимо учитывать тот факт, что ртуть может существовать одновременно в виде смеси различных форм в равновесном состоянии: ртуть элементная, ртуть(II) в ионной форме, в виде комплексных соединений (КС) с неорганическими и органическими лигандами, а также ртутьорганических соединений [1]. Все перечисленные формы отличаются по токсичности, поэтому определение только валового содержания ртути не удовлетворяет возросшим требованиям мониторинга объектов окружающей среды. Кроме того, постоянный и активный круговорот ртути в природе обусловлен высокой летучестью ртути и его соединений, их устойчивостью в окружающей среде, растворимостью в атмосферных осадках, а также способностью к сорбции почвой и взвешенными частицами природных вод [3, 4]. Учитывая это, проведение предварительного концентрирования позволит не только избирательно извлечь определённую форму ртути, но и зафиксировать её для последующего определения в стационарных хорошо оборудованных лабораториях [4, 5].

Авторами работ [6, 7] показано, что использование редокс-реакта 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (**кармоазин**, **КАН**) позволяет получить химико-аналитическую форму (комплекс кармоазоната ртути(I) (**КАОН-Нг(I)**)), пригодную для спектрофотометрического определения ртути(II) в сточных водах промышленных производств. В основе данной окислительно-восстановительной реакции лежит процесс восстановления ртути(II) до ртути(I) и окисления кармоазина до кармоазона (**КАОН**), что может быть записано в виде следующих уравнений [7]:



- гидролиз:  $\text{Hg}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HgOH}^+ + \text{H}^+$ ;  $\text{HgOH}^+ + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Hg}(\text{OH})_2 + \text{H}^+$ ;
- восстановление:  $2\text{Hg}(\text{OH})_2 + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Hg}_2^{2+} + 4\text{OH}^-$ ;
- окисление:  $\text{HR}^{2-} + \text{H}_2\text{O} - 2\text{e} \leftrightarrow \text{RO}^{3-} + 3\text{H}^+$ ;

- комплексообразование:  $\text{Hg}_2^{2+} + 2(\text{RO})^{3-} \leftrightarrow [\text{Hg}_2(\text{RO})_2]^{4-}$ ,  
где  $\text{RO}^{3-}$  – кармоазон.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей сорбционного извлечения ртурия(II) в виде его комплекса с КАН сильноосновным анионообменником АВ-17-8 в динамическом режиме.

### Экспериментальная часть

Водные растворы комплекса КАОН- $\text{Hg}(\text{I})$ , готовили согласно методике, приведенной в [7], с начальной концентрацией 0,10 – 0,15 – 0,20 – 0,25 – 0,30 – 0,35 мг/мл (рН = 6,4).

В качестве сорбента использовали анионообменник АВ-17-8 (С1-форма), с диаметром зёрен сорбента ( $d_z$ ) фракций 0,40÷0,43 – 0,43÷0,50 – 0,50÷0,60 мм, массой 0,05 – 0,10 – 0,15 г, который помещали в сорбционные колонки с внутренним диаметром ( $d_k$ ) 4 – 6 – 8 – 10 мм. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18,20°С с объёмной скоростью 2,0 – 4,0 – 8,0 мл/мин пропускали водный раствор КС с заданной концентрацией ртурия(II). Остаточную концентрацию ртурия(II) в растворе контролировали фотометрически при помощи спектрофотометра СФ-46 при  $\lambda_{\text{макс}} = 590$  нм в кюветках с толщиной поглощающего слоя  $l = 1$  мм.

Количество сорбированного КС в фазе ионита (Q, мг/г) рассчитывали по формуле:

$$Q = \frac{c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}}}{m_c} \cdot V_{\text{р-ра}}, \quad (1)$$

где  $c_{\text{нач}}$  – начальная концентрация КС, мг/мл;  $c_{\text{ост}}$  – остаточная концентрация КС, мг/мл;  $m_c$  – масса навески сорбента, г;  $V_{\text{р-ра}}$  – объём раствора КС, который прошёл через слой сорбента, мл.

