

УДК 543.32/34

UDC 543.32/34

02.00.00 Химические науки

Chemistry

ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПОЛИСТИРОЛ-АЗО-О-ФЕНОЛ-АЗО-РОДАНИНА С ИОНАМИ ЦИНКА И КАДМИЯ**STUDY OF THE INTERACTION OF POLY-STYRENE-AZO-O-PHENOL-AZO-RHODANINE WITH ZINC IONS AND CADMIUM**

Бабуев Магомед Абдурахманович

к.х.н., доцент

РИНЦ SPIN-код= 8285-6496

Дагестанский государственный университет, химический факультет, Махачкала, Россияbabuev77@mail.ru

Babuev Magomed Abdurahmanovich

Cand.Chem.Sci., associate professor

RSCI SPIN-code= 8285-6496

Dagestan State University, Department of Chemistry, Makhachkala, Russiababuev77@mail.ru

Увайсова Саида Магомедзагировна

аспирант 1 года обучения

РИНЦ SPIN-код= 3753-0877

*Дагестанский государственный университет, химический факультет, Махачкала, Россия**367000, Россия, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева 43 «а», saidohka_2008@mail.ru*

Uvaysova Saida Magomedzagirovna

1st year post-graduate student

RSCI SPIN-code= 3753-0877

*Dagestan State University, Department of Chemistry, Mahachkala, Russia**367000, Russia, Republic of Dagestan, M. Gadzhieva St. 43a, saidohka_2008@mail.ru*

Со времени промышленной революции, ежегодно в воду выбрасывается огромное количество загрязняющих веществ, большую часть которых занимают токсичные металлы. Они широко распространены в окружающей среде, а их накопление представляет угрозу здоровью человека. Известно, что кадмий и цинк при повышенных концентрациях негативно влияют на природу. В современных технологиях очистки сточных вод широко применяются полимерные сорбенты с хелатообразующими свойствами. Использование полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) позволяет осуществить индивидуальное или групповое выделение микроэлементов из больших объемов растворов сложного состава, снизить предел обнаружения, устранить или значительно снизить влияние макрокомпонентов, что повышает эффективность очистки. В данной статье приводятся результаты исследования условий взаимодействия ионов цинка (II) и кадмия (II) с полимерным хелатообразующим сорбентом – полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином. Установлены оптимальные значения условий сорбции ионов цинка (II) и кадмия (II). Изучено мешающее влияние макро- и микрокомпонентов вод на сорбцию исследуемых ионов. Максимальная десорбция ионов металлов достигается промыванием концентрата 10 мл 2 М раствором соляной кислоты. Полученные данные свидетельствуют о перспективности использования изучаемого сорбента для концентрирования и выделения ионов цинка (II) и кадмия (II)

Ключевые слова: ПОЛИМЕРНЫЙ СОРБЕНТ, ИОНЫ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ, КАДМИЙ, ЦИНК, КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Since the industrial revolution a huge amount of pollutants emitted annually into the water most of which is occupied by toxic metals. These metals widely distributed in the environment and of accumulation of a threat to human health. It is known, that cadmium and zinc at high concentrations have a negative impact on nature. In modern wastewater treatment technology we widely use polymeric sorbents with chelating properties. The use of polymeric chelating sorbents (PCS) usage allows separating individual or group trace elements from large volumes of solutions of complex composition, lowering the limit of detection, eliminating or reducing significantly the impact of macro-components which increases the cleaning efficiency. The article presents the results of a study of conditions of interaction of zinc (II) ions and cadmium (II) with PCT - polystyrene-azo-o-phenol-azo-rhodanine. We found the optimal values of the conditions for zinc (II) ions and cadmium (II) sorption. We investigated the effect of interfering of the macro- and micro- water components with the sorption of the ions studied. Maximum desorption of metal ions is achieved by washing the concentrate with 10 ml of 2M hydrochloric acid. The data indicate availability of the investigated sorbent for concentration and separation of zinc (II) ions and cadmium (II)

Keywords: POLYMERIC SORBENTS, HEAVY METAL IONS, CADMIUM, ZINC, CONCENTRATION

Введение

Повышенные концентрации ионов кадмия и цинка негативно влияют на окружающую среду. Накопление ионов цинка вызывает злокачественные новообразования, кроме этого сульфид цинка обладает мутагенным действием и может вызвать изменения наследственности. Ионы кадмия, накапливаясь в организмах, вызывают тератогенные действия, то есть способны вызвать уродство у рождающихся детей.

