

KİMYA

УДК 543.211

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ ХЕЛАТО-
ОБРАЗУЮЩИМИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ СОРБЕНТАМИ****Р.А.АЛИЕВА, Г.Г.НАЗАРОВА, Ф.Н.БАХМАНОВА,
С.З.ГАМИДОВ, Ф.М.ЧЫРАГОВ***Бакинский Государственный Университет
fidan_chem@rambler.ru*

Модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом аминами были синтезированы два хелатообразующих сорбента содержащих фрагменты 4-амино-тиоурацила (С1) и 2,4-диамин-6-фениль-триазина 1,3,5 (С2). Были исследованы сорбционные условия кадмия с этими сорбентами. Результаты исследования показали, что максимальная сорбция сорбентов С1 и С2 наблюдается при рН 7. Было исследовано влияние различных кислот на десорбцию кадмия из сорбента. Разработанная методика была применена для определения этого иона в нефтяном шламе путем концентрирования.

Ключевые слова: сорбент, определение, кадмий, десорбция, нефтяной шлам.

Тяжелые металлы, такие как кадмий, попадающий в окружающую среду в результате антропогенной деятельности человека, является опасным загрязнителем природы. Миграционная способность катионов металлов в водах и почвах зависит от процессов их адсорбции-десорбции на поверхности минералов [1, 2]. Для определения и выделения кадмия часто используют спектрофотометрические, хроматографические, сорбционные методы [3-5]. Основные методики определения ионов не всегда удовлетворяют современные требования по пределу обнаружения и требуют их отделения от сопутствующих элементов. Для повышения чувствительности перспективны комбинированные методы, включающие предварительное концентрирование.

Использование методов предварительного концентрирования позволяет выделять микроэлементы из большого объема солевого раствора сложного состава, понизить предел обнаружения, устранить или значи-

тельно уменьшить влияние макрокомпонентов, что повышает точность и правильность анализа.

Одними из наиболее распространенных сорбентов тяжелых металлов в окружающей среде являются хелатообразующие сорбенты на основе матрицы малеинового ангидрида со стиролом. В ряде работ [6-10] представлены экспериментальные исследования по сорбции тяжелых металлов, в которых установлены факторы, влияющие на сорбцию (рН, концентрация адсорбата и адсорбента, ионная сила).

В продолжение этих работ целью настоящего исследования является изучение сорбции кадмия хелатообразующими сорбентами на основе матрицы малеинового ангидрида со стиролом содержащим фрагменты 4-амино-тиоурацила (С1) и 2,4-диамин-6-фениль-триазина 1,3,5 (С2).

Экспериментальная часть

Использованы реактивы квалификации х.ч. Раствор кадмия (10^{-2} М) готовили растворением в дистиллированной воде точной навески $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [11]. Рабочие растворы получали разбавлением исходного. 2,3,4-тригидрокси-4'-фтор-азобензол (R) получен азосочетанием диазотированного амина с пирогаллолом в слабокислой среде по методике [12].

Используемые в работе сорбенты, содержащие фрагменты 4-амино-тиоурацила (С1) и 2,4-диамин-6-фениль-триазин 1,3,5 (С2) синтезированы по методике [13].

Синтез сорбентов на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом. Радиальная сополимеризация малеинового ангидрида со стиролом проводится в бензольном растворе на водяной бане ($75-80$ °С) в течение 140 минут. В качестве инициатора использован азобисизобутиронитрил, перекристаллизованный в этаноле. Полученный сополимер промывают бензолом и сушат в сушильном шкафу при 50 °С до получения постоянной массы. Выход сополимера составляет 95-97%. Из литературы известно, что малеиновый ангидрид образует со стиролом линейный последовательный сополимер с молярным соотношением 1:1. К полученному сополимеру добавляют рассчитанное количество формальдегида и соответствующего амина. Реакцию проводят на песочной бане при непрерывном перемешивании. Из-за того, что реакцию проводят в водной среде, ангидридные группы в составе сополимера подвергаются гидролизу.