Время контакта раствора КС с фазой сорбента рассчитывали по формуле:

$$\tau_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{сорб}}}{V_{\text{об}}}, \quad (2)$$

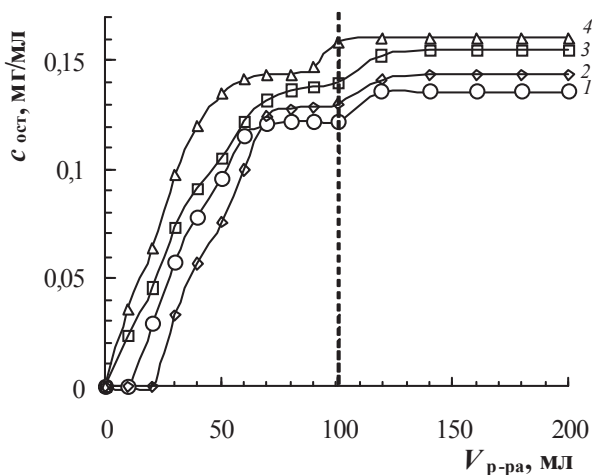
где  $\tau_{\text{конт}}$  – время контакта раствора КС с фазой сорбента, мин;  $V_{\text{сорб}}$  – объём сорбента в сорбционной колонке, мл;  $V_{\text{об}}$  – объёмная скорость пропускания КС через слой сорбента, мл/мин.

### Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены типичные выходные кривые сорбции комплекса КАОН- $\text{Hg}(\text{I})$ , полученные в динамическом режиме при оптимальных  $V_{\text{об}}$ ,  $d_k$ ,  $m_c$ ,  $d_z$ . Необходимо отметить, что вид выходных кривых оставался неизменным и при их варьировании.

На всех динамических кривых наблюдается два чётко выраженных плато. Первое плато ( $V_{\text{р-ра}} = 0\div 100$  мл) свидетельствует о начале формирования монослоя сорбированного комплекса на поверхности анионита за счёт сил кулоновского притяжения между отрицательным зарядом КС и положительно заряженной поверхностью АВ-17-8. Дополнительное закрепление КС обусловлено

гидрофобными взаимодействиями между фенильными радикалами комплексного иона КАОН-Hg(I) и фенильными, а возможно и винильными радикалами стирол-дивинилбензольной матрицы АВ-17-8. При этом адсорбционный монослой частично гидрофобизирует поверхность гранул ионообменника, а комплексные ионы располагаются на нём преимущественно в планарной ориентации.



**Рис. 1.** Выходные кривые сорбции комплекса КАОН-Hg(I) на АВ-17-8 ( $c_{\text{нвч}} = 0,15$  мг/мл; 1 –  $V_{\text{об}} = 4$  мл/мин; 2 –  $d_{\text{к}} = 8$  мм; 3 –  $m_{\text{с}} = 0,1$  г; 4 –  $d_{\text{з}} = 0,43 \pm 0,50$  мм).

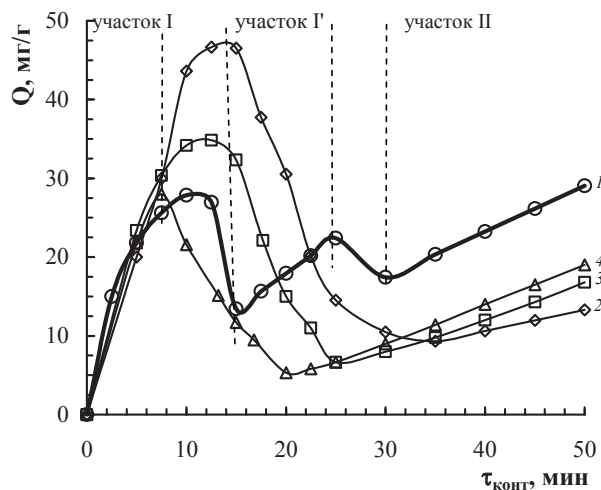
При дальнейшем пропускании раствора сорбата ( $V_{\text{p-ра}} > 100$  мл) через сорбент образуется второе плато, что сопровождается частичной переориентацией молекул КС из планарного в вертикальное положение относительно поверхности сорбента, а также образованием дополнительных малоустойчивых полислоёв.

Путём математической обработки динамических кривых (рис. 1) в координатах  $Q = f(\tau_{\text{конт}})$ , получены графические зависимости (рис. 2), позволяющие утверждать о реализации в системах нескольких стадий формирования адсорбционных слоёв на поверхности ионита.

Так, на кривой 1 (рис. 2) наблюдаются три прямолинейных участка, ограниченных прерывистыми линиями: участок I отвечает за образование монослоя с планарной ориентацией КС на поверхности ионита; участок I' – процесс переориентации молекул КС из планарного в вертикальное положение относительно поверхности сорбента; участок II – формирование малоустойчивых дополнительных полислоёв.