В настоящее время наибольшее поступление тяжелых металлов осуществляется со сточными водами. В связи с этим контроль содержания ионов кадмия и цинка в сточных водах является актуальной задачей экологии.

Несмотря на достаточное число методов анализа, обеспечивающих низкий предел обнаружения, прямое определение в водах (морских, речных) возможно лишь для ограниченного количества элементов [1]. Для повышения чувствительности определения микроколичеств элементов методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) требуется концентрирование из больших объемов воды. Применяемые методы концентрирования должны быть экспрессными, избирательными и простыми. Этим требованиям отвечают сорбционные методы [2-5], особенно с применением хелатообразующих сорбентов [6-9]. Характерным отличием хелатообразующих сорбентов является наличие в полимерной матрице химически активных групп. Азосоединения на основе роданина и ароматических аминов, содержащих солеобразующие группы ($-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$) представляют интерес для определения тяжелых металлов [10-12].

Использование полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) позволяет осуществить индивидуальное или групповое выделение микроэлементов из больших объемов растворов сложного состава, снизить предел

обнаружения, устранить или значительно снизить предел обнаружения влияние макрокомпонетов, что повышает надежность и точность анализа.

В связи с этим, целью данной работы является изучение оптимальных условий взаимодействия ионов цинка и кадмия с полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином (ПАФАР).

Для достижения поставленной цели решены следующие задачи:

- Изучение оптимальных условий взаимодействия ПАФАР с ионами цинка и кадмия;
- Изучение влияния матричных элементов вод на сорбцию ионов изучаемых элементов.

Экспериментальные данные получали по методикам, описанным в работах [13-15].

Результаты и их обсуждение

Количественная сорбция ионов цинка (II) исследуемым сорбентом протекает в интервале значений pH 8,0-10,0; кадмия (II) 5,0-10,0. Перекрывающиеся интервалы оптимальных значений pH цинка (II) и кадмия (II) (рисунок 1) указывают на возможность их группового концентрирования исследуемым сорбентом.

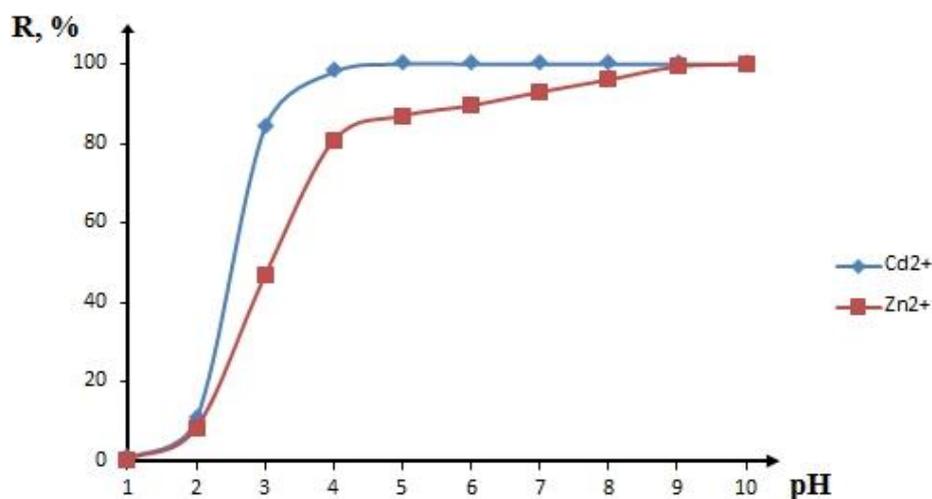


Рисунок 1 – Зависимость степени извлечения ионов цинка и кадмия полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином от pH

Исследование кинетики сорбции металлов показывает, что для изучаемого сорбента характерна сравнительно высокая скорость сорбции рассматриваемых ионов элементов. Для достижения максимальной степени сорбции исследуемых ионов металлов время сорбции (при оптимальном значении pH) составляет 30-40 мин. Графические зависимости степени сорбции ионов металлов от времени контакта фаз представлены на рисунке 2.

