

УДК 544.4:544.723:546.766

О. М. Чеботарьов, О. М. Гузенко, Т. М. Щербакова
Одеський національний університет ім. І. І. Мечникова,
кафедра аналітичної хімії, вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026

ВИВЧЕННЯ КІНЕТИКИ СОРБЦІЇ КОМПЛЕКСУ ДИФЕНІЛКАРБАЗОНАТУ ХРОМУ (III) НА КАТІОНІТІ КУ-2-8

Досліджено деякі кінетичні закономірності процесу сорбції комплексу 1,5-дифенілкарбазонату хрому (III) (ДФК-Сr(III)) на катіоніті КУ-2-8. Вивчено залежність комплексу ДФК-Сr(III) від вихідної концентрації і маси сорбенту при сталості гідродинамічних умов експерименту.

Ключові слова: сорбція, дифенілкарбазонат хрому (III), катіоніт КУ-2-8, кінетика.

Сполуки хрому (VI), які присутні у природних і промислових водах, спричиняють на живі організми канцерогенний і мутагенний вплив. Помилки при визначенні хрому (VI) можуть виникати як унаслідок його взаємодії з органічними і неорганічними відновниками, що є компонентами вод, так і в результаті його адсорбції поверхнею ємкостей, які використовуються для транспортування і збереження проб. Зазначена проблема може бути вирішена з використанням тест-методів, заснованих на сорбційному концентруванні з наступним детектуванням концентрату як у лабораторних, так і в польових умовах [1, 2].

В даний час для визначення Сr(VI) на рівні ГДК ($\text{ГДК}_{\text{Cr(VI)}} = 0,05 \text{ мг/л}$) використовується спектрофотометрична реакція з 1,5-дифенілкарбазидом, що має високу вибірковість і чутливість, у результаті якої утворюється стійкий бузково-фіолетового кольору — катіонний комплекс дифенілкарбазонату хрому (III).

Раніше нами була показана можливість сорбції зазначеного комплексу на сильноокислотному сульфокатіоніті КУ-2-8 у динамічному режимі [3]. Для процесів такого типу визначальну роль грають вихідна концентрація сорбату ($C_{\text{поч}}$), час контакту досліджуваного розчину із сорбентом ($\tau_{\text{конт}}$), маса наважки сорбенту (m), фракційний склад, температура, тощо [4].

В зв'язку з цим, метою дійсної роботи було вивчення деяких кінетичних закономірностей процесу сорбції ДФК-Сr(III) на катіоніті КУ-2-8, а саме впливу на процес сорбції різних вихідних концентрацій розчину комплексу, що надходять у колонку і часу контакту фаз, а отже і маси наважки сорбенту.

Матеріали і методи дослідження

Сорбцію здійснювали в динамічному режимі, за умовх варіації наступних параметрів: концентрація комплексу на вході в сорбційну колонку $C_{\text{поч}} = 0,10 \pm 0,25 \text{ мкг/мл}$, що відповідало масі наважки сорбенту $0,5 \pm 3,0 \text{ г}$; об'ємна швидкість — 1,36; 3,27; 6,00 мл/хв; діаметр колонки 1 см; температура 20°C . Для вивчення сорбції Сr(VI) використовували катіоніт з розміром гранул

$d = 0,43 \pm 0,5$ мм марки КУ-2-8 у H^+ -формі. Рівноважну концентрацію ДФК-Сг(III) визначали спектрофотометрично на колориметрі фотоелектричному концентраційному КФК-2, використовуючи метод додатків. Для одержання порівнянних результатів варіація маси наважки сорбенту, а отже, і часу контакту фаз, здійснювалася за рахунок використання комбінованого завантаження сорбційної колонки катіонітом КУ-2-8 з інертним носієм (здрібнений тефлон) таким чином, щоб їхній сумарний об'єм залишався постійним.