В результате взаимодействия формальдегида и амина в системе образуется неустойчивый карбониламин. Полученный карбониламин взаимодействует с карбоксильными группами макромолекулы и вводимый фрагмент амина входит в макромолекулу. Для применения в анализе гра-

нулы сорбента растирали в агатовой ступке и просеивали через сито (0,14 мм).

Идентификация сорбентов проводилась методом ИК-спектроскопии.

Изучение кислотно-основных свойств сорбентов проводили рН-метрическим титрованием стандартным раствором щелочи (KOH) при постоянной ионной силе раствора (1 моль/л KCl). Сорбция кадмия изучалась в статическом режиме. Необходимую кислотность среды создавали (поддерживали) растворами HCl, NaOH и аммиачно-ацетатными буферными растворами. Время установления равновесия в системе определяли в ходе предварительных кинетических экспериментов. Концентрацию кадмия в равновесных растворах определяли спектрофотометрическим методом. Исходная концентрация реагентов в сорбционных экспериментах составляла 10^{-3} моль/л. Величину сорбции, выраженную мг/г, рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_{\text{равн}}) \cdot V}{m}$$

где C_0 -начальная концентрация металла в растворе, моль/л; $C_{\text{равн}}$ - равновесная концентрация раствора после сорбции, моль/л; V -объем раствора, из которого ведется сорбция, л; m -масса сорбента, г. Степень сорбции (%) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma(\%) = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{C_0} \cdot 100$$

Оптическая плотность растворов измерялась на фотоколориметре КФК 2 ($l=1\text{см}$). Концентрацию ионов водорода определяли на иономере PHS-25. Все измерения проводили при температуре $20 \pm 2^\circ$.

Результаты и их обсуждение

Определение полной статической сорбционной емкости сорбентов по иону калия. Обычно в состав хелатообразующих сорбентов кроме групп, образующих хелатоциклы с металлами, входят и другие неионные группы. Поэтому полная статическая сорбционная емкость сорбента зависит от количества функциональных групп, способных к сорбции. Сорбционные свойства полимерного сорбента определяются количеством функциональных групп в массовой (объемной) единице полимера. Кроме этого на избирательность сорбции в определенной мере влияют кислотно-основные свойства функциональных групп. Кислотно-основные константы ионизации полимерных сорбентов являются одними из основных свойств. Что бы определить константу ионизации сорбентов в начале была изучена его полная статическая сорбционная емкость по иону K^+ ($COE K^+ = 7,1$ ммоль/г для С1 и $COE K^+ = 11,4$ ммоль/г для С2) и известной методикой было проведено потенциометрическое титрование [14].

На основе результатов потенциометрического титрования была построена дифференциальная кривая титрования $\frac{\Delta pH}{\Delta V} = f(V_{\text{кон}})$ (Рис.1).

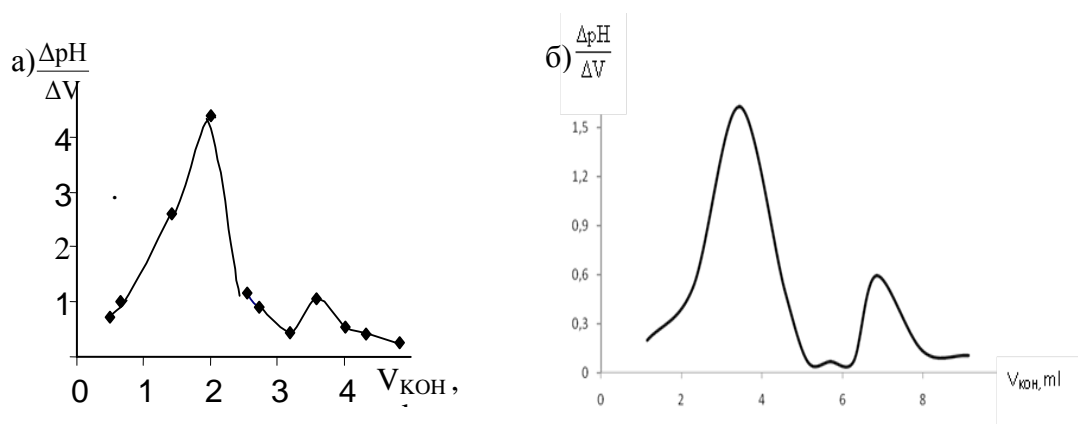
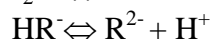