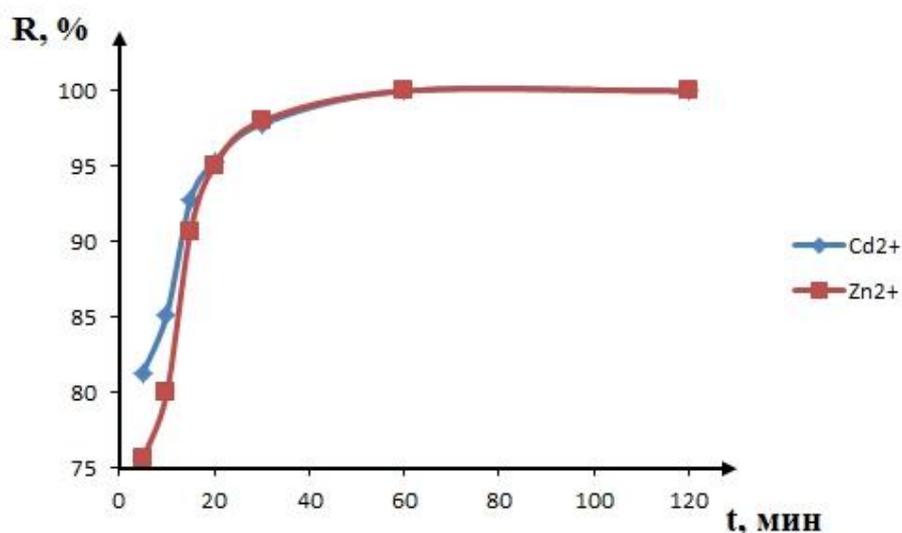


Рисунок 2 – Зависимость степени извлечения ионов цинка и кадмия полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином от времени контакта фаз

Сорбционная емкость сорбента обуславливается концентрацией его ФАГ в единице массы полимерной матрицы. Она пропорциональна количеству ФАГ в фазе полимера, однако прямолинейная зависимость не всегда соблюдается, что подтверждается экспериментальными данными.

Данные по анализу кривых насыщения (рисунок 3) дают основание предполагать, что в точке насыщения их проекции на ось ординат указывают на величину сорбционной емкости сорбента по отношению к изучаемому элементу SEC_{Me} (мг/г).

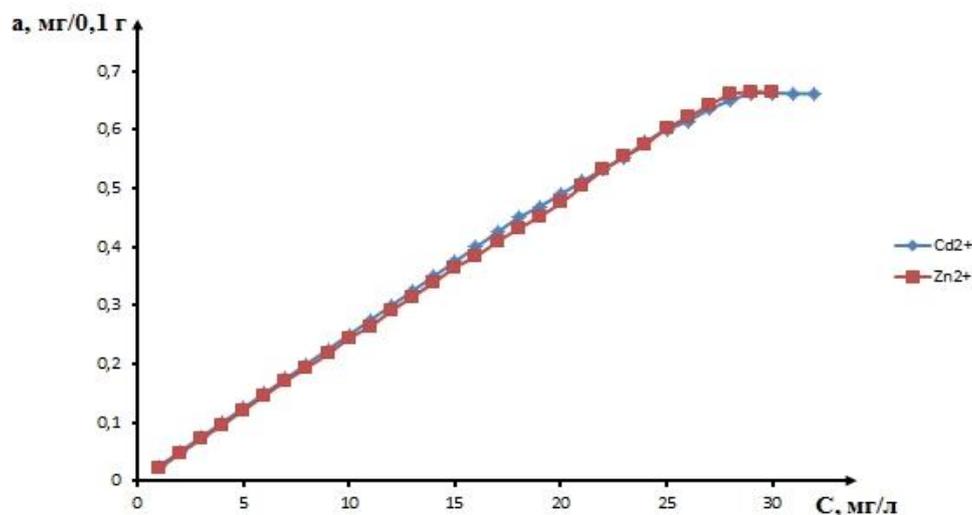


Рисунок 3 – Кривая насыщения полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина ионами цинка и кадмия ($m=0,1$ г.; $V=25$ мл)

Как показывают экспериментальные данные, емкость сорбента по ионам кадмия и цинка составила 0,1 ммоль/г и 0,06 ммоль/г, соответственно.

Исходя из формы начального участка изотерма сорбции ионов цинка (II) полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином (рисунок 4) относится к классу L. Параллельная ориентация молекул растворенного вещества приводит к изотермам L-типа. Исходя из формы начального участка изотерма сорбции ионов кадмия (II) полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином (рисунок 4) относится к классу H. Изотермы класса H наблюдаются при чрезвычайно сильной адсорбции при очень низких концентрациях и в тех случаях, когда сопровождается образованием химических соединений.

