

УДК 541.183.5:543.43:546.45

Г.М. Зайцева, О.П. Коноплицька, В.А. Халаф, В.М. Зайцев

СОРБЦІЙНО-АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu (II), Cd (II), Zn (II) ТА Pb (II) У ПИТНІЙ ВОДІ ЗА ДОПОМОГОЮ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНОМ

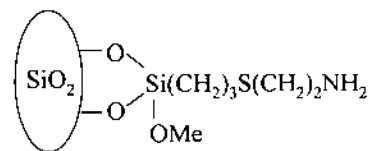
Вивчено сорбцію йонів металів на кремнеземі з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну. Кількісна сорбція спостерігається при $\text{pH} \geq 6.5$ (Cu), $\text{pH} \geq 5.5$ (Pb), $\text{pH} \geq 7$ (Zn та Cd). Встановлено, що на поверхні утворюються комплекси складу ML (цинк, кадмій) та ML_2 (мідь, свинець). Показано, що сорбційне концентрування на порядок знижує межу визначення. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційну методику, засновану на концентруванні йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} за допомогою хімічно модифікованого кремнезему. Методика дозволяє визначати йони металів у питній воді на рівні та нижче ГДК.

Надлишок або недостатній вміст біометалів, втручання токсичних металів в конкуренцію за метал приводять до порушення нормальних процесів в організмі людини та хвороб [1]. Наприклад, нестача цинку спричиняє випадання волосся, втрату апетиту, появу ревматизму і, в цілому, послаблення імунітету. В той же час надлишок цинку є токсичним. Йони кадмію, свинцю та ртуті є антропогенними забруднювачами і виявляють сильні токсичні властивості. Йони Pb^{2+} є особливо токсичними для кровотворних ензимів і порушують діяльність нервової системи. Аналогічно до Hg^{2+} свинець негативно впливає на роботу шлунка та нирок, нагромаджується в кістках, центральній нервовій системі і волоссі. Вже при вмісті свинцю у крові 0.4 мг/л виявляються симптоми отруєння. Усі ці метали потрапляють до організму живих істот з навколишнього середовища, в першу чергу, через споживання води. Тому контроль за їх вмістом в питній та природній воді є важливою задачею. Низькі значення ГДК токсичних елементів у водах вимагають попереднього концентрування при їх визначенні [2–4]. При виборі методу концентрування доцільно враховувати можливість його використання на місці пробовідбору, оскільки зберігання проб води може внести похибку у результати визначення мікрокомпонентів. Метод сорбційного концентрування найбільш зручний для таких цілей [5], а модифіковані кремнеземи, завдяки високим кінетичним характеристикам, є пріоритетними серед твердофазних екстрагентів [6].

Метою даного дослідження було розробити

методику визначення мікрокількостей йонів цинку, кадмію, міді та свинцю в питній воді через їх селективне концентрування на силікагелі, модифікованого пропілтіоетиламіном.

У роботі дослідили сорбент на основі кремнезему з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну [7]:



Бідентатні N,S-вмісні ліганди проявляють підвищену спорідненість до йонів металів з властивостями м'яких кислот [8]. Тому можна очікувати, що шляхом іммобілізації таких лігандів на твердому носії можна створити адсорбенти, які за механізмом комплексоутворення будуть взаємодіяти з йонами таких металів, як Hg, Cd, Pb та інші і, таким чином, селективно вилучати їх з розчинів. Одним з перспективних для іммобілізації N,S-вмісних лігандів є похідні пропілтіоетиламіну, наприклад, $-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ (ПТЕА). Він не містить нестабільні до окиснення SH-групи і тому може довго зберігатися. Крім того, розроблена схема ковалентної іммобілізації ПТЕА на поверхні кремнезему [7], дає можливість отримувати адсорбенти, придатні до багаторазового використання та мінімізувати забруднення розчину органічними сполуками.

