

УДК 541.183.5:543.43:546.45

СОРБЦІЙНО-ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu, Pb, Cd ТА Zn НА КРЕМНЕЗЕМІ, ПОВЕРХНЯ ЯКОГО МОДИФІКОВАНА ГРУПАМИ НАТРІЄВОЇ СОЛІ 6-ПРОПІЛАМІДО-2-ПІРИДИН- ДИКАРБОНОВОЇ КИСЛОТИ (P_uCOONa-CX) У БЮВЕТНИХ ВОДАХ МІСТА КИЄВА

Т.Д. Рева, Г.М. Зайцева, В.Л. Сліпчук, В.О. Калібабчук, Н.Є. Чумак*

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця, кафедра медичної та загальної хімії, м. Київ

* Інститут екології та токсикології ім. Л.І. Медведя МОЗ України, м. Київ

РЕЗЮМЕ. Досліджено хіміко-аналітичні властивості 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти, ковалентно закріпленої на поверхні високодисперсного оксиду кремнію. Запропоновано методики визначення вмісту деяких важких металів у бюветних водах, основані на вилученні іонів біотоксикантів з рідин за допомогою модифікованого кремнезему та наступним визначенням їх вольтамперометричним методом.

Ключові слова: бюветні води, біотоксиканти, концентрування.

РЕЗЮМЕ. Исследованы химико-аналитические свойства 6-пропиламино-2-пиридиндикарбоновой кислоты, ковалентно закрепленной на поверхности высокодисперсного оксида кремния. Предложены методики определения содержания некоторых тяжелых металлов в бюветных водах, основанных на извлечении ионов биотоксикантов из жидкостей с помощью модифицированного кремнезема и последующим определением их вольтамперометрическим методом.

Ключевые слова: бюветные воды, биотоксиканты, концентрирование.

SUMMARY. Chemico-analytical properties of the 6-propilamido-2-new-piridindikarbo acid attached covalently to the surface of highly dispersed silica was investigated. The determination techniques of some heavy metals in byuvetic waters based on the extraction of biotoxical ions from liquids using the modified silica and the subsequent determination by the voltammetric method.

Keywords: byuvetic waters, biotoxical ions, concentration.

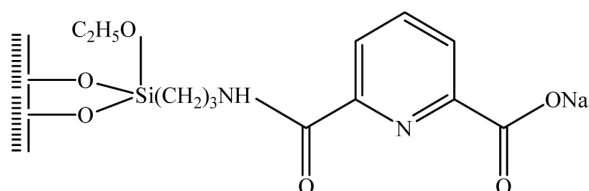
Антропогенне забруднення навколишнього середовища багато в чому пов'язане з мікроелементами із групи важких металів і викликає серйозну заклопотаність своїми негативними наслідками для здоров'я нації в цілому. Відомо, що в безпосередній близькості від багатьох промислових підприємств утворюються зони з підвищеним вмістом свинцю, ртуті, кадмію, нікелю й інших токсичних мікроелементів, результатом цього є збільшення їх вмісту в природних ґрунтових водах та вірогідності накопичення в організмі людини, що представляє загрозу для здоров'я і навіть життя [1-2].

Низькі значення ГДК токсичних елементів у водах вимагають попереднього концентрування при їх визначенні. Метод сорбційного концентрування найбільш зручний для таких цілей [3 — 4], а модифіковані кремнеземи, завдяки високим кінетичним характеристикам, є пріоритетними серед сорбентів [5].

Об'єкти та методи дослідження

У попередніх дослідженнях [6-7] нами було показано, що високодисперсний кремнезем, модифікований функціональними групами 6-

пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти (P_uCOONa — CX)



є селективним до деяких важких металів. Тому подальші дослідження були спрямовані на встановлення хіміко-аналітичних властивостей P_uCOONa — CX та можливості його застосування для визначення іонів біотоксикантів із бюветних вод.

