

УДК 543:542.81:546.492

Е. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И. И. Мечникова, кафедра
аналитической химии, ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

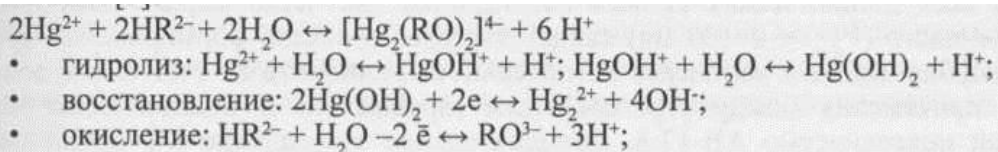
ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ КОМПЛЕКСА КАРМОАЗОНАТА МЕРКУРИЯ(I) АНИОНООБМЕННИКОМ АВ-17-8

Анализ динамических и кинетических кривых, полученных при извлечении комплекса кармоазоната ртути(I) анионообменником АВ-17-8, а также рассчитанные значения константы скорости сорбции, позволили установить особенности формирования адсорбционных слоев на поверхности ионита.

Ключевые слова: ртуть(II), кармоазин, сорбция, кинетика.

Ртуть является одним из распространённых экотоксикантов, оказывающим негативное воздействие на живые организмы и окружающую среду в целом [1—3]. В работах [4-5] проведено обобщение литературных данных по определению Ртуть в экологических объектах и биологических материалах различными методами. При выборе последних необходимо учитывать тот факт, что ртуть может существовать одновременно в виде смеси различных форм в равновесном состоянии: ртуть элементный, ртуть(II) в ионной форме, в виде комплексных соединений (КС) с неорганическими и органическими лигандами, а также мер- ртутьорганических соединений [1]. Все перечисленные формы отличаются по токсичности, поэтому определение только валового содержания ртути не удовлетворяет возросшим требованиям мониторинга объектов окружающей среды. Кроме того, постоянный и активный круговорот ртути в природе обусловлен высокой летучестью ртути и его соединений, их устойчивостью в окружающей среде, растворимостью в атмосферных осадках, а также способностью к сорбции почвой и взвешенными частицами природных вод [3,4]. Учитывая это, проведение предварительного концентрирования позволит не только избирательно извлечь определённую форму ртути, но и зафиксировать её для последующего определения в стационарных хорошо оборудованных лабораториях [4, 5].

Авторами работ [6, 7] показано, что использование редокс-реагента 4-сульфо- 2(4'-сульфонафталин-1'-азо)нафтол-1 (**кармоазин, КАН**) позволяет получить химико-аналитическую форму (комплекс кармоазоната ртути(I) (**КАОН-Рг(I)**)), пригодную для спектрофотометрического определения ртути(II) в сточных водах промышленных производств. В основе данной окислительно-восстановительной реакции лежит процесс восстановления ртути(II) до ртути(I) и окисления кармоазина до кармоазона (**КАОН**), что может быть записано в виде следующих уравнений [7]:



- комплексообразование: $\text{Hg}_2^{2+} + 2(\text{RO})^{3-} \leftrightarrow [\text{Hg}_2(\text{RO})_2]^{4-}$, где RO^{3-} - кармоазон.

Настоящая работа посвящена изучению особенностей сорбционного извлечения ртути(II) в виде его комплекса с КАН сильноосновным анионообменником АВ-17-8 в динамическом режиме.

Экспериментальная часть

Водные растворы комплекса КАОН- $\text{Hg}(\text{I})$, готовили согласно методике, приведенной в [7], с начальной концентрацией 0,10 — 0,15 — 0,20 - 0,25 - 0,30 - 0,35 мг/мл (рН = 6,4).