Сорбційні властивості досліджували по відношенню до йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} у ста-

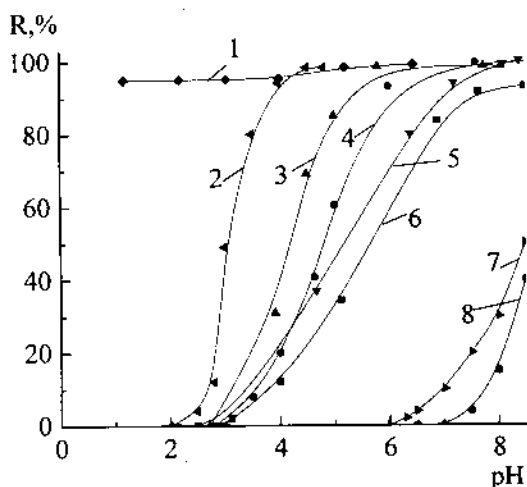


Рис. 1. Залежність ступеня вилучення йонів металів R , % від pH розчину на $\text{SiO}_2\text{-SN}$: 1 — Hg^{2+} ; 2 — Al , Fe(III) ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Cu^{2+} ; 5 — Zn^{2+} ; 6 — Cd^{2+} ; 7 — Fe(II) ; 8 — Na , K , Ca , Mg ; $m_c = 0.1$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25$ мл; $C_{\text{Me}} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $\tau = 10\text{--}15$ хв.

сорбуються в усьому вивченому інтервалі pH ; 2) йони металів, сорбція яких суттєво змінюється при зміні кислотності розчину; 3) метали, що вилучаються з розчину в усьому вивченому інтервалі pH .

Йони Na , K , Ca , Mg практично не вилучаються з розчину на $\text{SiO}_2\text{-SN}$. Вони складають першу групу. До цієї ж групи можна віднести криві, що характеризують сорбцію Fe(II) .

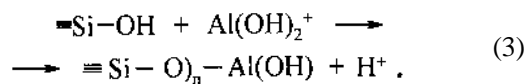
Йони Pb , Cd , Zn , Cu , Al та Fe(III) утворюють другу групу. В межах цієї групи криві сорбції мають схожий S -тип та відрізняються своїм положенням на шкалі pH . Для цієї групи значення pH , при якому спостерігається 50% вилучення металу (характеристична величина, що визначає спорідненість адсорбенту до металу), змінюється в ряду: $\text{SiO}_2\text{-SN-Hg}^{2+} (<1.0) > \text{Pb}^{2+} (4.4) > \text{Cu}^{2+} (5.4) > \text{Zn}^{2+} (5.6) > \text{Cd}^{2+} (5.7)$.

До третьої групи належать криві сорбції ртуті. Вона на 80—99% вилучається $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в усьому вивченому діапазоні pH .

Можна запропонувати таку хімічну інтерпретацію причин існування кривих сорбції трьох типів. По-перше, метали, що практично не вилучаються з розчину в інтервалі pH 1—7, не взаємодіють з іммобілізованим на поверхні SiO_2 S,N -вмісним лігандом. Зростання їх адсорбції в лужному середовищі скоріше за все пояснюється йоннообінними властивостями SiO_2 , які він набуває у відповідності до схеми при $\text{pH} \geq 7$:



По-друге, взаємодією із закріпленими N,S -вмісними лігандами пояснюється сорбція тих металів, що належать до другої групи. Адсорбційна рівновага в цьому випадку описується схемою (1). Запропонована інтерпретація адсорбційних властивостей $\text{SiO}_2\text{-SN}$ добре узгоджується із здатністю вивчених металів до утворення комплексів з S,N -вмісними лігандами у водному розчині. Лужні та лужно-земельні метали, Fe(II) -комплекси з S,N -вмісними лігандами не утворюють і тому не адсорбуються модифікованим кремнеземом. Вилучення йонів ртуті також зв'язано з утворенням нею комплексів із закріпленими S,N -вмісними лігандами. Незалежність повноти вилучення Hg від кислотності розчину пояснюється високою стабільністю її комплексів з S,N -вмісними лігандами [12], що не руйнуються у помірно кислому середовищі. Аналогічну поведінку проявляють інші адсорбенти, що містять S -вмісні ліганди [13]. Умови адсорбції йонів Al та Fe(III) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ не узгоджуються із запропонованим хімізмом взаємодії йонів із закріпленими лігандами. Як видно з рис. 1, йони Al та Fe(III) відносяться до другої групи металів, сорбція яких суттєво змінюється у діапазоні pH 3—7. Проте міцних комплексів з S,N -вмісними лігандами вони не утворюють. Цікаво, що більшість ХМК, що мають азот чи сірковмісні ліганди, так само, як і $\text{SiO}_2\text{-SN}$, адсорбують йони Al та Fe(III) при $\text{pH} \geq 3$, незалежно від природи закріплених груп. Пояснення цьому ефекту дає урахування схильності солей Al та Fe до гідролізу та високої стійкості ковалентного зв'язку Si-O-Al . Скоріше за все, адсорбція солей Al та Fe(III) на поверхні більшості ХМК відбувається за рахунок їх взаємодії не із закріпленими органічними групами, а з силанольними групами поверхні SiO_2 . Таку взаємодію спрощено можна зобразити схемою:



Ізотерми сорбції йонів металів вивченими сорбентами мають подібний характер і представлені на прикладі сорбційної системи йон металу — $\text{SiO}_2\text{-SN}$ (рис. 2). Як бачимо, зі збільшенням концентрації йона металу у розчині його сорбція спочатку симбатно зростає (в деяких випадках спостерігається повне вилучення йонів з розчину), а потім досягає постійних значень — спостерігається насичення. Ізотерми сорбції можна віднести до N -

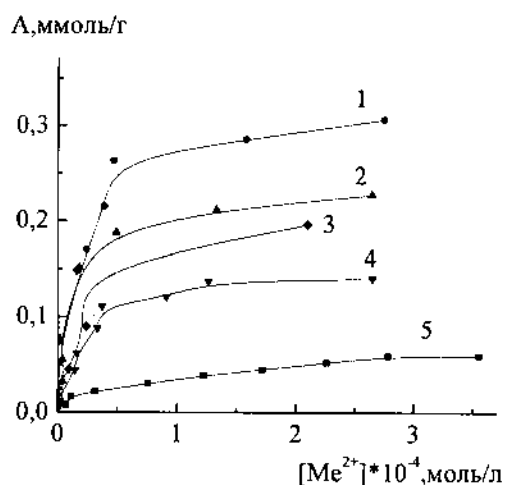


Рис. 2. Ізотерми сорбції йонів металів на $\text{SiO}_2\text{-S,N}$: 1 — Hg^{2+} ; 2 — Cu^{2+} ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Cd^{2+} ; $m_c = 0.1$ г; рН 2–7.6; $V = 25$ мл; $\tau = 10\text{--}15$ хв; $I = 0.1$ моль.

чи L-типу, який вказує на хімічну природу взаємодії металу в розчині із закріпленим реагентом, тобто на проходження реакції комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів.

Максимальна сорбційна ємність (СОЕ) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ за йонами кадмію — 0.05 ммоль/г (рН 6.5), цинку — 0.14 ммоль/г (рН 8), свинцю — 0.18 ммоль/г (рН 5.8), міді — 0.22 ммоль/г (рН 6), ртуті — 0.3 ммоль/г (рН 3.0). Низька сорбційна ємність по Cd, можливо, пояснюється низькою стабільністю його комплексів на поверхні.

Інтервали концентрацій йонів металів для їх кількісного вилучення на ізотермі сорбції визначає область Генрі. Граничні значення концентрацій (мг/г) для кількісного вилучення йонів металів модифікованими кремнеземами складають на $\text{SiO}_2\text{-SN}$: Cd — 2.7, Zn — 7.19, Cu — 11.12, Pb — 28.49, Hg — 48.14.

Для металів, адсорбція яких відбувається через їх взаємодію із закріпленими S,N-вмісними групами, був встановлений склад комплексів на поверхні. Його визначали, аналізуючи залежність логарифма коефіцієнта розподілу (Dg) як функцію від рН.

Залежність (3а) є рівнянням прямої в системі координат $\lg Dg\text{--}pH$:

$$\lg Dg = nmpH + (m \lg C_L^s + \lg K), \quad (3a)$$

$$C_i = \overline{[H_2L]} \quad \text{при } C_i \gg C_M,$$

де n — кількість заміщених протонів; m — кількість ліганду, що входить до складу комплексу; $\overline{H_2L}$, $(\overline{H_{2-n}L})_m M$ — закріплені ліганд та комплекс відповідно.