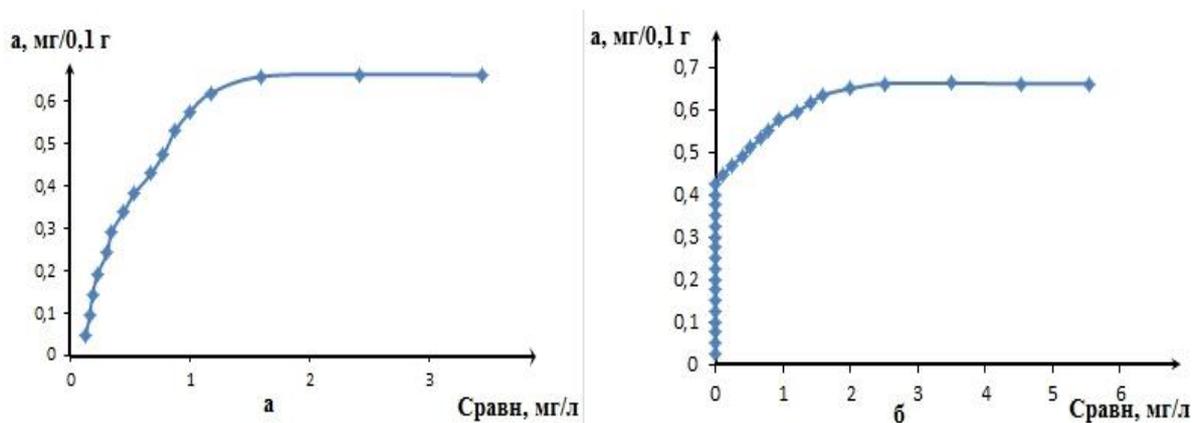


Рисунок 4 – Изотерма сорбции ионов цинка (а) и кадмия (б) полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином

Для объяснения экспериментальных данных были применены следующие уравнения изотерм, которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом:

$$\frac{C_p}{a} = \frac{1}{a_\infty \cdot b} + \frac{1}{a_\infty} \cdot C_p - \text{уравнение Лэнгмюра}$$

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \cdot \lg C_p - \text{уравнение Фрейндлиха}$$

$$a = A + \frac{2,303}{f} \lg C_p - \text{уравнение Темкина}$$

где **b** – константа уравнения Лэнгмюра,
n, **K** – константы уравнения Фрейндлиха,
A и **f** – константы уравнения Темкина.

Как показали результаты исследований, процесс сорбции ионов цинка (II) описывается всеми вышеперечисленными уравнениями изотерм, но наибольшей точностью описывается уравнением Фрейндлиха. Для описания процесса сорбции ионов кадмия (II) уравнение Темкина не подходит. Уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха удовлетворительно описывают данный процесс.

Для расчета констант уравнений построены графические зависимости $C_p/a - C_p$, $\lg C_p - \lg a$ и $a - \lg C_p$ (рисунки 5, 6 и 7)

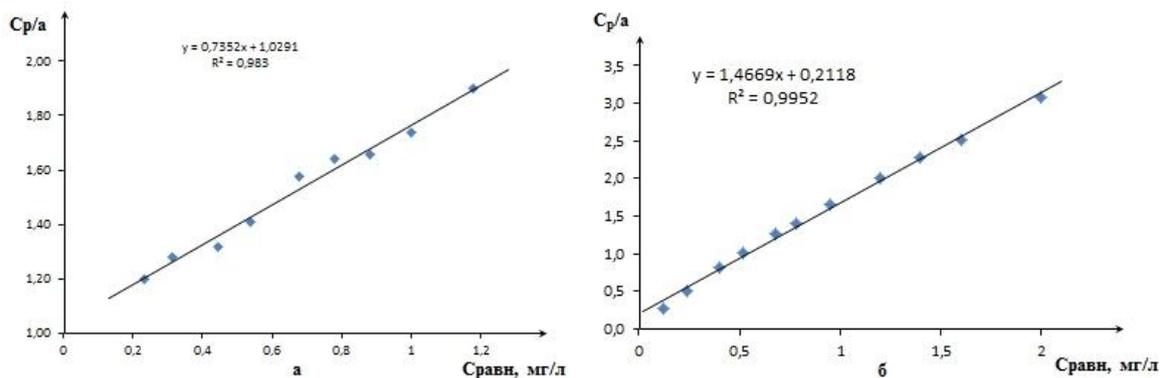


Рисунок 5 – Графическая зависимость $C_p/a - C_p$ для ионов цинка (а) и кадмия (б)

