

УДК 541.183:543.42

СОРБЦИОННО-АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЕ И СОРБЦИОННО-АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ (С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ) ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЦВЕТНЫХ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ХЕМОСОРБЦИОННОГО ВОЛОКНА ВИОН КН-1

В.Н.Лосев, Н.В.Мазняк, С.В.Качин, Г.В.Волкова*, Г.Н.Авдеева***

Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

**Красноярский государственный университет*

660041, Красноярск, пр.Свободный,79

***ОАО «Сибирский завод тяжелого машиностроения»,*

660003, Красноярск, Академика Павлова,1

vesol@online.ru

Поступила в редакцию 10 декабря 2002 г., после доработки 25 мая 2003 г.

Приведены данные о сорбционных свойствах хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 по отношению к цветным и тяжелым металлам. Показана возможность группового выделения Zn (II), Cd (II), Pb (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Fe (III,II), Mn (II) из растворов с pH 4-6. Сорбированные элементы количественно элюируются 1-3 М растворами неорганических кислот и определяются непосредственно в элюате атомно-спектроскопическими методами. Разработанные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения элементов использованы при анализе водопроводной и природных вод.

Лосев Владимир Николаевич - заведующий лабораторией прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», кандидат химических наук.

Область научных интересов: сорбционно-спектроскопические методы определения элементов.

Автор 80 научных работ.

Мазняк Наталья Валерьевна - старший научный сотрудник лаборатории прикладной химии Государственного учреждения «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл», кандидат химических наук.

Область научных интересов: атомно-абсорбционный метод определения элементов.

Автор 42 научных работ.

Качин Сергей Васильевич, заведующий кафедрой аналитической химии Красноярского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: сорбционно-спектроскопические методы определения элементов, химия окружающей среды, экология.

Автор 225 научных работ.

Волкова Генриетта Всеволодовна - профессор кафедры аналитической химии Красноярского государственного университета, кандидат химических наук.

Область научных интересов: сорбционный метод выделения и концентрирования элементов.

Автор 296 научных работ.

Авдеева Галина Николаевна - заведующая лабораторией ОАО «Сибирский завод тяжелого машиностроения».

Область научных интересов: атомно-эмиссионный метод анализа с индуктивно связанной плазмой.

Автор 14 научных работ.

Определение содержания ионов тяжелых и цветных металлов в природных и сточных водах является актуальной, но трудно выполнимой задачей из-за низких концентраций ионов металлов и мешающего влияния матричных компонентов вод. Использование методов предварительного сорбционного концентрирования позволяет выделить микрокомпоненты из больших

объемов растворов сложного состава, снизить предел обнаружения, устранить или значительно снизить влияние макрокомпонентов. Для выделения и концентрирования тяжелых и цветных металлов из природных и сточных вод в настоящее время предложено большое количество полимерных сорбентов, из которых наибольший интерес представляют волокнистые сорбенты [1,2].

характеризующиеся высокими скоростями установления сорбционного равновесия по сравнению с гранулированными сорбентами и обладающие при этом сопоставимыми значениями сорбционной емкости.

Предложен ряд методик, включающих предварительное концентрирование металлов на волокнистых сорбентах и их последующее определение атомно-спектроскопическими методами [3-5]. Волокнистые сорбенты, содержащие гидразиновые, амидоксимные, гидроксамовокислые или карбоксильные группы, обладают хорошими сорбционными характеристиками по отношению к тяжелым и цветным металлам [6-9].

С точки зрения доступности сорбентов для широкого практического использования интерес представляют волокнистые сорбенты на основе полиакрилонитрильного волокна, выпускаемые Всероссийским научно-исследовательским институтом полимерных волокон (г. Мытищи) и имеющие торговую марку ВИОН. Сорбент с карбоксильными и гидразиновыми группами (ВИОН КН-1) может быть использован для выделения и концентрирования цветных и тяжелых металлов из природных и техногенных вод с целью их последующего определения атомно-спектроскопическими методами.