Рис.1. Дифференциальная кривая титрования сорбентов: а-С1; б-С2

Из рис 1 видно, что полученный сорбент содержит две разные ионогенные группы. Так что ионизация сорбента происходит в двух стадиях:



Константа ионизации сорбента была рассчитана модифицированным уравнением Гандерсон-Гассельбаха [14].

Измерив, значение рН растворов над сорбентом для каждого значения α , строили зависимость $pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$. По величине тангенса угла наклона прямой вычисляли параметры m ($\text{tg } \alpha = m$).

Графическое определение константы ионизации сорбента показано на рисунке 2. Полученные кислотно-основные характеристики сорбента представлены в таблице 1.

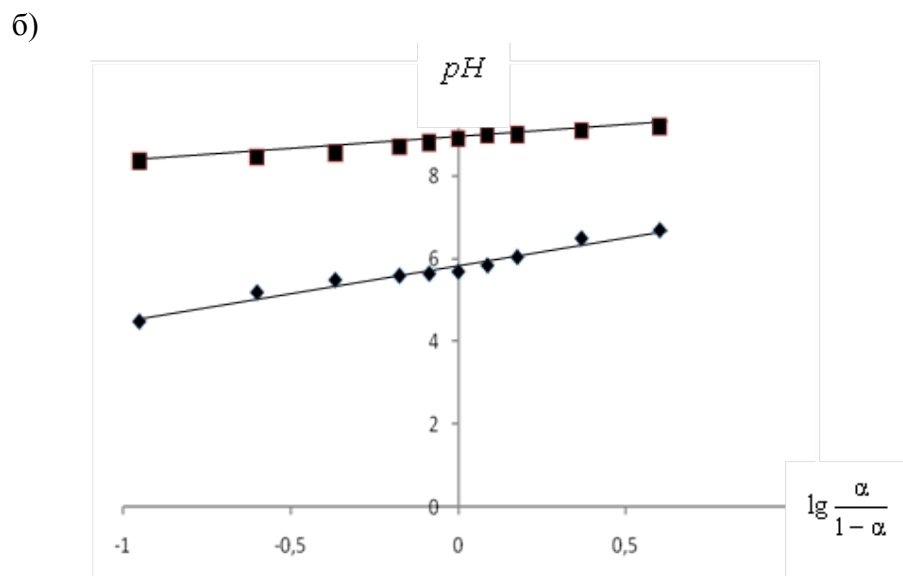
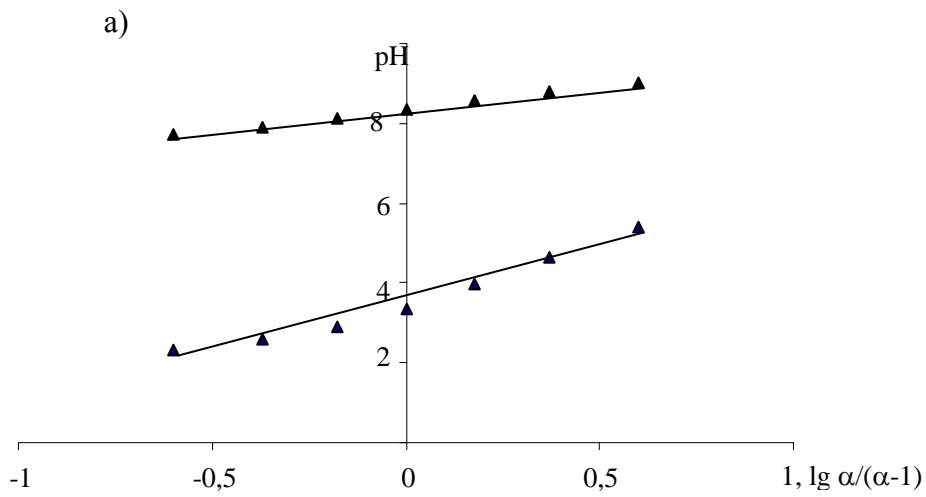