Результати досліджень

При дослідженні динаміки сорбції комплексу ДФК-Сг(III) на катіоніті КУ-2-8 при різних об'ємних швидкостях було встановлено, що загальною характерною рисою ходу залежностей $C_{\text{зали}}, \text{мкг/мл} = f(V_{\text{р-ну}})$ є значне зниження залишкової концентрації комплексу в перших порціях розчину, якій пройшов через колонку, з наступною стабілізацією ступеня вилучення на визначеному рівні (рис. 1).

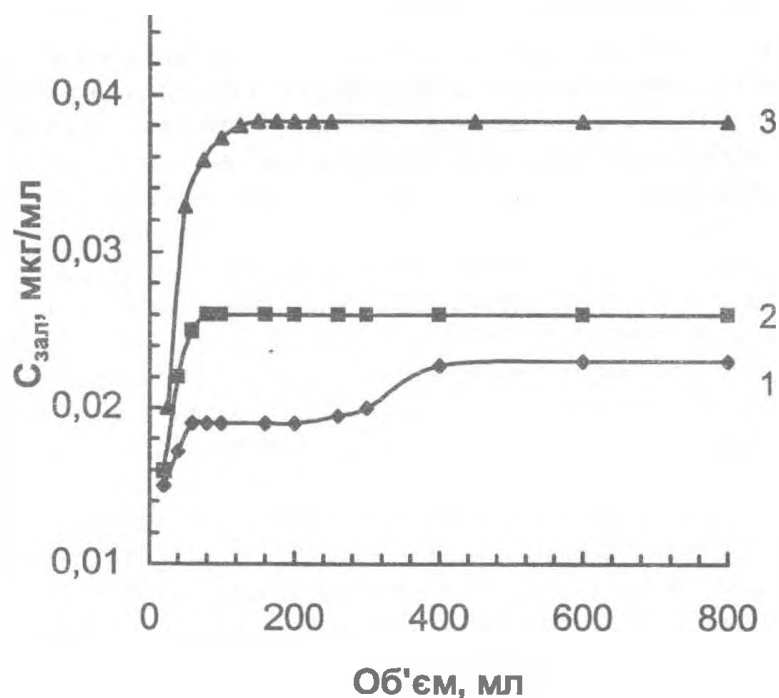


Рис. 1 Динаміка сорбції комплексу ДФК-Сг(III) на катіоніті КУ-2-8.
 $C_{\text{поч}} = 0,1$ мкг/мл; $m_c = 0,5$ г; $d_{\text{кол}} = 1$ см; $V_{\text{об}}, \text{мл/хв}$: 1 – 1,36; 2 – 3,27; 3 – 6; $\tau_1 = 0,368$ хв;
 $\tau_2 = 0,153$ хв; $\tau_3 = 0,083$ хв.

Як видно з рис. 1, при однакових масах сорбенту значення залишкової концентрації комплексу, який не сорбувався, збільшуються з ростом об'ємної швидкості, а отже, зменшенням часу контакту фаз. Примітно, що навіть при проходженні через колонку значних об'ємів розчину комплексу ($V_{\text{р-ну}} \geq 800$ мл) не відбу-

вається повного насичення поверхні сорбенту. Відмінною рисою ходу кривої 1 є наявність додаткового плато при $V_{p-ну} = 60+300$ мл, яке, ймовірно, обумовлене утворенням мономолекулярного шару комплексу на активних центрах іоніту з перевагою іонообмінного механізму. При великих об'ємах ступінь вилучення комплексу трохи знижується внаслідок утворення полішарів комплексу з менш ефективним гідрофобним закріпленням. Зі збільшенням об'ємних швидкостей (криві 2, 3) лімітуючими стають гідродинамічні фактори і, як наслідок, відбувається нівелювання розходжень зазначених процесів утворення моно- і полішарів. Тому на зазначених кривих спостерігається тільки по одному плато. Збільшення маси наважки сорбенту призводить до значного зростання сумарної площі поверхні його гранул і числа функціональних груп, а збільшення висоти шару - до збільшення часу контакту фаз.