В качестве сорбента использовали анионообменник АВ-17-8 (СI-форма), с диаметром зёрен сорбента (d_3) фракций 0,40+0,43 - 0,43+0,50 - 0,50+0,60 мм, массой 0,05 - 0,10 - 0,15 г, который помещали в сорбционные колонки с внутренним диаметром (d_K) 4 - 6 - 8 - 10 мм. Через слой сорбента при температуре окружающей среды 18,20°C с объёмной скоростью 2,0 - 4,0 - 8,0 мл/мин пропускали водный раствор КС с заданной концентрацией ртути(II). Остаточную концентрацию ртути(II) в растворе контролировали фотометрически при помощи спектрофотометра СФ-46 при $X_{\text{макс}} = 590$ нм в кюветках с толщиной- поглощающего слоя $l = 1$ мм.

Количество сорбированного КС в фазе ионита (Q , мг/г) рассчитывали по формуле-

$$Q = \frac{c_{\text{нач}} - c_{\text{ост}}}{m_c} \cdot V_{p-pa} \quad (1)$$

где $c_{\text{нач}}$ - начальная концентрация КС, мг/мл; $c_{\text{ост}}$ - остаточная концентрация КС, мг/мл; m_c - масса навески сорбента, г; V_{p-pa} - объём раствора КС, который прошёл через слой сорбента, мл.

Время контакта раствора КС с фазой сорбента рассчитывали по формуле:

$$t_{\text{конт}} = \frac{V_{\text{сорб}}}{V_{\text{об}}} \quad (2)$$

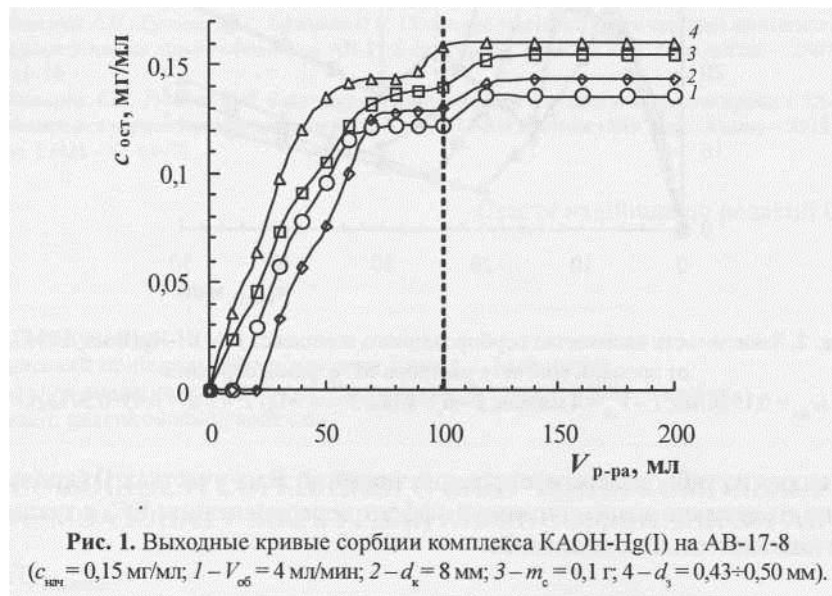
где $t_{\text{конт}}$ - время контакта раствора КС с фазой сорбента, мин; $V_{\text{сорб}}$ - объём сорбента в сорбционной колонке, мл; F , - объёмная скорость пропускания КС через слой сорбента, мл/мин.

Результаты и их обсуждения

На рис. 1 приведены типичные выходные кривые сорбции комплекса КАОН- $\text{Hg}(\text{I})$, полученные в динамическом режиме при оптимальных $V_{\text{об}}$, d_K , t_c , d_3 . Необходимо отметить, что вид выходных кривых оставался неизменным и при их варьировании.

На всех динамических кривых наблюдается два чётко выраженных плато. Первое плато ($V_{p-pa} = 0 - 100$ мл) свидетельствует о начале формирования моно-слоя сорбированного комплекса на поверхности анионита за счёт сил кулонов-ского притяжения между отрицательным зарядом КС и положительно заряженной поверхностью АВ-17-8. Дополнительное закрепление КС обусловлено

гидрофобными взаимодействиями между фенильными радикалами комплексного иона КАОН- Hg(I) и фенильными, а возможно и винильными радикалами стирол- дивинилбензольной матрицы АВ-17-8. При этом адсорбционный монослой частично гидрофобизирует поверхность гранул ионообменника, а комплексные ионы располагаются на нём преимущественно в планарной ориентации.