Результати та обговорення

Принцип методу. Метод полягає у твердофазній екстракції іонів Cu(II), Pb(II), Cd(II) та Zn(II) за рахунок перебігу реакції комплексоутворення між вказаними іонами і групами 6-пропіламідо-2-піридиндикарбонової кислоти, ковалентно закріплені на поверхні SiO₂ з наступним визначенням вмісту зазначених іонів в елюаті за допомогою вольтамперометричного методу аналізу.

Апаратура. Аналізатор вольтамперометричний АВА-2, електрохімічна комірка, що складається з графітового (індикаторного) електроду, хлорид-срібного електроду порівняння та допоміжного платинового електроду. Перистальтичний насос, хроматографічна колонка з PuCOONa-CX , іономер ЭВ — 74, мірні колби на 25 мл та на 1 л.

Реактиви. Наважка кремнезему PuCOONa-CX масою 0,5 г, 1 л водопровідної води, кислота сульфатна 0,01 М, кислота сульфатна 0,1 М, 4 М розчин хлориду амонію, кислота хлорводнева $5 \cdot 10^{-3}$ М.

Методика визначення. У конічну колбу вміщують 1 л попередньо профільтрованої води, що аналізується, додають 10 мл 1 М сульфатної кислоти, 10 мл 10 % розчину персульфату амонію й кип'ятять впродовж 20 хв. Після охолодження розчину нейтралізують надлишкову кислоту за допомогою 0,1 М розчину амоніаку до рН 6-7 і отриманий розчин зі

швидкістю 10 мл/хв. пропускають через адсорбційний патрон, що заповнено 0,5 г PuCOONa-CX . Після пропускання всього об'єму, патрон промивають 10 мл дистильованої води та десорбують адсорбовані метали 5 мл 0,5 М розчином нітратної кислоти. Вміст металів в елюаті визначають інверсійно-вольтометрично. Результати визначення наведено в табл. 1.

Методика вольтамперометричного визначення концентрації металів у розчині.

Вольтамперометричне визначення плюмбуму (й інших металів, зокрема цинку) виконували методом добавок за методикою [8]. В електролітичний стакан поміщали 9 мл нітратно-кислого фонового розчину. Задавали параметри комп'ютерної програми: потенціал катодного накопичення $-1,1$ В, час накопичення -60 с, діапазон потенціалів анодної розгортки від $-1,1$ В до $+0,2$ В, швидкість розгортки $0,5$ В/с. Запускали програму виконання першої

Таблиця 1

Сорбційно-вольтамперометричне визначення Pb(II), Cu(II), Zn(II) у бюветних водах методом добавок (Pb(II), Cu(II), Zn(II)) з використанням PuCOONa-CX , як сорбенту ($m_{\text{сорб.}}=0,5$ г, $V=1$ л, $d = 0,5$ см, $h = 20$ мм, $\text{pH}=5,5$, $v = 5$ мл/хв, $t(p=0,95, n=3)=4.30$).