Цель настоящей работы – разработка методик сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения цветных и тяжелых металлов в природных водах с использованием хемосорбционного волокна ВИОН КН-1.

Экспериментальная часть

Реагенты. Растворы Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III,II), Mn(II), Cr(III) готовили растворением навесок соответствующих солей квалификации "ч.д.а" в 0,1 М HCl. Титры растворов устанавливали комплексонометрически [10].

В качестве сорбента использовали хемосорбционное волокно ВИОН КН-1 в виде иглопробивного материала оранжевого цвета. Количество карбоксильных групп - 5 ммоль/г, гидразиновых - 1,2 ммоль/г.

Методика. При изучении сорбции в статическом режиме в сосуд для встряхивания емкостью 20 мл вводили раствор иона металла, добавляли NaOH или HCl для создания необходимой кислотности и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента, сосуд плотно закрывали пробкой, закрепляли в держателе механического вибратора и встряхивали в течение 1-30 мин в зависимости от поставленной задачи. После сорбции раствор отделяли

от сорбента декантацией, промывали дистиллированной водой, добавляли к сорбенту 10 мл 1-3 М растворы минеральных кислот и интенсивно перемешивали.

Сорбцию в динамических условиях проводили пропусканием раствора через хроматографическую колонку (диаметром 5 мм, высотой 10 см), содержащую 0,1 г сорбента, со скоростью 1-5 мл/мин. Для применения сорбентов в производственной практике или полевых условиях разработан фторопластовый концентрирующий патрон (рис. 1), рационально использующий физическое состояние сорбента. Из полотна хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 толщиной 8-10 мм специальным пробойником выбивали диски диаметром 8 мм (1), которые помещали в патрон (2) и фиксировали прижимным винтом (3). Через патрон при помощи перистальтического насоса пропускали воду для увлажнения сорбента, затем анализируемый раствор со скоростью 1-5 мл/мин. После проведения сорбции через патрон пропускали определенный объем десорбирующего раствора, в котором определяли содержание элементов.

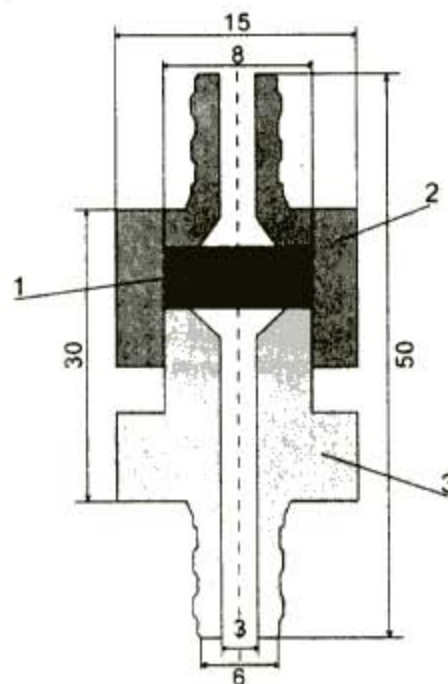


Рис.1. Концентрирующий патрон

Аппаратура. Содержание металлов в растворах определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре «Сатурн-2М» с пламенным атомизатором (ацетилен-воздух) и атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) методом на приборе Spectroflame Modula фирмы Spectro analytical instruments (Германия). Условия определения элементов приведены в табл. 1.

