ХИМИЯ

УДК 544.726.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-3-92-96

Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, К.Э. Магомедов

Сорбент на основе поливинилхлорида, модифицированный меркаптобензотиазолом для концентрирования меди, кадмия и свинца

Дагестанский государственный университет; Россия, 367001, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; actron@yandex.ru

Синтезирован сорбент на основе поливинилхлорида и меркаптобензотиазола. Исследована сорбция Cu (II), Cd (II) и Pb (II) сорбентом ПВХ-МБТ в диапазоне pH от 1 до 10. Показано, что наиболее полная сорбция протекает при pH 3.8, 4.0 и 6.0 соответственно для Cu (II), Cd (II) и Pb (II). Изучена зависимость степени сорбции ионов металлов от времени. Для всех трех элементов установлено оптимальное время контакта фаз, и оно составляет 90 мин. Получены кривые насыщения элементами сорбента ПВХ-МБТ при оптимальных условиях, по которым найдены сорбционные емкости сорбента: $SEC_{Cu^{2+}} = 0,163$ ммоль/г, $SEC_{Cd^{2+}} = 0,105$ ммоль/г и $SEC_{Pb^{2+}} = 0,113$ ммоль/г.

Ключевые слова: *модифицирование поливинилхлорида, меркаптобензотиазол, тяжелые металлы, сорбция.*

Среди загрязнителей биосферы тяжелые металлы представляют наибольший интерес для различных служб контроля ее качества. Это связано с биологической активностью многих из них. В то же время количественное определение низких концентраций тяжелых металлов в объектах окружающей среды вызывает у экологов, химиков-аналитиков определенные затруднения. Это объясняется тем, что известные прямые методы определения недостаточно чувствительны. Поэтому разработка эффективных методик определения следовых количеств тяжелых металлов, особенно не требующих дорогостоящего лабораторного оборудования, является актуальной задачей [1–5].

В последнее время в аналитической практике получили широкое распространение модифицированные сорбенты, созданные иммобилизацией органических реагентов-комплексобразователей на различные полимерные носители. Такие сорбенты имеют много достоинств: они очень дешевы; избирательны к сорбируемым ионам; обладают большой сорбционной емкостью [6–8].

В данной работе представлены результаты исследования сорбционных свойств поливинилхлорида, модифицированного меркаптобензотиазолом (ПВХ-МБТ), по отношению к ионам Cu (II), Cd (II) и Pb (II).

Экспериментальная часть

Модифицирование поливинилхлорида выполняли по методике, описанной в работах [9, 10]. Нуклеофильное замещение атомов хлора в ПВХ на 2-меркаптобензотиазол

тиазольную группу проводили в циклогексаноне при температуре 95–99 °С в течение 8 ч.:

Полимер высаживали этанолом, а для полного удаления растворителя продукт дополнительно обрабатывали этанолом в аппарате Сокслета. Полимер высушивали при комнатной температуре до полного удаления экстрагента, после чего размельчали в порошок и разделяли на фракции.

Зависимость количества элемента в фазе сорбента от кислотности среды изучали в интервале pH 1–10. В серию растворов с концентрацией элемента 25 мг/л устанавливали значения pH от 1 до 10, вносили по 50 мг модифицированного сорбента и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали 2 часа при температуре 20 ± 2 °С. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента» и промывали 0,001 М HCl (для растворения осадков гидроокисей металлов). Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем до метки дистиллированной водой и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом относительно стандартных растворов.

Для исследования сорбции иона металла от времени контакта фаз готовили серию растворов с концентрацией 50 мг/л Cu (II) и 0,02 моль/л NaCl, устанавливали pH, вносили по 50 мг сорбента и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в течение определенного промежутка времени (2,5, 5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150, 180 мин). Затем раствор фильтровали через фильтр «синяя лента» и промывали 0,001 М HCl. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки, определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом.

Для изучения зависимости сорбции элемента от начальной концентрации готовили серию растворов с концентрацией от 0 до 25 мг/л Cu (II), устанавливали pH, вносили по 50 мг сорбента и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали 3 часа. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0,001 М HCl. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом по предварительно построенным градуировочным графикам.

Обсуждение результатов

Кислотность среды, будучи одним из основных факторов, влияющих на степень протекания той или иной реакции, оказывает существенное влияние на сорбцию ионов металлов. Изучение влияния pH на сорбцию меди (II), кадмия (II) и свинца (II) сорбентом ПВХ-МБТ (рис. 1) показало, что наиболее полная сорбция протекает при pH 3.8, 4.0 и 6.0 соответственно.

Рис. 1. Зависимость количества Cu (II), Cd (II) и Pb (II) в фазе сорбента ПВХ-МБТ от кислотности среды

Рис. 2. Зависимость степени сорбции Cd (II) и Pb (II) в Cu (II), фазе сорбента ПВХ-МБТ от времени при соответствующих оптимальных значениях pH

Результаты исследования зависимости степени сорбции от времени представлены на рис. 2. Из графической зависимости видно, что оптимальное время сорбции для изученных элементов составляет 90 мин, за это время устанавливается равновесие в системе «элемент–сорбент».

Статическую емкость сорбента по отдельным элементам ($CEC_{Cu^{2+}}$) определяли методом насыщения при оптимальных условиях (рис. 3).