Рис.2. Графическое определение константы ионизации сорбентов: а) С1; б) С2

Таблица 1

Кислотно-основные характеристики сорбентов

1.1.1.1 Сорбент	$pK_{1(\text{граф.})}$	$pK_{2(\text{граф.})}$
C1	3,10	8,40
C2	5,70	8,90

Далее нами была исследована сорбция кадмия на поверхности сорбента. В ходе предварительных кинетических экспериментов было установлено, что максимальная степень сорбции кадмия достигается за 2 часа и далее практически не изменяется. Для всех дальнейших экспериментов время установления сорбционного равновесия составило 2 часа (рис.3).

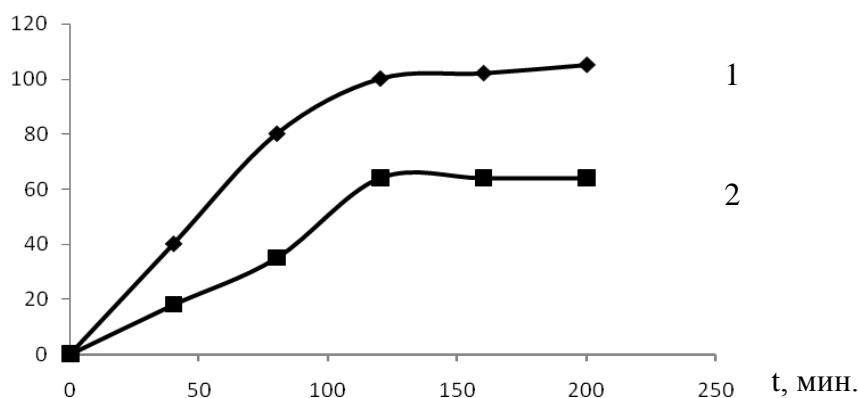


Рис. 3. Кинетические кривые сорбции кадмия на сорбентах: 1-C1, 2-C2

Одним из основных факторов, влияющих на степень сорбции кадмия, является кислотность среды. Изучено влияние pH на концентрирование кадмия(II) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH 1-10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 7. При pH жидкой фазы меньше 4 низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп сорбента и малой степенью набухаемости полимера. При увеличении pH жидкой фазы набухаемость таких полимерных сорбентов увеличивается, и в результате создаются благоприятные условия для взаимодействия ионов металла с координационно-активными группами в составе макромолекулы. В водных растворах с $pH > 8$ ионы кадмия(II) наряду с катионной формой могут присутствовать в виде гидроксокомплексов[15]. При более высоких значениях pH ускоряется гидролиз и вследствие этого степень сорбции кадмия(II) постепенно уменьшается.

Сорбционную способность сорбента исследуют в статических условиях. К 50 мг сорбенту добавляют 2 мл 10^{-2} М раствора кадмия и оставляют в буферной среде при рН=1-8. Смесь отфильтровывают и измеряют оптическую плотность при $\lambda=490$ нм. Количество оставшегося металла в растворе находят на основе кривой зависимости оптической плотности от концентрации и рассчитывают, соответственно, количество сорбированных ионов. Установлено, что извлечение кадмия максимально при рН 7.

