ХИМИЧЕСКИЕ НАУКИ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

DOI - 10.32743/UniChem.2021.83.5.11661

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ
ТЯЖЕЛЫХ ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ СУРХАНДАРЬИ**Тиллаев Холмамат Рахманович**

ст. преп. неорганической и аналитической кафедры
Термезского государственного университета,
доктор (PhD) философия химический науки,
Республика Узбекистан, г. Термез
E-mail: khurshid.eshmurodov.86@mail.ru

Холбоев Одил Зиёдулла угли

магистрант кафедры неорганической и аналитической химии
Термезского государственного университета,
Республика Узбекистан, г. Термез

SPECTROPHOTOMETRIC METHODS FOR DETERMINATION
OF HEAVY TOXIC METAL IONS IN THE WATER OF SURKHANDARYA**Kholmamat Tillaev**

Senior Lecturer of Inorganic and Analytical Department
of Termez State University,
Doctor (PhD) Philosophy of Chemical Science,
Uzbekistan, Termez

Odil Ziyodulla coals Holboyev

Master's student of inorganic and analytical department
of Termez State, University,
Uzbekistan, Termez

АННОТАЦИЯ

В статье приведены результаты опытов, лабораторных исследований определения сорбционного концентрирования суммы тяжёлых металлов: цинка (II), кадмия (II), свинца (II) и хрома (III) ионитам КФГ-1 и ТФГ-1 из водных сред. Предложены оптимальные условия концентрирования и последующего определения тяжёлых металлов на уровне одной десятой доли ПДК методом спектрофотометрии. Проведена сравнительная характеристика сорбционных свойств в интервале pH 1 – 12 ионитов ТФГ-1 и КФГ-1 по отношению к ионам кадмия (II), свинца (II), цинка (II) и хрома (III).

ABSTRACT

The article presents the results of experiments, laboratory studies for determining the sorption concentration of the sum of heavy metals: zinc (II), cadmium (II), lead (II) and chromium (III) ion exchangers KFG-1 and TFG-1 from aqueous media. Optimal conditions for the concentration and subsequent determination of heavy metals at the level of one tenth of the MPC by spectrophotometry have been proposed. Comparative characteristics of the sorption properties in the pH range 1 - 12 of TFG-1 and KFG-1 ion exchangers with respect to cadmium (II), lead (II), zinc (II) and chromium (III) ions have been carried out.

Ключевые слова: тяжелые металлы, цинк (II), кадмий (II), свинец (II), иониты КФГ-1 и ТФГ-1, спектрофотометр, сорбция, концентрирование.

Keywords: heavy metals, zinc (II), cadmium (II), lead (II), ion exchangers KFG-1 and TFG-1, spectrophotometer, sorption, concentration.

Загрязнение окружающей среды в настоящее время стало проблемой мирового значения.

Вопросы охраны природы неоднократно рассматривались на заседаниях Генеральной ассамблеи и различных конференциях ООН, а также ЮНЕСКО и других Международных организаций.

Проблемы мониторинга и охраны природной среды актуальны для государств Центрально-азиатского региона, где ощущается нехватка воды как для отраслей народного хозяйства, так и для питьевых нужд.

Исследование проводили в статических условиях из растворов сульфата меди (0,05 н, pH=3,5-3,8), никеля (0.1 н, pH=6,5), кобальта (0.1 н, pH=5,5), цинка

(0.1 н, pH=5,5), кадмия (0.1 н, pH=5,5). Исходный и равновесный растворы анализировали на содержание в них катионов металлов спектрофотометрическим методом. Поглощенное количество ионов металлов (m_{me}) рассчитывали по разности исходной и равновесной концентраций. Продолжительность контакта ионитов с растворами – 2 часов, pH растворов определяли потенциометрическим методом. Полученные результаты исследований сопоставляли с подобным, ионитом с промышленными образцами Dowex и Chelex. Результаты исследований представлены в табл.1.

Таблица 1.