Рис. 3. Кривая насыщения ионами Cu (II), Cd (II) и Pb (II) сорбента ПВХ-МБТ при оптимальных pH и времени

Для изученной системы “элемент–сорбент” сорбционная кривая линейна вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на “плато”). При достижении этих величин происходит насыщение функциональных групп сорбента ионами металла. Этот факт дает основание утверждать, что в точке насыщения ее проекция на ось ординат указывает на количество сорбируемого элемента на массу сорбента. Так, найденные сорбционные емкости сорбента по металлам составляют: $SEC_{Cu^{2+}} = 0,163$ ммоль/г, $SEC_{Cd^{2+}} = 0,105$ ммоль/г и $SEC_{Pb^{2+}} = 0,113$ ммоль/г.

Синтезирован сорбент на основе поливинилхлорида и меркаптобензотиазола. Исследована сорбция Cu (II), Cd (II) и Pb (II) сорбентом ПВХ-МБТ в диапазоне pH от 1 до 10. Показано, что наиболее полная сорбция протекает при pH 3.8, 4.0 и 6.0 соответственно. Изучена зависимость степени сорбции ионов металлов от времени. Установлено оптимальное время контакта фаз, которое составляет 90 мин. Получены кривые насыщения элементами сорбента ПВХ-МБТ при оптимальных условиях, по которым найдены сорбционные емкости сорбента: $SEC_{Cu^{2+}} = 0,163$ ммоль/г, $SEC_{Cd^{2+}} = 0,105$ ммоль/г и $SEC_{Pb^{2+}} = 0,113$ ммоль/г.

Основные результаты работы были доложены на Российской научно-практической конференции "Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты химической науки и образования", г. Махачкала, 8–9 декабря 2016 г.

Литература

1. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19, № 3. – С. 259–267.

2. *Rodriguez-Iruretagoiena A., Trebolazabala J., etc.* Metals and metalloids in fruits of tomatoes (*Solanum lycopersicum*) and their cultivation soils in the Basque Country: concentrations and accumulation trends // *Food Chemistry*. – 2015. – V. 173. – P. 1083–1089.
3. *Golia E.E., Dimirkou A., Mitsios I.K.* Influence of Some Soil Parameters on Heavy Metals Accumulation by Vegetables Grown in Agricultural Soils of Different Soil Orders // *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* – 2008. – V. 81. – P. 80–84.
4. *Shotyk W., Bicalho B., etc.* Trace metals in the dissolved fraction ($< 0,45 \mu\text{m}$) of the lower Athabasca River: Analytical challenges and environmental implications // *Science of the Total Environment*. – 2017. – V. 580. – P. 660–669.
5. *Díez E.G., Corella J.P., etc.* High-resolution reconstruction of the 20th century history of trace metals, major elements, and organic matter in sediments in a contaminated area of Lake Geneva, Switzerland // *Applied Geochemistry*. – 2017. – V. 78. – P. 1–11.
6. Зейналов Р.З., Татаева С.Д. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение Cu (II), Zn (II) и Cd (II) в питьевых водах // *Вестник ДГУ*. – 2013. – Вып. 1. – С. 188–193.
7. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Магомедов К.Э. Равновесные и термодинамические характеристики сорбции 2-(4'-сульфобензола) хромотроповой кислоты высокоосновным анионитом // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2016. – Т. 16, № 1. – С. 280–286.
8. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Атаева Н.И. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом // *Аналитика и контроль*. – 2013. – Т. 17, № 1. – С. 89–96.
9. Шаглаева Н.С., Баядин В.В. и др. Модификация поливинилхлорида натриевой солью 2-меркаптобензимидазола // *Журнал общей химии*. – 2014. – Т. 84, вып. 9. – С. 1563–1566.
10. Баядин В.В., Шаглаева Н.С. и др. Реакции поливинилхлорида с натриевыми производными гетероароматических и ароматических H-N- и H-S- кислот в апротонных растворителях // *Журнал общей химии*. – 2013. – Т. 83, вып. 8. – С. 1286–1293.

Поступила в редакцию 11 июня 2017 г.

UDC 544.726.2

DOI: 10.21779/2542-0321-2017-32-3-92-96

**Sorbent based on polyvinyl chloride modified by mercaptobenzothiazole
for concentrating of copper, cadmium and lead**

R.Z. Zeynalov, S.D. Tataeva, K.E. Magomedov

Dagestan State University; Russia, 367001, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a; actron@yandex.ru

Sorbent based on polyvinyl chloride and mercaptobenzothiazole is synthesized. Sorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) by sorbent PVC-MBT in a pH range of 1–10 is studied. The research has shown that the most complete sorption occurs at pH 3.8, 4.0 and 6.0, respectively Cu (II), Cd (II), and Pb (II). The dependence of the degree of adsorption of metal ions from the phase contact time are found. For all three elements the optimum contact phase time is set – 90 minutes. The saturation curves of the PVC-MBT sorbent elements were obtained under the optimal conditions for which sorption capacities of the sorbent were found: $\text{CE}_{\text{Cu}^{2+}} = 0,163 \text{ mmol/g}$, $\text{CE}_{\text{Cd}^{2+}} = 0,105 \text{ mmol/g}$ and $\text{CE}_{\text{Pb}^{2+}} = 0,113 \text{ mmol/g}$.

Keywords: *modification of PVC, mercaptobenzothiazole, heavy metals, sorption.*

Received 11 July, 2017