На рис.2 наведені криві залежностей залишкових концентрацій комплексу від загального об'єму розчину, що пройшов через колонку.

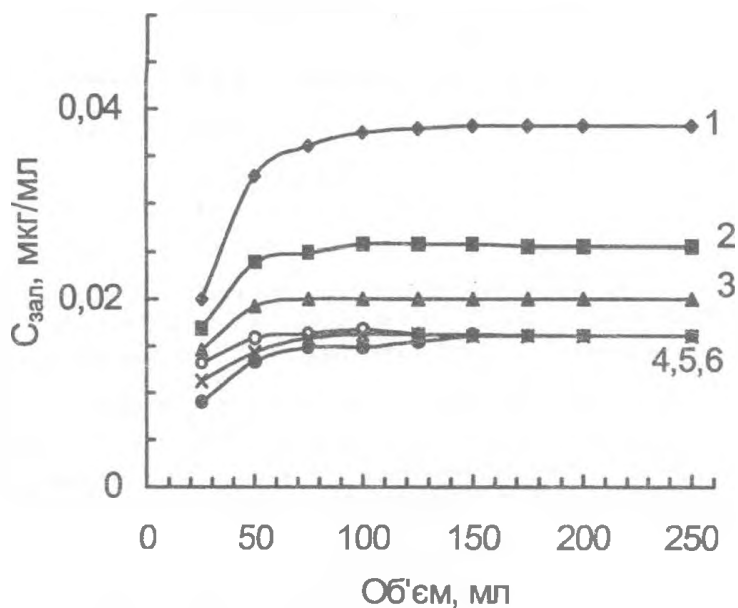


Рис. 2. Залежність залишкової концентрації хрому (VI) від об'єму розчину комплексу ДФК-Сг (III), який пройшов через сорбційну колонку. $C_{поч} = 0,1$ мкг/мл; $V_{об} = 6$ мл/хв; $d_{кол} = 1$ см. Криві 1-6 відповідають $\tau_{конт}$, хв.: 1-0,084; 2 - 0,167; 3 - 0,25; 4 - 0,334; 5 - 0,417; 6 - 0,5.

Хід усіх зазначених на рис.2 залежностей є подібним, однак, у міру збільшення маси наважки сорбенту ступінь вилучення комплексу зростає, тобто залишкова концентрація зменшується. Послідовне збільшення вихідної концентрації комплексу від 0,1 до 0,25 мкг/мл приводить до симбатного підвищення значень залишкових концентрацій. Так, для маси наважки сорбенту 0,5 г при вихідних концентраціях комплексу 0,1; 0,15; 0,20; 0,25 мкг/мл вихід на плато спостерігається при залишкових концентраціях 0,038; 0,053; 0,081; 0,078 мкг/мл відповідно.

Нами була вивчена залежність кількості сорбованого хрому (VI) у вигляді комплексу ДФК-Сг(III) у фазі КУ-2-8 від часу процесу сорбції при варіації $\tau_{\text{конт}}$ і $C_{\text{поч}}$ у зазначених раніше діапазонах. Як приклад отриманих результатів, на рис.3, наведена зазначена залежність при $\tau_{\text{конт}} = 0,084$ хв.