На кривых 2, 3 и 4 можно выделить только два прямолинейных участка, что позволяет утверждать о незначительном влиянии  $d_{\text{к}}$ ,  $m_{\text{с}}$  и  $d_{\text{з}}$  на процесс концентрирования и подтверждает приведенные в работах [9, 10] рассуждения о влиянии параметров сорбционной системы на специфику формирования адсорбционных слоёв.

С целью подтверждения приведенных рассуждений, проведена обработка прямолинейных участков кривых на рис. 2 и рассчитаны константы скорости сорбции ( $B$ ) (табл.).



**Рис. 2.** Зависимость количества сорбированного комплекса КАОН-Hg(I) на АВ-17-8 от времени контакта раствора КС с фазой сорбента ( $c_{\text{нн}} = 0,15$  мг/мл;  $l - V_{\text{ос}} = 4$  мл/мин;  $2 - d_k = 8$  мм;  $3 - m_c = 0,1$  г;  $4 - d_s = 0,43 \div 0,50$  мм).

Как видно из табл. резкое уменьшение значений  $B$  на участках II (кривые 1–4, рис. 2) подтверждает вышеописанный эффект переориентации КС, а также образование дополнительных полислоёв.

Таблица

Численные значения констант скорости сорбции

$B$ , мг/(г·мин)	кривая 1	кривая 2	кривая 3	кривая 4
	участок I – 2,65	участок I – 3,92	участок I – 3,51	участок I – 3,82
участок I' – 0,89	участок II – 0,27	участок II – 0,41	участок II – 0,49	
участок II – 0,58				

Таким образом, в данной работе выявлены некоторые особенности формирования адсорбционных слоёв в гетерогенной системе «водный раствор комплекса кармоазоната ртути(I) – поверхность сильноосновного анионообменника АВ-17-8» при проведении концентрирования в динамическом режиме.

### Литература

1. Глыдышев В.П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути. – М.: Наука, 1974. – 228 с.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 320с.
3. Трахтенберг И.М., Кориун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). – Киев: Вища школа, 1990. – 232 с.
4. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т.51, №1. – С. 116–123.
5. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Иванов В.М. Концентрирование ртути при определении её в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т. XLIV(44), № 4. – С. 581–596.

6. Чеботарьов О.М., Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо) нафтол-1—редокс-реагент для спектрофотометричного визначення ртуті(II) // Вісник харк. ун-та. Сер.: Хімія. – 2008. – Т. 39 (820). – Вип. 16. – С. 136–141.
7. Єфімова І.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 — редокс-реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов в высших степенях окисления : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. – Одеса, 2010. – 158 с.
8. Кольшкін А.С. Кинетика ионного обмена на неорганических ионитах: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 / Антон Сергеевич Кольшкін. – Пермь, 2005. – 144 с.
9. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М., Єфімова І.С. Основные закономерности сорбции комплекса хрома(VI) с кармоозином на анионообменнике АВ-17-8 // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – №5. – С. 11–16.
10. Чеботарев А.Н., Гузенко Е.М. Кинетика и термодинамика сорбции комплексов хрома с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоозином ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8 // Вестник ОНУ. Сер.: Химия – 2012. – Т. 17. – Вып. 2 (42). – С. 65–73.

Стаття надійшла до редакції 05.09.13

#### **О. М. Гузенко**

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова,  
кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65082, Україна,  
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

### **ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ КОМПЛЕКСУ КАРМОАЗОНАТУ МЕРКУРІЯ(I) АНІОНООБМІННИКОМ АВ-17-8**

#### **Резюме**

Аналіз динамічних і кінетичних кривих, отриманих при вилученні комплексу кармоазонату ртуті(I) аніонообмінником АВ-17-8, а також розраховані значення коефіцієнту швидкості процесу сорбції, дозволили встановити особливості формування адсорбційних шарів на поверхні іоніту.

**Ключові слова:** ртуті(II), кармоазин, сорбція, кінетика.

#### **H. M. Guzenko**

Odessa National University, Department of analytical chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine,  
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

### **THE SORPTION EXTRACTION FEATURES OF KARMOAZONATE MERCURY(I) COMPLEX BY ANION EXCHANGER AV-17-8 SURFACE**

#### **Summary**

The dynamic and kinetic curves were analyzed, they were obtained by karmoazionate mercury(I) complex extraction by anion exchanger AV-17-8 surface, and also calculated values of sorption process speed factor have allowed to establish the features of the adsorption layers formation on the resin surface.

**Keywords:** mercury(II), karmoazin, sorption, kinetics.