Влияние ионной силы раствора изучено фотометрическим методом. Кадмий(II) сорбировали из растворов, содержащих 0,1-1,4 М КСl. Результаты исследования показали, что значительное уменьшение сорбции кадмия происходит из растворов КСl с концентрацией более 0,8 М.

Одним из основных критериев оценки сорбционных равновесий являются изотермы сорбции, определяющие зависимость величины сорбции вещества от его равновесной концентрации в растворе. На рис.4-5 приведена изотерма сорбции кадмия на сорбентах.

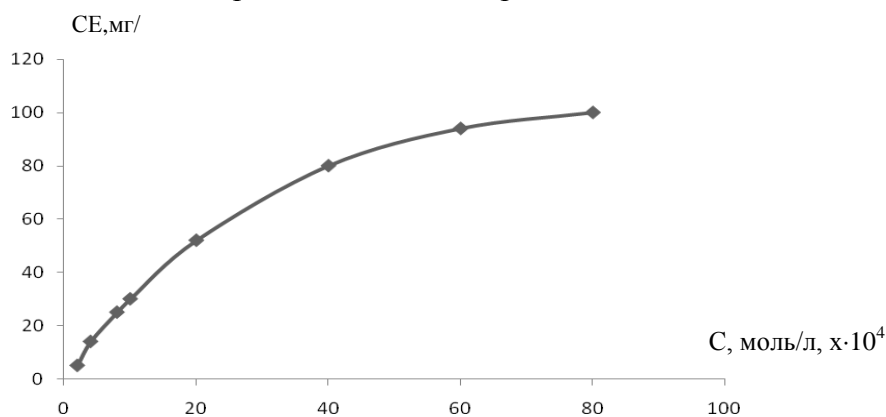


Рис. 4. Изотерма сорбции кадмия с полученным сорбентом С1.

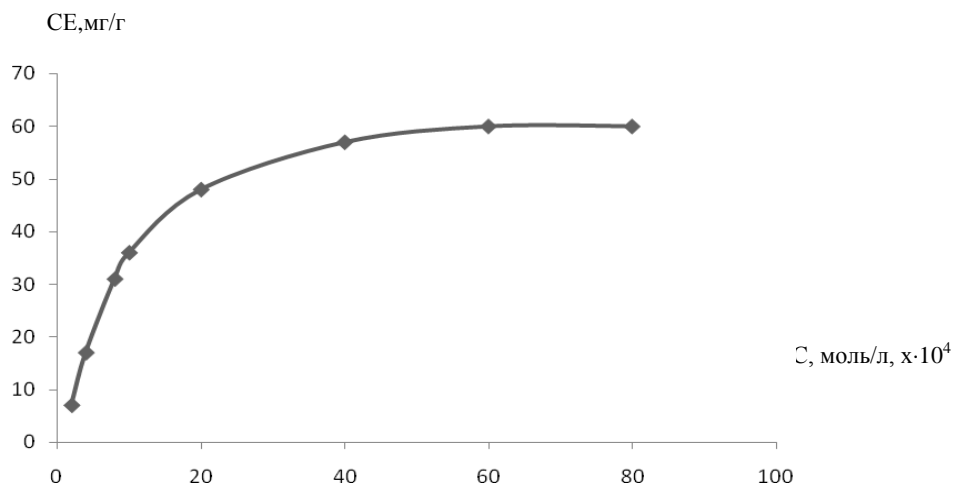


Рис. 5. Изотерма сорбции кадмия с полученным сорбентом С2.

Исследована возможность и определены условия десорбции кадмия разными минеральными кислотами после концентрирования на предлагаемом сорбенте (HClO_4 , H_2SO_4 , HNO_3 , HCl) сорбента (табл. 2).