При дальнейшем пропускании раствора сорбата ($V_{\text{р-ра}} > 100$ мл) через сорбент образуется второе плато, что сопровождается частичной переориентацией молекул КС из планарного в вертикальное положение относительно поверхности сорбента, а также образованием дополнительных малоустойчивых полислоев.

Путём математической обработки динамических кривых (рис. 1) в координатах $Q = f(\tau_{\text{конт}})$, получены графические зависимости (рис. 2), позволяющие утверждать о реализации в системах нескольких стадий формирования адсорбционных слоев на поверхности ионита.

Так, на кривой 1 (рис. 2) наблюдаются три прямолинейных участка, ограниченных прерывистыми линиями: участок I отвечает за образование монослоя с планарной ориентацией КС на поверхности ионита; участок I' – процесс переориентации молекул КС из планарного в вертикальное положение относительно поверхности сорбента; участок II – формирование малоустойчивых дополнительных полислоев.

На кривых 2, 3 и 4 можно выделить только два прямолинейных участка, что позволяет утверждать о незначительном влиянии d_k , m_c и d_3 на процесс концентрирования и подтверждает приведенные в работах [9, 10] рассуждения о влиянии параметров сорбционной системы на специфику формирования адсорбционных слоев.

С целью подтверждения приведенных рассуждений, проведена обработка прямолинейных участков кривых на рис. 2 и рассчитаны константы скорости сорбции (B) (табл.).

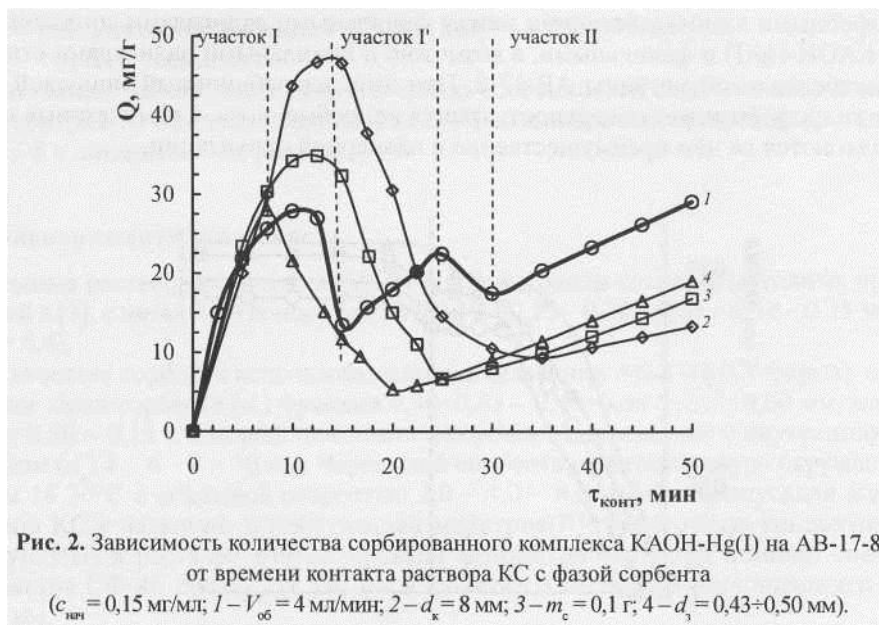


Рис. 2. Зависимость количества сорбированного комплекса КАОН-Hg(I) на АВ-17-8 от времени контакта раствора КС с фазой сорбента ($c_{нч} = 0,15$ мг/мл; $1 - V_{ог} = 4$ мл/мин; $2 - d_x = 8$ мм; $3 - m_c = 0,1$ г; $4 - d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм).

Как видно из табл. резкое уменьшение значений B на участках II (кривые 1-4, рис. 2) подтверждает вышеописанный эффект переориентации КС, а также образование дополнительных полислоёв.