Сорбционная емкость ионитов к ионам ТММ в модельных растворах и оптимальный pH растворов, COE, мг-экв/г, C=0,1 н., t=20°C

Иониты	Ионогенные группы	Параметры	Ионы ТММ					
			Cu^{2+}	Hg^{2+}	Pb^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}
КФГ-1	=NH, -COOH	COE	3,7	3,2	2,8	2,2	3,4	2,4
		pH	4,5	4,12	4,12	4,28	5,11	4,78
ТФГ-1	=NH, -COOH	COE	3,9	3,5	2,6	2,5	3,5	2,5
		pH	4,7	4,14	4,61	4,35	4,56	4,35
Dowex	=NH, -COOH	COE	3,7	3,3	2,5	2,6	3,3	2,7
		pH	4,6	4,50	4,16	4,31	4,50	4,28
Chelex	=NH, -COOH	COE	3,8	2,7	2,9	2,7	3,6	2,4
		pH	4,5	4,11	4,27	4,65	4,08	4,36

Понижение pH равновесных растворов при сорбции катионов ионитами в Cl-форме говорит также о том, что при контакте фаз происходит обменная реакция между обменивающимися ионами ионита и анионов соли. Обменная емкость ионитов по отдельным катионам, как видно из таблицы неодинакова.

Следует заметить, что по активности сорбции ионов никеля, кобальта, цинка, кадмия полученными ионитами и ионитами на основе пиридина сохраняют одинаковую последовательность. При поглощении меди эта закономерность не соблюдается. Таким образом, при поглощении катионов емкость ионитов и сила основных активных групп, по-видимому, не являются определяющими, как это указано в работе [1]. Возможно, определяющим фактором будет способность к комплексообразованию лигандных групп ионитов. Промышленные образцы АН-1, АН-2Ф имеют очень низкие сорбционные показатели, а катионы никеля, кобальта, цинка ионитами в Cl-форме вообще не сорбируются.

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на исследование сорбции ионов свинца полученными ионитами в зависимости от различных факторов.

Исследован процесс сорбции ионов меди, цинка и кадмия из их 0,1 Н растворов. Полученные данные свидетельствуют о том, что синтезированные иониты хорошо сорбируют ионы переходных металлов и

могут найти применение в процессах их сорбции из растворов.

Потенциометрические исследования ионитов в присутствии металлов и без них показали, что ход кривых титрования и образования координационных соединений зависит от ионной силы раствора, природы металла и его концентрации. Постоянная ионная сила ($\mu=0,1$) создавалась введением 0,1 М NaCl.

Как видно из рис.1, увеличение концентрации ионов металла от 0,00625 до 0,0250 ммоль/л приводит к снижению основности ионита, что является следствием понижения гидрофильности аминогрупп в процессе комплексообразования, и тем значительнее, чем больше концентрация металла - комплексообразователя.

Отличительной особенностью комплексообразующих ионообменников является образование прочных комплексов при взаимодействии ионов металлов с химически активными группами, закрепленными на полимерной матрице. Характер взаимодействия определяется природой функциональных групп, иона металла и зависит от условий сорбции. В качестве сорбентов были применены иониты с азот и серосодержащими функциональными группами (ТФГ-1 и КФГ-1) [2; 322 с.].

Установлены области спектрального проявления ионно-координационного взаимодействия изученных ионов с функциональными группами ионитов. Методом дифференциальной ИК-спектроскопии определен состав внутренней координационной

сферы ионитных аминокарбоксильных комплексов в зависимости от природы иона-комплексобразователя, pH среды, анионного состава раствора и химического строения лигандных групп ионитов. Показано, что в сильноокислых средах поглощение ионов металлов ионитами происходит за счет ионного взаимодействия комплексных катионов с протонированными аминогруппами с образованием внешне-сферных структур. Устойчивость комплексов исследуемых ионов в фазе ионитов зависит от кислотности функциональных групп: чем слабее их кислотные свойства, тем прочнее образующиеся комплексы. Прочность комплексов меди с функциональными группами в фазе ионитов мало зависит от pH равновесного раствора. Выбраны условия регенерации ионообменников. В процессе десорбции комплексы разрушаются, образующиеся компоненты и промежуточные комплексы удаляются в процессе диффузии.

Об образовании комплексов ионит – металл свидетельствуют данные ИК – спектроскопии. Во всех случаях в спектрах имеются характеристические полосы ($1400 - 1300 \text{ см}^{-1}$) связи N – Me [3 7915-7919.].

