

УДК 615.838.7.073.0.74:535,24:543.422

**Н. М. Малахова, Г. І. Савенко, О. М. Чеботарьов**Одеський національний університет, кафедра аналітичної хімії  
вул. Дворянська, 2, Одеса, 65026, Україна

## СОРБЦІЙНО-ФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ У ПЕЛОЇДАХ

Оптимізовано умови статичної сорбції  $Pb(II)$  та  $Bi(III)$ , а також іонів-супутників силікагелями різного ступеню дисперсності, показано можливість сумісної сорбції  $Pb(II)$  та  $Bi(III)$  за рН 8 з наступною десорбцією  $Pb(II)$  0,1 М оцтовою кислотою, а  $Bi(III)$  – 1М сірчаною кислотою. Виходячи з отриманих експериментальних даних розроблено сорбційно-фотометричний метод визначення  $Pb(II)$  та  $Bi(III)$  у пелоїдах.

**Ключові слова:** пелоїди, важкі метали, сорбційно-фотометричне визначення

Лікувальні грязі або пелоїди – це переважно молоді геологічні поверхневі утворення, що складаються з води, мінеральних та органічних речовин. Вони мають однорідну тонкодисперсну структуру, частіше, мазеподібну консистенцію, завдяки чому їх застосовують у лікувальних цілях у вигляді ванн або місцевих аплікацій. Пелоїди особливо чутливі до змін у навколишньому середовищі: внесення мінеральних добрив та хімічних засобів захисту рослин, агротехнічні заходи обробки ґрунтів відбиваються на складі води та відкладень. Завдяки адсорбційним властивостям пелоїди можуть вилучати з водних розчинів і накопичувати у собі різні, у тому числі й шкідливі для людини речовини та елементи.

Основні ареали розсіювання марганцю, калію, кальцію утворюються від добрив; свинцю, вісмуту, кобальту міді, нікелю, цинку – від пестицидів; марганцю, магнію, кальцію, кобальту, натрію, цинку, міді – від кормів для тварин і всі вказані елементи від гною.

Визначення мікроелементів у пелоїдах атомно-емісійним методом є трудомістким з недостатньо низькою межею визначення, тому для курортологічних досліджень більш перспективними методами вважаються фотометричні, які відрізняються простотою виконання, високою чутливістю та доступністю. Такі багатокомпонентні природні об'єкти як пелоїди- важкі об'єкти аналізу. Наявність в них органічних речовин, кремнію, заліза та алюмінію ускладнює визначення майже усіх металів. В більшості випадків з метою розділення макро- та мікроелементів використовують різні методи: іонний обмін, екстракцію, співосадження та інші. Застосування екологічно чистого, експресного сорбційного методу розділення та концентрування іонів металів на силікагелю дозволяє підвищити нижчу межу визначуванних концентрацій елементів до рівня, який доступний фотометричному визначенню.

Свинець та вісмут належать до хімічних елементів, що мають високу технофільність та токсичність. Для одержання відомостей про екологічний стан пелоїдів необхідні достовірні дані стосовно вмісту цих елементів. Тому це дослідження присвячене розробці сорбційно-фотометричних методів визначення свинцю та вісмуту в пелоїдах.

Нами оптимізовано умови статичної сорбції вісмуту (III) і свинцю (II), та іонів-супутників: міді, нікелю, хрому, алюмінію, заліза, кобальту, марганцю, олова силікагелями різного ступеню дисперсності (СГ 100/250, 40/100, 5/40). Концентрації відповідних іонів металів до та після сорбції контролювали стандартними спектрофотометричними методами [1; 145, 343]. Дослідження впливу рН розчину на сорбцію іонів металів показало, що їх максимальне вилучення досягається на силікагелі СГ 5/40.