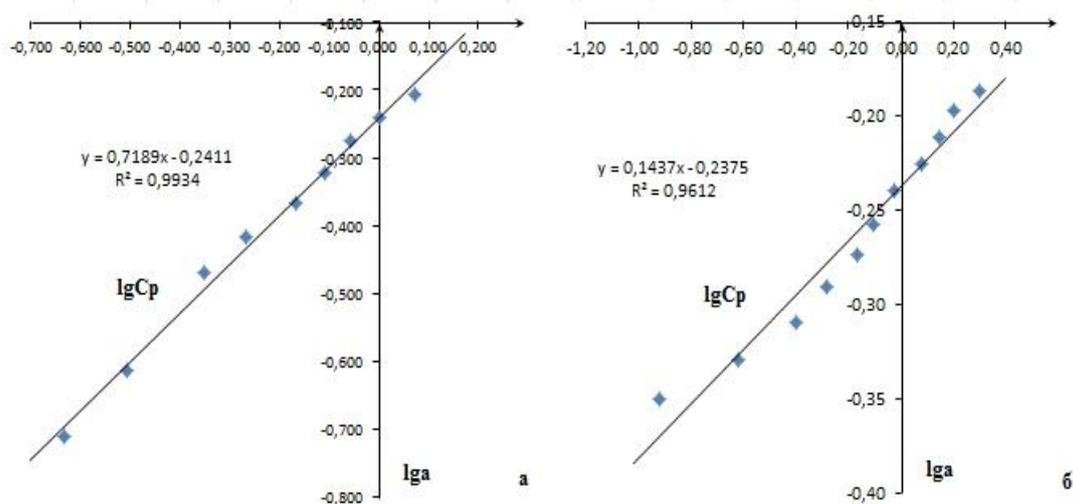


Рисунок 6 – Графическая зависимость $lgC_p - lga$ для ионов цинка (а) и кадмия (б)

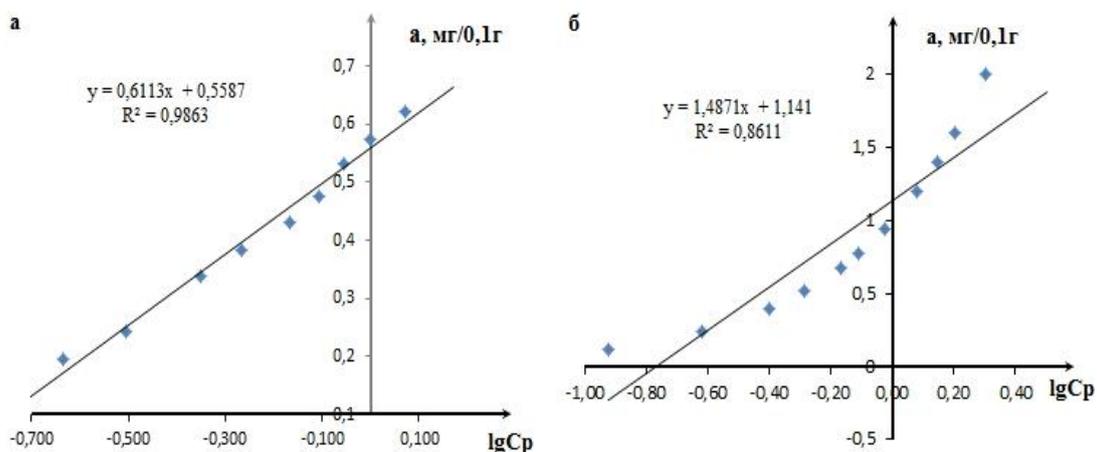


Рисунок 7 – Графическая зависимость $lgC_p - a$ для ионов цинка (а) и кадмия (б)

Константы уравнений и коэффициенты детерминированности приведены в таблице 1, из которой видно, что для описания адсорбции ионов цинка предпочтительна изотерма Фрейндлиха, а для ионов кадмия – изотерма Лэнгмюра.

Таблица 1.