Условия определения цветных и тяжелых металлов

Элемент	Атомно-абсорбционное определение		Атомно-эмиссионное с ИСП определение	
	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/мл	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/мл
Ni	232,0	0,1	231,603	0,002
Cu	324,8	0,05	324,744	0,002
Co	241,0	0,1	228,616	0,002
Fe	248,3	0,1	259,940	0,002
Cd	228,8	0,05	226,502	0,002
Zn	213,9	0,05	213,856	0,002
Mn	279,2	0,02	257,610	0,0003
Pb	283,3	0,2	220,353	0,02
Ca	422,7	0,2		
Mg	285,2	0,05		

Результаты и их обсуждение

Время установления сорбционного равновесия при извлечении ионов металлов хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 в статическом режиме при комнатной температуре не превышает 5 мин. Максимальная степень извлечения ионов металлов наблюдается при $\text{pH} > 4$ (рис. 2, 3), однако в области 1-6М HCl наблюдается заметное (10-20%) извлечение цинка (II), кадмия (II) и свинца (II), обусловленное сорбцией их анионных хлорокомплексов состава $[\text{MeCl}_4]^{2-}$ на протонированных гидразиновых группах. Предположение о сорбции хлорокомплексов Zn (II), Cd (II) и Pb (II) в кислых средах по анионообменному механизму подтверждается, во-первых, отсутствием заметной сорбции этих элементов ВИОН КН-1 из 0,5-4М H_2SO_4 и 0,5-2М HNO_3 , и, во-вторых, относительно высокими значениями степени их извлечения из растворов хлороводородной кислоты на ВИОН АН-1, содержащем пиридиновые группы (рис. 2).

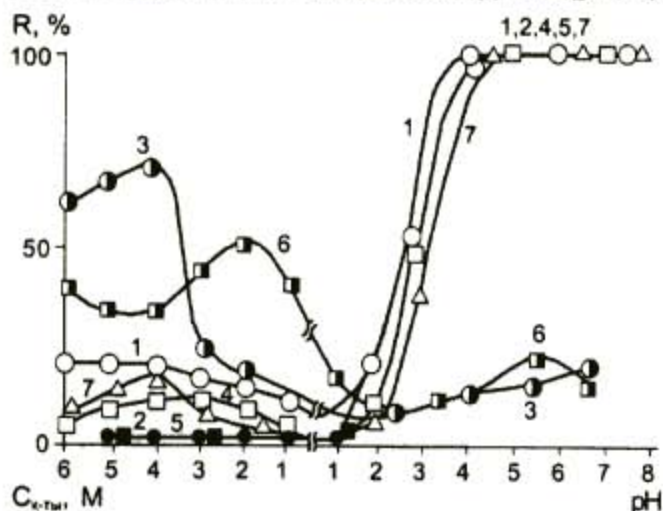


Рис.2. Зависимость степени извлечения цинка (II) (1-3), кадмия (II) (4-6), свинца (II) (7) хемосорбционными волокнами ВИОН КН-1 (1,2,4,5,7,) и ВИОН АН-1 (3,6) от концентрации хлороводородной (1,3,4,6,7,), серной (2,5) кислоты и pH ($C_{\text{х.т.м}} = 5$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m_c = 0,1$ г, $t = 5$ мин)

Максимальная степень извлечения железа (III) хемосорбционным волокном КН-1 достигается при $\text{pH} \sim 4$. Однако, при этом значении pH и при его дальнейшем повышении происходит гидролиз железа (III) с образованием малорастворимого гидроксида железа (III), удерживаемого волокном. В природных водах, в первую очередь в скважинных подземных водах, основное количество железа находится в степени окисления +2, наиболее полно извлекаемом хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 при pH 5-7. Однако, при контакте с кислородом воздуха железо (II) окисляется до железа (III) и происходит образование осадка гидроксида железа(III). Для предотвращения образования гидроксидов железа использовали восстановление железа (III) до железа (II) гидросиламином при соотношении $\text{Fe}:\text{NH}_2\text{OH} = 1:30$.

Количественное (~99%) извлечение кобальта (II), никеля (II) и марганца (II) достигается в диапазоне pH 5-8. В 1-4М HCl сорбция данных элементов отсутствует, поскольку устойчивые хлорокомплексы Co (II), Ni (II) и Mn (II) образуются в концентрированных растворах хлороводородной кислоты [11].