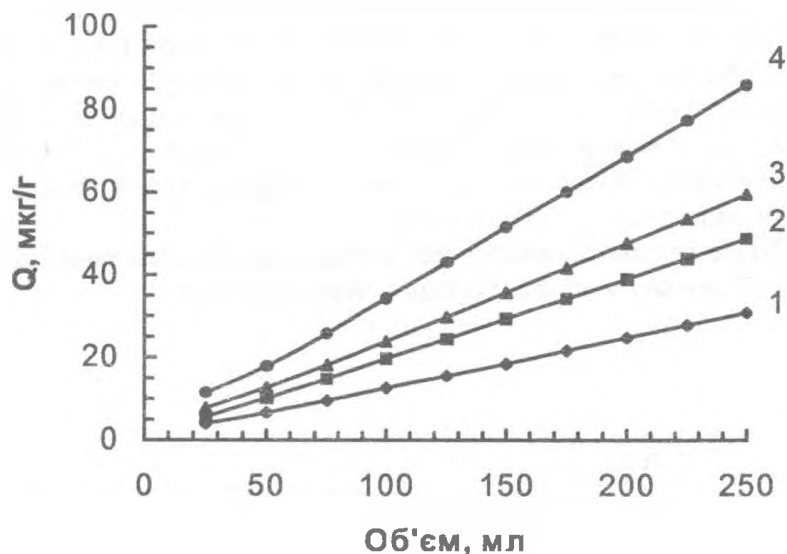


Рис. 3. Залежність кількості сорбованого хрому у вигляді комплексу ДФК-Сг(III) у фазі сорбенту КУ-2-8 від об'єму. ($V_{\text{об}} = 6$ мл/хв; $d_{\text{кол}} = 1$ см; $m_i/m_c = 3$ г/0,5 г; $\tau_{\text{конт}} = 0,084$ хв). Де 1 - $C_{\text{поч}} = 0,1$ мкг/мл; 2 - $C_{\text{поч}} = 0,15$ мкг/мл; 3 - $C_{\text{поч}} = 0,2$ мкг/мл; 4 - $C_{\text{поч}} = 0,25$ мкг/мл.

Розгляд цієї залежності дозволяє відзначити зменшення кута нахилу практично прямолінійних залежностей стосовно осі абсцис зі збільшенням $\tau_{\text{конт}}$ (при $C_{\text{поч}} = \text{const}$). Аналогічна залежність спостерігається при усіх вивчених концентраціях. Тангенс кута нахилу до осі часу є коефіцієнтом швидкості процесу сорбції k , що характеризує швидкість поглинання комплексу ДФК-Сг(III) віднесено до одиниці маси сорбенту.

З порівняльного аналізу форм отриманих кривих (рис.4) на них можна виділити дві ділянки, що відображають механізм сорбції комплексу ДФК-Сг(III) на поверхні КУ-2-8. Перша ділянка, у якій спостерігається падіння коефіцієнта k відносно росту часу контакту фаз, підтверджує пояснення ходу кривих представлених на рис.1 і утворення моношару комплексу на поверхні сорбенту. А також другу ділянку, у якій падіння коефіцієнта k незначне, як ділянку утворення полішарів за рахунок гідрофобних взаємодій між фенільними радикалами молекул ДФК і фенільними, а можливо і вінільними радикалами матриці КУ-2-8.

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що при вивченні вилучення комплексу ДФК-Сг(III) фазою катіоніту КУ-2-8 процент сорбції зменшується, а кількість сорбованого комплексу зростає в міру збільшення об'єму розчину комплексу, який пройшов через колонку. Причому, дана залежність спостерігається при всіх вивчених концентраціях.