Pb(II), мкг/л			Cu(II), мкг/л			Zn(II), мкг/л		
Знайдено	Sr	За ДЕСТ	Знайдено	Sr	За ДЕСТ	Знайдено	Sr	За ДЕСТ
Проспект Бажана, 24/1								
7,4 ± 1,4	0,08	<1,00	21,6 ± 4,3	0,08	<4,00	1,0 ± 0,3	0,12	40
Гришка, 86								
—	—	—	24,4 ± 4,7	0,08	<4,00	22,0 ± 2,7	0,05	40
Проспект Григоренка, 41								
2,9 ± 1,0	0,14	<4,00	30,8 ± 4,5	0,06	<1,00	50,0 ± 5,9	0,05	40
Парк Тараса Шевченка								
9,1 ± 1,5	0,07	<1,00	46,4 ± 6,1	0,05	<1,00	10,1 ± 2,3	0,09	80
Герцена, 8								
7,2 ± 1,3	0,07	<1,00	80,5 ± 9,3	0,05	<1,00	93,1 ± 9,3	0,04	40
Ревуцького, 32								
3,8 ± 1,2	0,13	<1,00	55,2 ± 7,4	0,05	<1,00	11,1 ± 3,4	0,12	40
Жилянська, 95								
28,5 ± 3,3	0,05	<1,00	30,0 ± 5,6	0,08	<1,00	4,3 ± 1,6	0,14	40
Драгоманова, 19								
15,0 ± 2,5	0,07	<1,00	37,7 ± 6,2	0,07	<1,00	3,0 ± 1,0	0,13	40
Данькевича, 7а								
18,0 ± 1,8	0,04	—	52,2 ± 6,9	0,05	—	143,6 ± 15,8	0,04	—
Наумова, 25-27								
33,9 ± 2,4	0,03	10,0	22,2 ± 3,1	0,06	40	66,7 ± 8,4	0,05	20,2

стадії вимірювань. Після одержання вольтамперограми фону прилад вимикали. Далі, не виймаючи електроди, до розчину в стакані додавали 1 мл досліджуваного розчину з невідомим вмістом металу. Знову вмикали прилад і запускали програму виконання другої стадії вимірювання. З одержаної вольтамперограми розчину проби записували висоту піку струму (I_x) при потенціалі іонізації плюмбуму. Вимикали прилад. До розчину у стакані, не виймаючи електроди, додавали добавку (0,1-0,2 мл) стандартного розчину плюмбуму і знову вмикали прилад, запускаючи програму виконання останньої стадії вимірювання. На отриманій вольтамперограмі визначали висоту анодного піку плюмбуму з добавкою (I_{a+x}). Запускали програму огляду отриманих результатів: вольтамперограми фону, проби та проби з добавкою. Концентрацію плюмбуму у розчині, отриманому додаванням 1 мл дослідженого розчину та 9 мл фонового електроліту, розраховували за формулою (1):

$$C_x = \frac{C_a \cdot I_x}{I_{a+x} - I_x} \quad (1)$$

де I_x — висота піку струму в розчині проби, I_{a+x} — висота струму в розчині проби з добавкою стандарту плюмбуму, C_x — невідома концентрація плюмбуму в розчині, що аналізується, мкг/л, C_a — концентрація добавки плюмбуму в розчині, яка розраховується за формулою 2:

$$C_a = C_{\text{доб}} \cdot V_{\text{доб}} / V_{x+\text{доб}} \quad (2)$$

де $C_{\text{доб}}$ — концентрація стандартного розчину плюмбуму, 1000 мкг/л, $V_{\text{доб}}$ — об'єм добавки (0,2 мл), $V_{x+\text{доб}}$ — об'єм розчину з добавкою (10,2 мл).

Вольтамперометричні визначення металів здійснювали з використанням вольтамперометричного аналізатора АВА-2, електродна комірка якого складається з графітового індикаторного електроду, хлоридсрібного електроду порівняння та допоміжного платинового електроду [8].

На рис.1 наведено інверсійно-вольтамперометричні криві деяких зразків бюветних вод, а в табл. 1 результати розрахунків концентрації іонів купруму, плюмбуму та цинку у пробах елюатів.