Константы уравнений Лэнгмюра, Фрейндлиха и Темкина

Ион	Лэнгмюр			Фрейндлих			Темкин		
	a_{∞}	B	R^2	n	lgK	R^2	f	A	R^2
Zn ²⁺	1,36	0,71	0,983	1,39	-0,241	0,993	3,77	0,559	0,986
Cd ²⁺	0,86	5,49	0,995	6,96	-0,238	0,961	1,55	1,141	0,861

Экспериментально установлено, что количественная десорбция ионов цинка (II) и кадмия (II) достигается промыванием концентрата 10 мл 2 М раствором соляной кислоты. Возможность количественной десорбции ионов позволяет быстро извлекать сорбированные ионы раствором минеральной кислоты, а в случае ПХС многократно использовать его после регенерации, так как 2 М раствор соляной кислоты не разрушает изучаемый сорбент.

Избирательность хелатообразующих сорбентов к отдельным ионам металлов обусловлена свойствами функциональных групп и проявляется в определенных условиях. Существенно повысить избирательность сорбентов можно, в частности, введением в раствор маскирующих реагентов.

Полученные результаты избирательности действия исследуемого сорбента по отношению к Zn (II) и Cd (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов вод приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции Zn (II) и Cd (II) полистирол-азо-о-фенол-азо-роданином

Мешающий ион (M ⁿ⁺)	Массовые соотношения	
	[M]:[Zn ²⁺]	[M]:[Cd ²⁺]
Na ⁺	1·10 ³	1·10 ⁴
K ⁺	1·10 ³	1·10 ⁴
Ca ²⁺	5·10 ²	1·10 ³
Mg ²⁺	1·10 ²	1·10 ³
Cu ²⁺	10	60

Выводы

1. Установленные оптимальные значения условий сорбции (сорбция ионов цинка протекает в интервале значений pH 8,0 – 10,0, сорбция ионов кадмия – 5,0-10,0; время контакта фаз 30-40 мин) свидетельствуют о перспективности использования изучаемого сорбента для концентрирования и выделения.

2. На основании полученных данных по изотермам сорбции видно, что для описания адсорбции ионов цинка предпочтительна изотерма Фрейндлиха, а для ионов кадмия – изотерма Лэнгмюра.

3. Изучение мешающего влияния макро- и микрокомпонентов вод на сорбцию исследуемых ионов указывает на перспективность применения полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина для извлечения ионов цинка и кадмия из реальных объектов.

Работа выполнена в рамках программы «УМНИК».

Литература

1. Райтман Л.И., Павлович Ю.А., Брайнина Х.З. Определение различных форм соединений металлов в природных водах // Журн. аналит. химии. 1981. Т. 36. № 5. С. 1008-1018

2. С.И. Ойболатова, С.Д. Татаева, А.Ш. Рамазанов Исследование взаимодействия люмомагнезона с ионами цинка и кадмия в гетерогенной среде // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. С. 189-194.
3. Золотов Ю.А. Концентрирование при определении микроэлементов // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 7. С. 1289-1311
4. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. -М.: Наука, 1980. 190 с.
5. Мясоедова Г.В., Щербинина Н.И., Саввин С.Б. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов и их определение в природных водах // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 8. С. 1503-1514
6. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. -М.: Наука, 1984. 171 с.
7. Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, Н.И. Атаева Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17. № 1. С. 89-96.
8. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенным атомно-абсорбционным методом / Р.А. Алиева, С.З. Гамидов, Ф.М. Чырагов, А.А. Азизов // Журнал аналитической химии. 2005. Т. 60. № 12. С. 1251-1254.
9. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, А.В. Чеброва, Ю.Г. Розовский // Журнал аналитической химии. 2008. Т. 63. № 3. С. 231-236.
10. Р.Ф. Прописцова, С.Б. Саввин. Синтез и свойства азосоединений на основе роданина и тиороданина. // Журн. анал. химии. 1973. Т. 28. № 2. С. 2277-2283.
11. Р.Ф. Гурьева, С.Б. Саввин. Сорбционно – фотометрическое определение благородных и тяжелых металлов с иммобилизованными азороданинами и сульфонитрофенолом М. // Журн. анал. химии. 1997. Т. 52. № 3. С. 247-252.
12. Р.Ф. Гурьева, Л.М. Трутнева, С.Б. Саввин. Новые реагенты на основе 3 – замещенных роданина и тиопропиороданина. // Журн. анал. химии. 1978. Т. 33. № 4. С. 632-641.
13. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). -М.: Химия. 1980. 336 с.
14. Толмачев В.Н., Колесников Б.Н., Бобок Е.Б.// Высокомолекулярные соединения. 1965. Т.7. №5. С.1941-1945.
15. Дорофеев Д.Н. Концентрирование свинца и марганца полимерными хелатными сорбентами и их определение в объектах окружающей среды. Дис.... канд. хим. наук. М.: Курский гос. педагог. ун-т, 1999. 170 с.