Основные закономерности извлечения хрома (III) аналогичны сорбции катионов цветных металлов (рис.3) и его максимальная степень извлечения достигается из растворов с pH 4-5. При переходе в область pH >5 степень извлечения хрома (III) уменьшается из-за протекания процесса гидролиза, приводящего к образованию неизвлекаемых сорбентом гидролизованных форм.

Степень извлечения хрома (VI) в области 1-6М HCl не превышает 30%. Сорбция CrO_4^{2-} протекает по анионообменному механизму и уменьшается при переходе в область pH 2-7 из-за депротонирования функциональных гидразиновых групп ($\text{p}K_a = 4,4$).

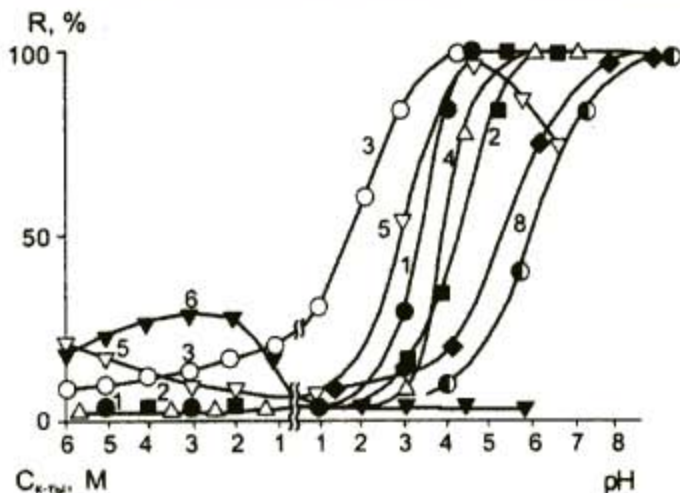


Рис.3. Зависимость степени извлечения меди (II) (1), марганца (II) (2), железа (III) (3), никеля (II) и кобальта (II) (4), хрома (III) (5), хрома (VI) (6), кальция (II) (7), магния (II) (8) хемосорбционным волокном ВИОН КН-1 от концентрации хлороводородной кислоты и pH. ($C_{ис} = 5$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m_s = 0,1$ г, $t = 5$ мин)

Изотермы сорбции ионов металлов, приведенные на рис. 4, имеют выпуклую форму и выраженный линейный участок в области малых концентраций элементов. Коэффициенты распределения исследованных элементов для линейного участка составляют $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$ см³/г.

Г, ммоль/г

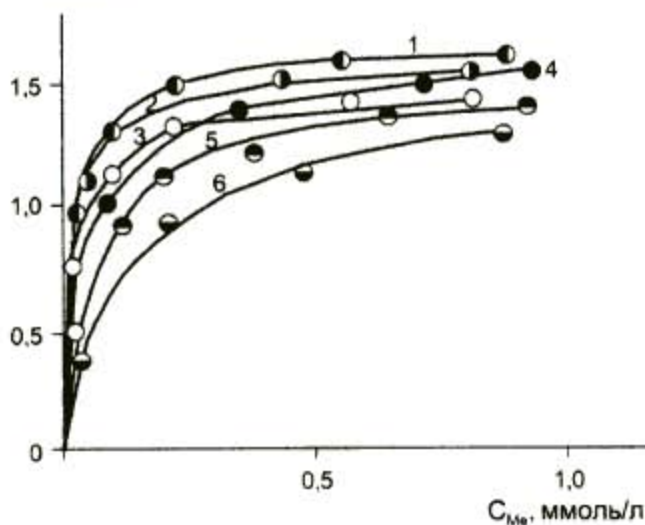


Рис.4. Изотермы сорбции свинца(II) (1), кадмия(II) (2), цинка(II) (3), никеля(II) (4), кобальта(II) (5), меди(II) (6) хемосорбционным волокном ВИОН КН-1. ($V = 10$ мл, $m_s = 0,1$ г, $t = 5$ мин, pH 5)