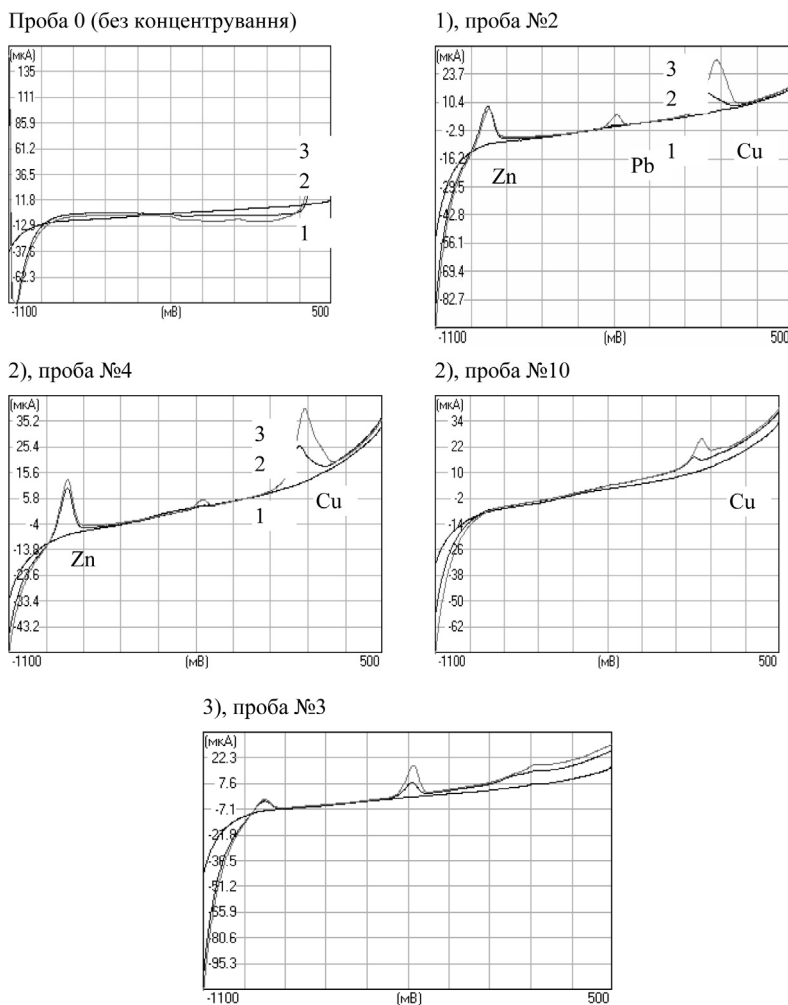


Рис.1 Приклади кривих інверсійно-вольтамперометричного визначення іонів цинку, плюмбуму та купруму в різних порціях елюатів, отриманих шляхом кислотного відмивання адсорбційного патрону $PuCOONa-CX$ після пропускання через нього 1000 мл води з бювету:
1) пр. Бажана; 2) пр. Григоренка; 3) вул. Драгоманова ($V=10$ мл, $S=100$): 1) бідистилат, 2) елюат, 3) елюат з добавкою.

ЛІТЕРАТУРА

1. Державні санітарні правила і норми "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання", №383 від 23.12.96. Затверджено МОЗ України.
2. Санитарные нормы проектирования промышленных предприятий (СН-245-71). Приложение 4. Изд. Официальное. М., Стройиздат, 1972. 96 с.
3. Кузьмин Н.М. Концентрирование следов элементов. / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов — М.: Наука, 1988. — 267с.
4. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. / А. Мицуике — М.: Химия, 1986. — 151с.
5. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземи: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. / В.Н. Зайцев Харьков: Фолио, 1997. — 240 с.
6. Рева Т.Д. Сорбційна здатність кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами до іонів Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II) та Pb(II) / Т.Д. Рева, В.М. Зайцев, О.М. Трохименко // Методы и объекты химического анализа. — 2008. — Т. 3, № 2. — С. 202–206.
7. Модифікований сорбент для вилучення іонів металів із розчинів: Заявка на винахід №20031110242, рішення про видачу патенту від 21.01.2004, МПКВ01J20/10./ В.М. Зайцев, С.О. Алексеев, Т.Д. Рева, Г.М. Зайцева, С.М. Гождінський-Заявлено 13.11.2003. Основы аналитической химии / — М. Высшая школа, 2000. — 32; 183 с.

Надійшла до редакції 6.03.2012 р.