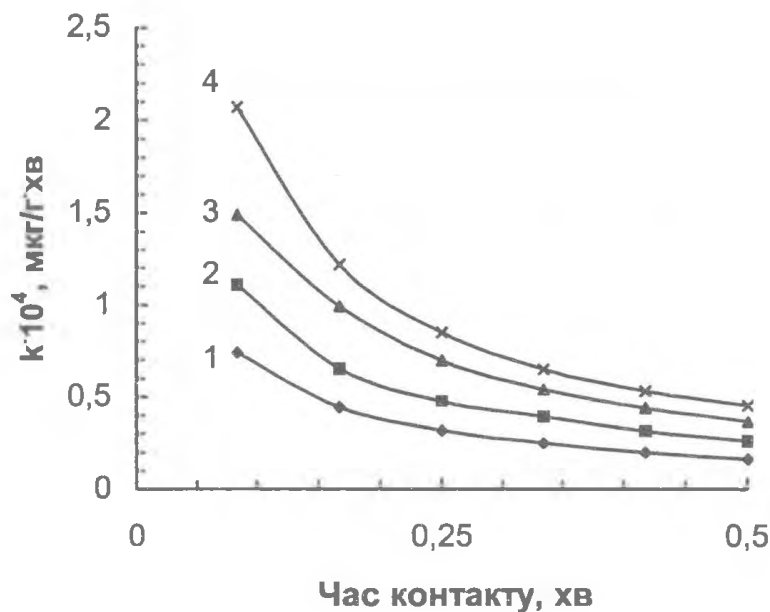


Рис. 4. Залежність коефіцієнта швидкості процесу сорбції комплексу ДФК-Сг(III) від часу контакту робочого розчину з фазою КУ-2-8 ($V_{об} = 6$ мл/хв; $d_{кол} = 1$ см).

Де 1 - $C_{поч} = 0,1$ мг/мл; 2 - $C_{поч} = 0,15$ мг/мл; 3 - $C_{поч} = 0,2$ мг/мл;
4 - $C_{поч} = 0,25$ мг/мл.

Отримані результати можуть бути використані при створенні експресних тест-методів визначення Сг(VI) у природних водах, які можуть поєднати сорбційне концентрування в динамічному режимі з їхнім візуально - колориметричним визначенням.

Література

1. Мясоедова Г. В., Щербина Н. И., Савин С. Б. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах // Журн.аналит.химии. 1983. — Т. 38. — № 8. — С. 1503 — 1514.
2. Кузьмин Н. М. Концентрирование микроэлементов: тенденции развития (обзор) // Завод.лаб. 1987. — Т. 53. — № 3. — С. 5 — 11.
3. Чеботарьов О. М., Щербакова Т. М., Гузенко О. М. Гідродинамічні та масообмінні характеристики процесу сорбції комплексу хрому (VI) з дифенілкарбазидом катіонітом КУ-2-8 // Вісник ОНУ, 2000. — Т. 5. — Вип. 2. — Серія "Хімія". — С. 45 — 50.
4. Касаткин А. Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. — М.: Химия, 1971. — 784 с.

А. Н. Чеботарев, Е. М. Гузенко, Т. М. Щербакова
Одесский национальный университет им. И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026

**ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ СОРБЦИИ КОМПЛЕКСА
ДИФЕНИЛКАРБАЗОНАТА ХРОМА (III) НА КАТИОНИТЕ КУ-2-8**

Резюме

Исследованы некоторые кинетические закономерности процесса сорбции комплекса 1,5-дифенилкарбазоната хрома (III) (ДФК-Сг(III)) на катионите КУ-2-8. Изучена зависимость комплекса ДФК-Сг(III) от исходной концентрации и массы сорбента при постоянстве гидродинамических условий эксперимента.

Ключевые слова: сорбция, дифенилкарбазонат хрома (III), катионит КУ-2-8, кинетика.

Chebotaryov A. N., Guzenko H. M., Scherbacova T. M.
I. I. Mechnikov Odessa National University,
Department of Analytical Chemistry

**ANALYSIS OF SORPTION OF A COMPLEX DIPHENYLCARBAZONE
CHROMIUM (III) BY CATION EXCHANGE RESIN KU-2-8**

Summary

Are investigated of some kinetic regularity of process of sorption of as 1,5-diphenylcarbazone complex with chromium (III) (DPC-Cr(III)) on cation exchange resin KU-2-8. The relation of a complex DPC-Cr(III) of initial concentration and weight of sorbent is studied at persistence of hydrodynamic conditions of experiment.

Key words: sorption, diphenylcarbazone chromium (III), cation exchange resin KU-2-8, kinetics.