Сорбційне вилучення іонів металів проводили в оптимальному статичному режимі (об'єм розчину 50-100 см<sup>3</sup>, наважка СГ 5/40 0,1-0,5 г, температура 20 °С, іонна сила розчину 0,1, час контакту фаз 20-60 хв). Десорбцію іонів проводили розчинами різних кислот. Оптимальні умови сорбції-десорбції елементів з водних розчинів наведено в табл. 1.

Таблиця 1

Оптимальні умови сорбції-десорбції елементів з водних розчинів у статичному режимі

Іони	<i>Pb</i> (II)	<i>Cu</i> (II)	<i>Cr</i> (III)	<i>Bi</i> (III)	<i>Mn</i> (II)	<i>Ni</i> (II)	<i>Sn</i> (IV)
рН сорбції	8	7	6	4	8	9	5
Ступінь вилучення, %	98	90	70	97	96	80	50
Елюент	<i>CH<sub>3</sub>COOH</i> (1:1)			1М <i>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></i>	-	1М <i>HCl</i>	
Ступінь десорбції, %	96	95	70	95	-	90	95

Наведені дані свідчать, що рН максимальної сорбції іонів металів силікагелями з водних розчинів відповідають значенням рН початку осадження гідроксидів цих металів. Залежність сорбції іонів свинцю (II) та вісмуту (III) від рН наведена на Рис. 1 показує, що максимальне вилучення *Bi*(III) досягається в слабкокислом середовищі (рН 4) і сягає 95-97%, а *Pb*(II) вилучається на 98% за рН 8

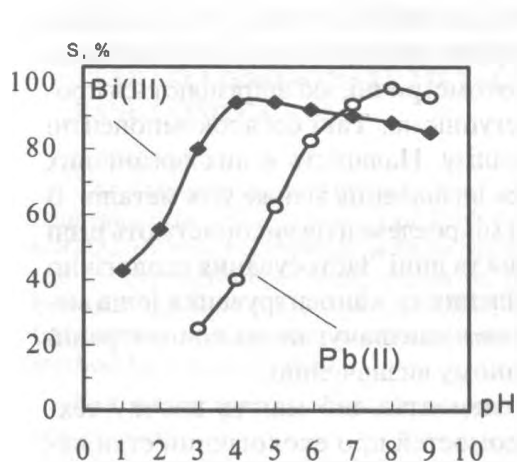


Рис. 1 Вплив рН на сорбцію *Bi*(III) та *Pb*(II) СГ 5/40

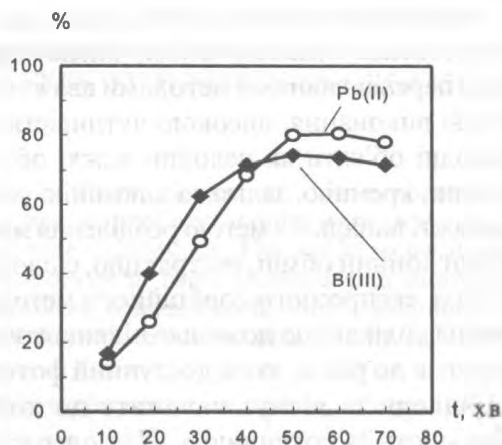


Рис. 2 Кінетика сорбції *Bi*(III) та *Pb*(II) СГ 5/40 (t=60 хв)

Вивчення сорбції іонів свинцю (II) та вісмуту (III) при одночасній присутності їх у розчині показало (Табл.2), що при рН 8 обидва іони вилучаються практично повністю. Ступінь їх вилучення підвищується в наслідок синергетичного ефекту. Десорбувати ці іони можна розчинами різних кислот: свинець – оцтовою (1:1), вісмут – 1М сірчаною кислотою.