Таблица 2

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения(%) кадмия(II) (n=3)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции, %	
		C1	C2
HCl	0,5	72	66
	1,5	81	75
	2,0	93	90
HClO ₄	0,5	88	90
	1,0	90	93
	2,0	95	97
HNO ₃	0,5	83	79
	1,0	89	75
	2,0	92	90
H ₂ SO ₄	0,5	80	84
	1,5	85	90
	2,0	91	90

Из таблицы видно, что кадмий(II) количественно десорбируется 2 М HClO_4 . Возможно многократное использование регенерированного сорбента для концентрирования.

Разработанный метод применен для определения микроколичеств кадмиума в нефтяном шламе взятом из нефти перерабатываемого завода "Азернефтьяг".

Определение кадмия в нефтяном шламе путем концентрирования. 0,2 г нефтяного шлама испаряли в графитовой чаше при температуре 105°C в течение двух дней. Затем прожигается в муфельной печи при $550-650^\circ\text{C}$. Полученный пепел растворяется в 8 HF+3 мл HCl+1 мл HNO_3 . Далее, обрабатывается 3-4 раза HNO_3 при $50-60^\circ\text{C}$, чтобы HF полностью улетучился. Полученный осадок растворяя в дистиллированной воде переводят в колбу емкостью 1000 мл. Добавлением HNO_3 pH доводят до 6-7-ми. Количество кадмия определяли фотометрическим методом (Табл.3).

Таблица 3

Определение кадмия в нефтяном шламе путем концентрирования
(Объем пробы 1000 мл; объем элюента 5 мл; $m_{\text{сорб.}}=100,000$ мг;
 $P=0,95$; $n=5$)

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
-	21,35±0,031
5	26,84±0,041
10	32,06±0,060
15	37,84±0,071

Исследование показало, возможность использования синтезированного сорбента для сорбционно-спектрофотометрического определения кадмия (II). Разработанный метод является более экономичным, быстрым и экологически безопасным по сравнению с [3-5] (таблица 4). Кроме того, установлено, что можно повторно использовать регенерированный сорбент для процессов концентрации.

Таблица 4

Оптимальные условия концентрации кадмия (II) ионов
полимерной сорбента при статических условиях

Сорбционная емкость, мг/г	pH _{опт}	ссылка
100	6	наша
63,7	6	наша
13,44	7	[3]
5,48	6	[4]
2	4,5-5,5	[5]

Таким образом, проведенное исследование показало возможность использования сорбентов содержащих фрагменты 4-амино-тиоурацила и 2,4-диамин-6-фениль-триазина 1,3,5 для сорбционно-фотометрического определения кадмия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Власова Н.Н. Комплексообразование катионов 3d-переходных металлов с сильными группами чернозема // Поверхность. 2009, в. 1, №16, с.4-13
2. Семушин В.В., Печенюк С.И. Влияние сорбированных катионов цветных металлов на старение гидроксида Fe(III) // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008, т.8, №.1, с.106-112
3. Moawed E.A. Separation and Preconcentration of Trace Amounts of Cadmium(II) and Mercury(II) Ions on Rosaniline-Grafted Polyurethane Foam // Acta Chromatographica, 2004, №. 14, p. 198-214
4. Yildiz D., Kula I., Şahin N. Preconcentration and Determination of Cd, Zn and Ni by Flame Atomic Absorption Spectrophotometry by Using Microorganism Streptomyces Albus Immobilized on Sepiolite // Eurasian J Anal Chem 2013, v. 8, No3, p. 112-122,
5. Tewari P.K., Singh A.K. Amberlite XAD-7 Impregnated with Xylenol Orange: a Chelating Collector for Preconcentration of Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Fe(III) Ions Prior to their Determination by Flame AAS. // Fresenius J Anal Chem. 2000, v. 367, No6, p.562-7.