Знайдений тангенс кута (mn) нахилу висхідної ділянки залежності сорбції від кислотності середовища в цих координатах складає: для йонів цинку і кадмію $mn = 1$ (що вказує на утворення комплексу із співвідношенням метал : ліганд = 1:1); для йонів міді і свинцю $mn = 2$ (утворюється комплекс із співвідношенням метал : ліганд = 1:2).

Порівняння кривих десорбції йонів металів з аналогічними кривими сорбції свідчить про те, що сорбційно-десорбційні процеси на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ мають зворотний характер. Для десорбції йонів металів (крім Hg) з поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ застосували розчин соляної кислоти. Встановлено, що для десорбції йонів металів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} необхідна невелика кількість елюенту — $5 \cdot 10^{-3}$ л. Таким чином, можливість десорбції елементів з фази сорбенту малими об'ємами елюенту вказує на перспективність застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для концентрування йонів металів на стадії пробопідготовки у сорбційно-атомно-абсорбційному визначенні. У вивчених системах коефіцієнти розподілу досягають максимальних значень 10^4 мл/г при рівноважній концентрації металу в розчині $10^{-5}\text{--}10^{-6}$ моль/л. Це вказує на можливість ефективного використання даних сорбентів для вилучення йонів із розведених розчинів невеликими навантажками сорбентів.

Результати концентрування йонів металів наведено на прикладі деяких сорбційних систем (табл. 1). Як видно з таблиці, коефіцієнти концентрування при одноразовому циклі сорбція–десорбція складають величини порядку 3–40 в залежності від природи йону та об'єму вихідного розчину, що свідчить про придатність $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для цілей концентрування йонів вивчених металів.

Отримані результати дозволили розробити методики визначення вмісту цих йонів у питній воді. Вказані метали у питній воді знаходяться у вигляді розчинних сполук, як правило, в йонній формі. Тому така вода не потребує попередньої підготовки [14].

Запропонована методика ґрунтується на концентруванні йонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} шляхом контакту проби води з сорбентом $\text{SiO}_2\text{-SN}$ з наступним елююванням вказаних йонів металів з фази сорбенту розчином соляної кислоти та їх атомно-абсорбційному визначенні. При цьому йони Al, Fe, Hg, Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} сорбуються модифікованим кремнеземом, а катіони Fe (II), Ni, лужних та лужно-земельних металів залишаються у розчині, бо практично не вилучаються сорбентом із водного розчину при рН 6–7. Це при-

Т а б л и ц я 1

Залежність ступеня вилучення (R , %) йонів металів від об'єму розчину ($m_c = 0.05$ г; введено металу: Zn — 3.235, Cd — 5.5699, Cu — 3.3854, Pb — 10.1161 мкг; $\tau = 15$ хв; елюент 10^{-3} М HCl, $V_{ел} = 5$ мл; $n = 3$)

Сорбційна система	pH	V , л	Знайдено металу, мкг	S_r	R , %	K
Zn-SiO ₂ -SN	7.6	0.025	3.090	0.02	95.50	4.8
		0.05	3.092	0.03	95.58	9.6
		0.1	3.102	0.03	95.89	19.2
		0.2	3.200	0.05	98.92	39.6
Cd-SiO ₂ -SN	6.5	0.025	5.007	0.03	89.9	4.5
		0.05	5.125	0.05	92.0	9.2
		0.1	5.069	0.03	91.0	18.2
		0.2	5.247	0.04	94.2	37.7
Cu-SiO ₂ -SN	6.0	0.025	3.104	0.04	91.7	4.6
		0.05	3.073	0.03	90.8	9.1
		0.1	3.090	0.05	91.4	18.3
		0.2	3.089	0.03	91.3	36.5
Pb-SiO ₂ -SN	6.45	0.025	6.330	0.02	62.55	3.1
		0.05	8.390	0.04	82.91	8.3
		0.1	7.040	0.06	69.57	14.0
		0.2	6.220	0.05	61.46	25.0