Таблица

Численные значения констант скорости сорбции

B , мг/(г·мин)	кривая 1	кривая 2	кривая 3	кривая 4
	участок I – 2,65	участок I – 3,92	участок I – 3,51	участок I – 3,82
участок I' – 0,89	участок II – 0,27	участок II – 0,41	участок II – 0,49	
участок II – 0,58				

Таким образом, в данной работе выявлены некоторые особенности формирования адсорбционных слоев в гетерогенной системе «водный раствор комплекса кармозоната ртути(I) - поверхность сильноосновного анионообменника АВ-17-8» при проведении концентрирования в динамическом режиме.

Литература

1. Глыдышев В. П., Левицкая С.А., Филиппова Л.М. Аналитическая химия ртути.-М.: Наука, 1974.-228 с.
2. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. - М.: Химия, 1996. - 320с.
3. Трахтенберг И.М., Кориун М.Н. Ртуть и её соединения в окружающей среде (гигиенические и экологические аспекты). - Киев: Вища школа, 1990. - 232 с.
4. Антонович В.П., Безлуцкая И.В. Определение различных форм ртути в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. - 1996. - Т.51, №1. - С. 116-123.
5. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Иванов В.М. Концентрирование ртути при определении её в объектах окружающей среды // Журн. аналит. химии. -1989. - Т. XLIV(44), № 4. - С. 581-596.

6. Чеботарёв О.М., Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-Г-азо) нафтол-1—редокс-реагент для спектрофотометричного визначення ртуті(II) // Вісник харк. ун-та. Сер.: Хімія. - 2008. - Т. 39 (820). - Вип. 16.-С. 136-141.
7. Ефимова И.С. 4-сульфо-2(4'-сульфонафталин-Г-азо)нафтол-1 —редокс-реагент для фотометрического определения ряда ионов металлов в высших степенях окисления : дис. ... канд. хім. наук: 02.00.02. - Одеса, 2010. - 158 с.
8. Колышкин А.С. Кинетика ионного обмена на неорганических ионитах: дис. ... кандидата хим. наук: 02.00.04 / Антон Сергеевич Колышкин. - Пермь, 2005. - 144 с.
9. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С. Основные закономерности сорбции комплекса хрома(VI) с кармоазинном на анионообменнике АВ-17-8 // Вопросы химии и хим. технологии. - 2007. - №5. - С. 11-16.
10. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Кинетика и термодинамика сорбции комплексов хрома с 1,5-дифенил- карбазидом и кармоазинном ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8 // Вестник ОНУ. Сер.: Химия - 2012. - Т. 17. - Вып. 2 (42).-С. 65-73.

Стаття надійшла до редакції 05.09.13

О. М. Гузенко

Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра аналитической химии, вул. Дворянская, 2, Одеса, 65082, Україна,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

ОСОБЛИВОСТІ СОРБЦІЙНОГО ВИЛУЧЕННЯ КОМПЛЕКСУ КАРМОАЗОНАТУ МЕРКУРІЯ(I) АНІОНООБМІННИКОМ АВ-17-8

Резюме

Аналіз динамічних і кінетичних кривих, отриманих при вилученні комплексу кармоазонату ртуті(I) аніонообмінником АВ-17-8, а також розраховані значення коефіцієнту швидкості процесу сорбції, дозволили встановити особливості формування адсорбційних шарів на поверхні іоніту.

Ключові слова- ртуть(II), кармоазин, сорбція, кінетика.

H. M. Guzenko

Odessa National University, Department of analytical chemistry,
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65082, Ukraine,
e-mail: guzenkodom@yandex.ua

THE SORPTION EXTRACTION FEATURES OF KARMOAZONATE MERCURY® COMPLEX BY ANION EXCHANGER AV-17-8 SURFACE

Summary

The dynamic and kinetic curves were analyzed, they were obtained by karmoazionate mercury(I) complex extraction by anion exchanger AV-17-8 surface, and also calculated values of sorption process speed factor have allowed to establish the features of the adsorption layers formation on the resin surface.

Keywords- mercury(II), karmoazin, sorption, kinetics.