При использовании комбинированных сорбционно-спектрометрических методик определения непосредственно для анализа природных вод различного типа в первую очередь необходимо определить влияние основных макрокомпонентов на сорбционное выделение ионов элементов. Основными макрокомпонентами природных вод являются анионы - карбонаты, хлориды и катионы щелочных и щелочно-земельных металлов. Как видно из рис. 2 и 3, при pH 4-6 возможно групповое извлечение цветных и тяжелых металлов на сорбенте ВИОН КН-1 в присутствии Ca (II) и Mg (II). Максимальная степень извлечения которых наблюдается из растворов с pH > 8 (рис. 3). Сорбционному выделению и концентрированию цветных и тяжелых металлов при pH 4-6 не мешают Ca (II) и Mg (II) до 1 г/л, солевой фон до 10 г/л (по NaCl) и карбонат-ионы до концентрации 5 г/л.

При разработке сорбционно-атомно-спектрометрических методик определения элементов в качестве элюента использовали 1-3 М растворы неорганических кислот.

Как видно из табл. 2, в которой приведены данные по сорбции и десорбции катионов металлов, проведение процесса в динамическом режиме позволяет значительно повысить как процент сорбции, так и степень десорбции элементов.

Невысокая степень десорбции цинка (II), кадмия (II), свинца (II) с сорбента КН-1 в статическом режиме определяется образованием в десорбирующем растворе (2М HCl) анионных хлорокомплексов этих элементов, удерживаемых на протонированных гидразиновых группах сорбента по анионообменному механизму. В динамическом режиме за счет смещения равновесия происходит увеличение степени десорбции. Практически при одинаковой степени извлечения элементов процент десорбции меди значительно ниже. При использовании в качестве элюента 1 М хлороводородной кислоты степень десорбции не превышает 83 %, что обусловлено образованием устойчивых комплексов меди с функциональными группами сорбента [12].

В динамическом режиме степень десорбции меди при использовании в качестве элюента 2 М HCl возрастает до 96,5 %, а увеличение температуры элюента до 50 °С позволяет достичь практически 99 % степени десорбции. Относительно невысокая степень десорбции железа (III) обусловлена образованием в фазе сорбента малорастворимого гидроксида железа (III).

Степень десорбции хрома(III) с хемосорбционного волокна КН-1 не превышает 15 %, что связано с образованием устойчивых и кинетически инертных комплексов хрома (III) с функциональными гидразиновыми группами.

На основании проведенных исследований можно дать следующие рекомендации для разработки атомно-спектрометрических методик

(атомно-абсорбционная, атомно-эмиссионная спектроскопия) с непосредственным определением элементов в элюате: проведение динамического концентрирования ионов металлов из растворов с pH 5-6, где наблюдается максимальное

извлечение исследованных ионов цветных и тяжелых металлов волокном КН-1 и отсутствует их гидролиз; элюирование сорбированных элементов разбавленными растворами неорганических кислот в динамическом режиме.

Таблица 2

Результаты сорбции и десорбции цветных и тяжелых металлов в статическом и динамическом режимах (сорбция: pH 5, V = 10 мл, $m_c = 0,1$ г, t = 10 мин; десорбция: $C_{HCl} = 2M$, V = 10 мл, m = 0,1 г, t = 10 мин, при сорбции в динамическом режиме скорость потока 1 мл/мин, концентрация металлов 1 мкг/мл)

Элемент	Статический режим		Динамический режим	
	Степень извлечения, %	Степень десорбции, %	Степень извлечения, %	Степень десорбции, %
Fe(III)	95,1	54,1 81,4*	94,0	97,2*
Fe(II)**	99,0	98,5	99,9	98,8
Co(II)	99,9	89,6	99,9	98,6
Cu(II)	89,9	82,5	99,5	96,5
Ni(II)	99,9	93,9	99,9	98,3
Zn(II)	99,9	83,2	99,9	99,9
Cd(II)	99,9	94,5	99,9	99,9
Pb(II)	99,8	82,1	99,9	99,9
Mn(II)	98,5	89,0	99,9	99,9

* 3M соляная кислота.