водить до відокремлення і відносного концентрування металів Zn, Cd, Pb та Cu на фоні макрокомпонентів (Na, K, Ca, Mg). Десорбцію йонів у розчин проводять розчином кислоти з pH 3. Селективна десорбція Zn, Cd, Pb, та Cu дозволяє відокремити і сконцентрувати ці елементи у присутності Hg та макрокомпонентів Al та Fe, що знижує межу визначення елементів при їх виз-

Т а б л и ц я 2

Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення йонів металів у питній воді запропонованим методом ($m_c = 0.2$ г; pH 6.5–7; $V_{ел} = 5$ мл, елюент 10^{-3} М HCl; $n = 3$)

Метал	$V_{проби}$, мл	Введено	Знайдено	Знайдено запропонованим методом, мкг/мл	S_r
		мкг/мл			
Zn	50	0.03	0.085 ± 0.03	0.06 ± 0.029	0.001
Cd	500	0.001	0.0032 ± 0.01	0.0028 ± 0.01	0.01
Pb	200	0.029	0.076 ± 0.01	0.055 ± 0.01	0.005
Cu	50	0.47	0.241 ± 0.05	0.038 ± 0.05	0.02

наченні у концентраті атомно-абсорбційним методом на порядок ($MВ : Zn^{2+} = 2.19 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, $Cd^{2+} = 5.69 \cdot 10^{-4}$ мкг/мл, $Pb^{2+} = 0.0076$ мкг/мл, $Cu^{2+} = 0.0021$ мкг/мл) [9].

Методика визначення. До певного об'єму питної води (табл. 2) додають 0.2 г сорбенту, перемішують за допомогою магнітних мішалок протягом 15 хв. Потім тверду фазу відокремлюють від розчину шляхом фільтрування через фільтр "жовта стрічка". Сорбент на фільтрі промивають дистильованою водою. Для елюювання елементів додають 5 мл соляної кислоти (pH 3), перемішують впродовж 10 хв. Потім тверду фазу відокремлюють методом декантації та аналізують атомно-абсорбційним методом за умов, вказаних у роботі [8]. Вміст елементів визначають за калібрувальними графіками. Паралельно проводять холостий дослід.

Побудова калібрувального графіка. До 0.05 л дистильованої води додають 0, 0.1, 0.2, 0.5, 0.8, 1.0 мл розчину, що містить $1 \cdot 10^{-3}$ моль/л йона металу, і проводять аналіз, як описано вище. За одержаними даними будують калібрувальний графік. Діапазон лінійності: Cu, Zn — $0.05-0.4 \cdot 10^{-4}$ моль/л; Pb, Cd — $0.03-0.1 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Результати визначення йонів металів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} у питній воді наведено у табл. 2. Правильність методики перевірена методом "введено—знайдено". Дані таблиць свідчать про достатню точність і відтворюваність запропонованої методики, яка дозволяє визначити йони Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} в концентраціях на рівні та нижче ГДК.

Дослідження показали, що за допомогою сорбційного концентрування йонів визначуваних металів можна достатньо швидко і ефективно контролювати їх наявність в питній воді на рівні ГДК методом атомно-абсорбційної спектроскопії при використанні полум'я пропан—бутан—повітря.

РЕЗЮМЕ. Изучена сорбция ионов металлов на кремнеземе с ковалентно закрепленными группами пропилтиоэтиламина. Количественная сорбция наблюдается при pH ≥ 6.5 (Cu), pH ≥ 5.5 (Pb), pH ≥ 7 (Zn и Cd). Определено, что на поверхности образуются комплексы состава ML (цинк, кадмий) и ML_2 (медь, свинец). Показано, что сорбционное концентрирование на порядок уменьшает предел определения. Предложена сорбционно-атомно-абсорбционная методика, которая основана на концентрировании ионов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} с помощью химически модифицированного кремнезема. Методика позволяет определять ионы металлов в питьевой воде на уровне и ниже ПДК.

SUMMARY. The sorption of metal ions on silica with covalently grafted propylthioethyleamine groups was studied. Quantitative sorption is observed at pH 6.5 (Cu), pH 5.5 (Pb), pH 7 (Zn and Cd). It was stated that composition of complexes that are formed at the surface is ML (for Zn and Cd) and ML₂ (for Cu and Pb). The detection limit obtained by sorption concentration is one rate smaller than usual. Atomic-absorption method, based on the preconcentration of ions of Zn²⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺ is offered. The method allows to carry out determination of metal ions in waters at the level of the maximum allowable concentration.