Таблиця 2

**Сорбція свинцю та вісмуту за сумісної присутності**  
( $C_{Bi} = C_{Pb} = 8,28 \text{ мкг/мл}$ ; СГ 5/40 – 0,3 г)

Іон	рН	Знайдено, мкг/мл	Ступінь вилучення, %
<i>Pb</i>	8	8,17	98,7
<i>Bi</i>	8	8,21	99,1
<i>Pb</i>	4	4,21	50,9
<i>Bi</i>	4	8,18	98,8

Дослідження сорбції (Рис.2) свідчить, що максимальний час контакту становить: для *Bi(III)* - 40 хв., для *Pb(II)* - 50 хв.

При обговоренні механізму сорбції слід звернути увагу на такі фактори, як протолітичні властивості сорбенту, знак заряду та функціональні групи його поверхні та форми існування іонів у розчині. В області малих концентрацій в розчинах існують мономірні іони  $Pb^{2+}$ ,  $Bi^{3+}$  та їх гідроксокомплекси [2; 107, 122]. На поверхні силікагелю при  $pH > 3$  з'являються негативно заряджені центри внаслідок дисоціації сіланольних груп, але до  $pH=7$  їх кількість збільшується тільки до 50%. Враховуючи оптимальне значення рН сорбції свинцю ( $pH=8$ ) та форми його існування при цьому рН, можна зробити припущення щодо електростатичної взаємодії між позитивно зарядженим комплексом  $PbOH^+$  та негативно зарядженою поверхнею силікагелю. Слабокислий елюент такий зв'язок легко руйнує. Для вісмуту, максимальна сорбція якого починається при рН 4, найбільш вірогідним є спочатку утворення водневого зв'язку, який потім перетворюється на кислотно-основну взаємодію між гідроксогрупами  $Bi(OH)_3$  та сіланольною групою силікагелю з відщепленням молекули води. Міцність зв'язку  $\text{>Bi-O-Si<}$  що виникає під час хемосорбції підтверджує той факт, що зруйнувати його може тільки сильний електроліт – 1М сірчана кислота (Табл.1).

Сорбційно-фотометричне визначення Pb(II) і Bi(III)  
у модельних розчинах

Співвідношення іонів у розчині	Маскуючий реагент	Знайдено іонів, мкг/мл	Ступінь вилучення, %
Розчин вісмуту ( $C_{Bi}=3,34$ мкг/мл, рН=4, КО)			
$Bi : Co : Mn : Ni : Pb =$ 1:100:100:100:100	-	3,27	98
$Bi : Fe : Al = 1 : 100 : 100$	-	2,48	74
$Bi : Co : Mn : Ni : Pb : Fe : Al =$ 1:100:100:100:100:100:100	$NH_4F \cdot HF,$ 0.1 М	3,28	97
Розчин свинцю ( $C_{Pb}=3,34$ мкг/мл, рН=8, ПАР)			
$Pb : Fe : Al = 1:100:100:$	$NH_4F \cdot HF,$ 0.1 М	8,11	98
$Pb : Co : Cu = 1:100:100:$	Аскорбінова кислота	8,11	98
$Pb : Bi : Cr = 1:100:100:$	$HCl, 0,1$ М	7,05	85
$Pb ; Ni : Mn = 1:100:100:$	-	7,95	96

Враховуючи, що в пелоїдах крім солей вісмуту та свинцю містяться солі інших металів, присутність яких впливає на результати визначення вісмуту з ксиленоловим оранжевим (КО), а свинцю з 4-(2-піридилазо)-резорцином (ПАР), ми вивчали умови сорбційно-фотометричного визначення свинцю (II) та вісмуту (III) в модельних розчинах за 100-кратного надлишку інших катіонів. В табл. 3 наведені оптимальні умови визначення свинцю (II) та вісмуту (III) та необхідні маскуючі реагенти.

Визначення вказаних елементів після сорбції проводили трьома оптичними методами: атомно-адсорбційним, емісійним спектральним та фотометричним.