** В присутствии 0,001M гидроксилamina

Несмотря на то, что при осуществлении десорбции в динамическом режиме разбавленными растворами (1-3 M) серной кислоты достигается количественное элюирование сорбированных элементов, для непосредственного использования при последующем атомно-абсорбционном и атомно-эмиссионном (с ИСП) определении предпочтительнее использовать хлороводородную или азотную кислоту.

С учетом полученных результатов разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения Zn, Cd, Pb, Co, Ni, Cu, Fe, Mn в питьевых и природных водах с применением хемосорбционного волокна ВИОН КН-1. Методики опробованы при анализе аттестованных образцов воды скважины ПО «Крастьяжмаш», водопроводной воды г. Минусинска и природной воды пруда в д. Критово (Красноярский край).

Методика анализа природных вод. К 500 мл (отфильтрованной от механических примесей) анализируемой воды добавляют 3-5 мл конц. HNO_3 «ос. ч.». Пробу кипятят 20 мин, периодически добавляют по 3-5 капель H_2O_2 для разрушения комплексов металлов с органическими веществами. Пробу охлаждают и прибавляют NaOH

до pH 5-6. (При анализе вод с высоким содержанием железа для предотвращения образования гидроксида железа (III) и соосаждения на нем ионов металлов в анализируемый объем воды добавляют 5 мл 0,1 M раствора гидроксилamina). При помощи перистальтического насоса пропускают раствор со скоростью 1 мл/мин через концентрирующий патрон, содержащий два диска сорбента КН-1, затем 5 мл бидистиллированной воды для промывки сорбента и десорбируют определяемые элементы 10 мл 2M HCl при 50°C или 10 мл 2M HNO_3 . Содержание металлов находят по градуировочным графикам, построенным в условиях ААС или АЭС с ИСП определения. Результаты анализа вод приведены в табл. 3.

Как видно из табл. 3, разработанные комбинированные сорбционно-атомно-спектроскопические методики определения цветных и тяжелых металлов с атомно-абсорбционным и атомно-эмиссионным (с индуктивно связанной плазмой) окончаниями позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта № 02.01.167 Министерства образования Российской Федерации.

Таблица 3

Результаты атомно-абсорбционного и атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов в водопроводной и природных водах с использованием хемосорбционного волокна ВИОН КН-1 (n=5; P=0,95)

Элемент	Артезианская вода, ПО "Крастяжмаш" ¹			Водопроводная вода, г.Минусинск ²			Пруд, д.Критово ³		
	Найдено элементов, мкг/л (мг/л*)								
	ААС	АЭС-ИСП	Аттестационные данные	ААС	АЭС-ИСП	Аттестационные данные	ААС	АЭС-ИСП	Аттестационные данные
Fe(III)	4,90±0,20*	4,85±0,09*	4,85*	78±4	75±5	80	0,31±0,02*	0,29±0,01*	0,31*
Co(II)	2,0±0,4	1,8±0,2	-	2,0±0,3	2,3±0,3	2,2	5,0±0,5	5,3±0,4	5,5
Ni(II)	2,4±0,5	2,6±0,4	-	4,1±0,9	3,7±0,6	3,2	5,0±1,6	7±1	7
Cu(II)	45±2	47±2	50	4,8±0,5	4,9±0,3	4,6	1,2±0,3	0,9±0,1	1,1
Zn(II)	60±5	59±3	58	11±3	10±4	12	0,20±0,01*	0,15±0,01*	0,17*
Cd(II)	1,4±0,1	1,3±0,1	1,4	0,3±0,1	0,3±0,1	0,5	4,1±0,4	4,6±0,2	4,6
Pb(II)	16±4	13±3	13	7,6±0,7	7,2±0,4	7,7	3,0±0,4	2,7±0,4	3
Mn(II)	2,0±0,1*	1,98±0,08*	1,95*	7,4±0,9	7,7±0,5	8,0	0,15±0,02*	0,14±0,01*	0,15*

¹ Данные ПО "Крастяжмаш".