6. Цизинг Г.И., Золотов Ю.А. Проточное сорбционно-спектроскопические методы анализа // Журн. аналит. химии. 2002, т. 57, № 7, С 678-698.
7. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000, т. 69, № 3, С. 203-217.
8. Алиева Р.А., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Определение констант ионизации новых хелатообразующих сорбентов и констант устойчивости их комплексов с ионами U(VI) // ВU xəbərləri, Təbiət elmləri seriyası, 2013, №2, с. 40-45
9. Басаргин Н.Н., Магеррамов А.М., Гаджиева С.Р., Бахманова Ф.Н., Гамидов С.З., Алиева Т.И., Чырагов Ф.М. Определение урана(VI) в природных водах после предварительного концентрирования сорбентом содержащим фрагменты м-амино фенола // Журнал аналитической химии, 2013, т. 68, №2, с. 136-139.
10. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. Концентрирование молибдена (VI) полимерными сорбентами и фотометрическое определение с бис - (2,3,4 - тригидроксифенилазо) бензидином и в присутствии 1,10-фенантролина // Журн. аналит. химии. 2008, т.63, №9, с. 912-915.
11. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964, 261 с.
12. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола. // Дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. М., 1984, 295 с.
13. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З., Чырагов Ф.М. // Журн. химические проблемы. 2006, № 3, с. 496
14. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. / Под ред. д.х.н. Н.Н.Басаргин, д.х.н. Э.И.Исаев. М.: Наука, 1986, 199 с.
15. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / Под ред. Тамм Н.С. Л.: Химия, 1977, с. 116

KADMIUMUN MODİFİKASIYA OLUNMUŞ XELATƏMƏLƏGƏTİRİCİ SORBENTLƏRLƏ QATILAŞDIRILMASI VƏ TƏYİNİ

**R.Ə.ƏLİYEVƏ, G.Q.NƏZƏROVA, F.N.BƏHMƏNOVA,
S.Z.HƏMİDOV, F.M.ÇİRAQOV**

XÜLASƏ

Malein anhidridi-stirol sopolimerinin aminlərlə modifikasiyasından tərkibində 4-amino-tiourasil (S_1) və 2,4-diamino-6-fenil-triazin 1,3,5 (S_2) fraqmentləri saxlayan iki xelatəmələgətirici sorbent sintez edilmişdir. Hər iki sorbent vasitəsilə kadmiumun sorbsiyasının optimal şəraiti tədqiq edilmişdir. Tədqiqatın nəticələri göstərdi ki, S_1 və S_2 sorbentin maksimal sorbsiyası müvafiq olaraq pH 7-də müşahidə olunur. Sorbentlərin və onların kadmium komplekslərinin termiki davamlılıqları müəyyən edilmişdir. Müxtəlif turşuların kadmiumun sorbentdən desorbsiyasına təsiri öyrənilmişdir. Kadmiumun təyini üçün işlənmiş metodika bu ionun dəniz suyunda qatılaşıdırılaraq təyini üçün tətbiq edilmişdir.

Açar sözlər: sorbent, təyinat, kadmium, desorbsiya, neft şlamı.

CONCENTRATION AND DETERMINATION OF CADMIUM CHELATING MODIFIED SORBENTS

R.A.ALIYEVA, G.G.NAZAROVA,
F.N.BAHMANOVA, S.Z.HAMIDOV, F.M.CHYRAGOV

SUMMARY

As a result of modification of a copolymer of maleic anhydride with styrene two chelating sorbents containing 4-amino-thiourasil (C1) and 2,4-diamin-6-phenil-triazine 1,3,5 (C2) fragments have been synthesized. Cadmium sorption conditions by these sorbents have been investigated. It has been shown that C₁ and C₂ maximum sorption ability towards Cd are observed at pH 7. The effect of various acids on cadmium desorption from sorbent has been investigated. The technique developed for cadmium determination by its concentrating was applied for Cd ion determination in oil sludge.

Key words: sorbent, determination, cadmium, desorption, oil sludge.

Поступила в редакцию: 20.11.2014 г.

Подписано к печати: 05.02.2016 г.