Комплексообразующие свойства ионитов в значительной степени зависят от pH контактирующего раствора. Поэтому исследована зависимость сорбционной способности синтезированных ионитов от pH среды сорбируемого раствора. Для нахождения оптимального значения pH, при котором комплексное соединение наиболее устойчиво, проведены опыты по сорбции металлов на полученных ионитах из 0,05 н растворов солей в диапазоне pH от 2 до 8, при этом соотношение аминогрупп в ионите, находящимся в протонированной (AmH^+) и гидратной ($\text{Am}\dots\text{НОН}$) формах, изменяется.

Рисунок 1. Зависимость сорбционной способности ионитов на основе ТФГ-1 от pH среды (1-Zn (II), 2-Cd (II) и 3-Pb (II))

Как видно из рисунка 1, во всех случаях, чем выше значение pH раствора, тем больше емкость ионита по металлу, так как с увеличением pH среды содержание аминогрупп в гидратной форме возрастает. Однако, такая закономерность соблюдается до определенного значения pH, выше которого наблюдается выпадение осадка гидроокиси металла. Самая низкая закомплексованность характерна для протонированной формы ионита, которая теоретически совсем не должна образовывать координационные соединения с ионами металла, так как связь азот-водород прочнее, чем азот-металл [4].

Образование комплекса функциональных групп в протонированной форме с ионами металла, по-видимому, связано с наличием еще некоторого количества аминогрупп в гидратированном состоянии, поскольку достижение полной протонизации

сетчатых полиэлектролитов не всегда является возможным из-за большой плотности зарядов полимеров. Этим и объясняется факт повышения сорбционной способности полимеров с увеличением pH среды.

Результаты сорбционной способности ионитов показывают, что закомплексованность свинца(II) возрастает и достигает максимального поглощения при pH, равном 4-5. В более щелочной среде наряду с комплексеобразованием наблюдается образование осадков гидроокисей и основных солей из-за высокого значения pH в твердой фазе ионита.

Установлено, что использование сорбционных свойств синтезированных полифункциональных ионитов на основе олигомеров эпихлоргидрина, его сополимеров со стиролом и полиаминов является перспективным и дает основание рекомендовать данные иониты для концентрирования и разделения ионов переходных металлов, для удаления их следов

из растворов солей, не способных к образованию координационных соединений с азотом.

Определена статическая сорбционная емкость исследуемых сорбентов по ионам Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и изучена ее зависимость от различных факторов (рН среды, концентрации солей металлов, температуры и времени сорбции). ССЕ ионитов по ионам металлов находится в пределах 3,8- 4,1 для Zn^{2+} ; 4-4,7 для Pb^{2+} и 3,1- 3,9 мг-экв/г для Cd^{2+} . Наиболее высокая емкость достигается при соотношении ионит: металл равном 1:2.

Выводы. Предложены методики сорбционного концентрирования суммы тяжёлых металлов: цинка

(II), кадмия (II), свинца (II) ионитам КФГ-1 и ТФГ-1 из водных сред. Предложены оптимальные условия концентрирования и последующего определения тяжёлых металлов на уровне одной десятой доли ПДК методами спектрофотометрии. Проведена сравнительная характеристика сорбционных свойств в интервале рН 1 – 12 ионитов ТФГ-1 и КФГ-1 по отношению к ионам кадмия (II), свинца (II), меди (II), цинка (II), ртути (II) и хрома (III). Вычислены константы ионизации ТТМ на основе результатов интегрального и дифференциального потенциометрического титрования и рекомендованы по предварительному расчету массы сорбентов для 100% -ного извлечения исследованных ионов тяжёлых металлов из водных растворов.

Список литературы:

1. Зейналов Р.С. Полимерные комплексообразующие сорбенты на основе анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты для определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах // дисс. к.х.н., Краснодар, 2015, с.40-45
2. Янин Е.П. Техногенные геохимические ассоциации в донных отложениях малых рек. – М.: Мир, 2002. – с. 322.
3. Eyrikh S.S. Papina T.S. Representative sampling method as a key stage of quality assurance of analytical data for the annual contaminant loads calculations // Proc. of 6-th International Conference on mercury as a global pollutant. – Minamata, Japan, October 2001. – p. 7915-7919.
4. Novotny V. Diffuse (nonpoint) pollution – a political, institutional and fiscal problem // J. Water Pollution Control Federation. – 1988. – Vol. 60. – № 8. –p. 1404-1413.