² Данные Горводоканала г. Минусинска.

³ Данные ЦГСЭН по Ачинскому району Красноярского края.

ЛИТЕРАТУРА

- Симанова С.А. Сорбционное выделение и разделение платиновых металлов на комплексообразующих волокнистых материалах /С.А.Симанова, Ю.Н.Кукушкин //Изв. вузов. Химия и хим. технология. 1986. Т.29, №5. С.3-14.
- Щербинина Н.И. Волокнистые комплексообразующие сорбенты в неорганическом анализе /Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин //Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №12. С.2117-2131.
- Сорбционное концентрирование меди, свинца, кобальта, никеля и кадмия из морской воды и их электротермическое атомно-абсорбционное определение в суспензии сорбента / Г.Р.Ишмиярова, Н.И.Щербинина, Э.М.Седых и др. // Журн. аналит. химии. 1988. Т.43, №11. С.1981-1986.
- Сорбционное концентрирование и атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение Mo, V, Zr, и Cr в морской воде / Н.И.Щербинина, Г.Р.Ишмиярова, Г.В.Мясоедова и др. // Журн. аналит. химии. 1991. Т.46, №8. С.1585-1588.
- Свойства и аналитическое применение волокнистого комплексообразующего сорбента ПОЛИОРГС XII / Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, Т.А.Хабазова и др. // Журн. аналит. химии. 1990. Т.45, №11. С.2137-2143.
- Свойства и аналитическое применение комплексообразующего сорбента ПОЛИОРГС XXIV / Н.И.Щербинина, Г.Р.Павлова, Г.В.Мясоедова и др. // Журн. аналит. химии. 1995. Т.50, №8. С.839-841.
- Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразиновыми группами / Г.В.Мясоедова, В.А.Никашина, Н.П.Молочникова, Л.В.Лилеева // Журн. аналит. химии. 2000. Т.55, №6. С.611-615.
- Исследование сорбции меди из модельных солевых растворов волокнистым сорбентом Мтилон-Т / А.М.Сорочан, О.Л.Ветрова, Н.В.Строганова и др. // Журн. физ. химии, 1984. Т.58, №8. С.1976-1979.
- Исследование сорбции микрокомпонентов морской воды на волокнистом ионите ВИОН КН-1 / Б.М.Кац, Е.Г.Абрамов, Е.К.Вульфсон, А.Н.Бараш // Журн. прикл. химии. 1988. Т.61, №1. С.42-46.
- Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г.Флашка. М.: Мир, 1970.
- Риман В. Ионнообменная хроматография в аналитической химии / В.Риман, Г.Уолтон. М.: Мир, 1973. С.204.
- Изучение сорбции меди (II) амфотерными волокнистыми сорбентами / А.Н.Бараш, С.Е.Курашвили, Г.Д.Литовченко, Е.В.Довбий // Журн. неорганической химии. 1994. Т.39, №3. С.381-383.

* * * * *

SORPTION-ATOMIC-ABSORPTION AND SORPTION-ATOMIC-EMISSION (ICP) DETERMINATION OF BASE METALS IN NATURAL WATERS USING CHEMOSORPTION FIBRE VION KN-1

V.N.Losev, N.V.Maznyak, S.V.Kachin, G.V.Volkova, G.N.Avdeeva

The sorption properties data of chemosorption fibre VION KN-1 with respect to base metals are given. The capability of group preconcentration of Zn(II), Cd(II), Pb(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Fe(III,II), Mn(II), Al(III) from aqueous solutions in pH range 4 – 6 is evinced. The sorbed elements are quantitatively eluted by 1 – 3 M solutions of mineral acids and may be determined directly in eluate by atomic spectroscopic methods. The developed procedures of sorption-atomic-absorption and sorption-atomic-emission (ICP) determination of elements were used in analysis of fresh and tap waters.