1. Протасова Н.А. // Соросовский образоват. журн. -1998. -№ 12. -С. 32—37.
2. Blanco R.M., Villanueva M.T., Sánchez Urza J.E., Sanz-Medel A. // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**419**. -P. 137—144.
3. Antonio R. Cestari, Claudio Airoidi // *J. of colloid and interface science* -1997. -**195**. -P. 338—342.
4. Mohamed E. Mahmoud. // *Anal. Chim. Acta* -1999. -**398**. -P. 297—304.
5. Wei Xing Ma, Feng Liu, Ke An Li et al. // *Ibid.*

- 2000. -**416**. -P. 191—196.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. -Харьков: Фолио, 1997.
7. Luiza N.H. Arakaki, Claudio Airoidi // *Polyhedron.* -2000. -№ 19. -P. 367—373.
8. Пилипенко А.П., Пятницкий И.В. Аналитическая химия. Кн. 2. -М.: Химия, 1990.
9. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. -М.: Наука, 1974.
10. Упор Э., Мохави М., Новак Д. Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. -М.: Мир, 1985.
11. Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. -М.: Химия, 1987.
12. Mohamed E. Mahmoud, Maher M. Osman, Mohamed E. Amer // *Analyt. Chim. Acta.* -2000. -**415**. -P. 33—40.
13. Зайцева Г.М., Стрелко В.В., Зайцев В.М. та ін. // *Укр. хим. журн.* -2000. -**66**, № 6. -С. 92—96.
14. Фомин Г.С. Вода. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам: Энци. спр., 2-е изд., перераб. и доп. -М.: Протектор, 1995.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 20.06.2005

УДК 543.422.3:546.19

Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЫШЬЯКА (V) В ВИДЕ ИОННОГО АССОЦИАТА 10-МОЛИБДО-2-ВОЛЬФРАМОАРСЕНАТА С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ФИОЛЕТОВЫМ В МИЦЕЛЛЯРНОЙ СРЕДЕ

Изучены реакции образования и восстановления аскорбиновой кислотой молибдовольфрамовых изополикомплексов и гетерополикомплекса (ГПК) [AsMo₁₀W₂O₄₀]³⁻, а также их взаимодействие с кристаллическим фиолетовым в присутствии неионогенных ПАВ (ОП-10, АЛМ-10). Показано повышение устойчивости разнолигандного ГПК мышьяка по сравнению с молибденовым. Разработана методика определения As (V) в интервале концентраций 10⁻⁷—10⁻⁶ моль/л ($\epsilon_{540} = 1.0 \cdot 10^5$ моль⁻¹·л·см⁻¹), основанная на образовании ионного ассоциата восстановленной формы 10-молибдо-2-вольфрамоарсената с кристаллическим фиолетовым и обесцвечивании избытка красителя при подкислении в мицеллярной среде. Методика использована для определения мышьяка в водах и тальке ($S_r < 0.07$).

Мышьяк присутствует во многих объектах анализа в количествах, которые часто находятся ниже предела обнаружения наиболее распространенных фотометрических методик [1]. Принимая во внимание токсичность соединений мышьяка, необходимо дальнейшее усовершенствование методик определения его низких содержаний. В известной фотометрической методике мышьяк отделяют в виде AsH₃, а затем определяют при помощи диэтилдитиокарбамата серебра [1, 2]. До-

точно часто в качестве аналитической формы определения мышьяка используется 12-молибдо-мышьяковый гетерополикомплекс (ММК) в восстановленной форме, однако чувствительность в данном случае невысока (~10⁻⁶ моль/л) [1]. Повышения чувствительности можно достичь, применяя концентрирование экстракцией [3, 4], амплификационные методики — определение по атому лиганда (Mo) [5]. Для создания методик, альтернативных по чувствительности атомно-абсорб-

© Т.В. Симаненко, А.Б. Вишникін, Л.П. Цыганок, 2006