References

1. Rajtman L.I., Pavlovich Ju.A., Brajnina H.Z. Opredelenie razlichnyh form soedinenij metallov v prirodnyh vodah // Zhurn. analit. himii. 1981. Т. 36. № 5. S. 1008-1018
2. S.I. Ojbolatova, S.D. Tataeva, A.Sh. Ramazanov Issledovanie vzaimodejstvija ljumomagnezona s ionami cinka i kadmija v geterogennoj srede // Vestnik Dagestanskogo gosudarstvennogo universiteta. 2014. Vyp. 1. S. 189-194.
3. Zolotov Ju.A. Konkcentrirovanie pri opredelenii mikrojelementov // Uspеhi himii. 1980. Т. 49. № 7. S. 1289-1311
4. Basargin N.N., Rozovskij Ju.G., Zharova V.M. i dr. Organicheskie reagenty i helatnye sorbenty v analize mineral'nyh ob#ektov. -М.: Nauka, 1980. 190 s.

5. Mjasoedova G.V., Shherbinina N.I., Savvin S.B. Sorbcionnye metody koncentrirovaniya mikrojelementov i ih opredeleie v prirodnyh vodah // Zhurn. analit. himii. 1983. T. 38. № 8. S. 1503-1514
6. Mjasoedova G.V., Savvin S.B. Helatoobrazujushhie sorbenty. -M.: Nauka, 1984. 171 s.
7. R.Z. Zejnalov, S.D. Tataeva, N.I. Ataeva Koncentrirovanie i opredelenie medi, cinka i kadmija helatoobrazujushhim modificirovannym sorbentom // Analitika i kontrol'. 2013. T. 17. № 1. S. 89-96.
8. Predvaritel'noe koncentrirovanie kadmija i cinka na helatoobrazujushhem sorbente i ih opredelenie plamennym atomno-absorbcionnym metodom / R.A. Alieva, S.Z. Gamidov, F.M. Chyragov, A.A. Azizov // Zhurnal analiticheskoj himii. 2005. T. 60. № 12. S. 1251-1254.
9. Sorbcija cinka polimernymi helatoobrazujushhimi sorbentami i ee primenenie v analize prirodnyh vod / N.N. Basargin, Je.R. Oskot-skaja, A.V. Chebrova, Ju.G. Rozovskij // Zhurnal analiticheskoj himii. 2008. T. 63. № 3. S. 231-236.
10. R.F. Propiscova, S.B. Savvin. Sintez i svojstva azosoedinenij na osnove rodanina i tiorodanina. // Zhurn. anal. himii. 1973. T. 28. № 2. S. 2277-2283.
11. R.F. Gur'eva, S.B. Savvin. Sorbcionno – fotometriceskoe opredelenie blagorodnyh i tjazhelyh metallov s immobilizovannymi azorodaninami i sul'fonitrofenolom M. // Zhurn. anal. himii. 1997. T. 52. № 3. S. 247-252.
12. R.F. Gur'eva, L.M. Trutneva, S.B. Savvin. Novye reagenty na osnove 3 – zameshennyh rodanina i tiopropiorodanina. // Zhurn. anal. himii. 1978. T. 33. № 4. S. 632-641.
13. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. Kompleksoobrazujushhie ionity (kompleksity). -M.: Himija. 1980. 336 s.
14. Tolmachev V.N., Kolesnikov B.N., Bobok E.B.// Vysokomolekuljarnye soedinenija. 1965. T.7. №5. S.1941-1945.
15. Dorofeev D.N. Koncentrirovanie svinca i marganca polimernymi helatnymi sorbentami i ih opredelenie v ob#ektah okružhajushhej sredy. Dis.... kand. him. nauk. M.: Kurskij gos. pedagog. un-t, 1999. 170 s.