Таблиця 4

Визначення свинцю(II) та вісмуту(III) в модельних розчинах, що містять:  $Cu(II)$ ,  $Cr(III)$ ,  $Mn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Fe(III)$ ,  $Al(III)$  сорбційно-оптичними методами ( $pH=8$ ;  $СГ\ 5/40 - 0,3\ z$ ;  $C_{Pb} = C_{Bi} = 8,28\ мкг/мл$ )

Метод визначення	$Pb(II)$		$Bi(III)$	
	Знайдено, $мкг/мл$	Ступінь вилучення, %	Знайдено, $мкг/мл$	Ступінь вилучення, %
Атомно-абсорбційний	8,05	97,3	7,87	95,0
Спектральний	7,78	93,2	7,68	92,1
Фотометричний	8,15	98,5	8,10	97,9

Результати наведені у табл. 4 показують можливість використання усіх трьох методів. Але атомно-адсорбційний та спектральний мають деякі ускладнення, до яких можна віднести відсутність стандартних зразків пелоїдів, накладення спектральних ліній, що підвищує відносну похибку до 15-20%.

Тому для визначення свинцю (II) та вісмуту (III) в зразках пелоїдів було обрано фотометричні методи, після сумісної сорбції свинцю (II) та вісмуту (III) за  $pH\ 8$  та десорбції свинцю (II)  $0,1\ M$  оцтовою кислотою, а вісмуту (III) –  $1\ M$  сірчаною кислотою.

В табл.5 наведено результати визначення свинцю та вісмуту в пелоїдах. Точність отриманих результатів підтверджена даними спектрального аналізу.

Таблиця 5

Визначення свинцю(II) та вісмуту(III) в пелоїдах ( $n=5$ ;  $p=0.95$ )

Родовище	Вміст $Bi(III)$ , $\% \cdot 10^{-3}$			Вміст $Pb(II)$ , $\% \cdot 10^{-3}$		
	Спектральний	Сорбційно-фотометричний		Спектральний	Сорбційно-фотометричний	
		$x$	$x \pm \Delta x$		$S_r$	$x$
оз. Чокрак т.1	7	$6,7 \pm 0,4$	0,09	17	$16,8 \pm 0,5$	0,06
оз. Чокрак т.1	8	$7,8 \pm 0,4$	0,09	20	$19,7 \pm 0,6$	0,09
оз. Саки,	9	$8,8 \pm 0,5$	0,12	27	$26,7 \pm 0,6$	0,05

Слід відзначити, що запропонована методика є простою та експресною у виконанні, має високу чутливість, забезпечує екологічно чисті умови проведення дослідів. Усе це дозволяє застосовувати її в аналізі лікувальних грязей, мулових донних відкладень та інших об'єктів довкілля.

### **Література:**

1. *Марченко З.* Фотометрические методы определения элементов. — М.: Мир, 1972. — 540 с.
2. *Назаренко В. А., Антонович В. П.* Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. — М.: Атомиздат, 1979. — С. 107-122.

**Малахова Н. М., Савенко Г. И., Чеботарев О. М.**

Одесский национальный университет, кафедра аналитической химии  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65026, Украина

### **СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПЕЛОИДАХ**

#### **Резюме**

Оптимизированы условия статической сорбции *Pb(II)* и *Bi(III)*, а также ионов-спутников силикагелями различной степени дисперсности. Показана возможность совместной сорбции *Pb(II)* и *Bi(III)* при pH 8 с последующей десорбцией *Pb(II)* 0,1 М уксусной кислотой, а *Bi(III)* – 1М серной кислотой. Исходя из полученных экспериментальных данных разработан сорбционно-фотометрический метод определения *Pb(II)* и *Bi(III)* в пелоидах.

**Ключевые слова:** пелоиды, тяжелые металлы, сорбционно-фотометрическое определение

**Malakhova N. M., Savenko G. I., Tchebotariov A. N.**

Odessa National University, Department of Analytical Chemistry,  
Dvoryanskaya St., 2, Odessa, 65026, Ukraine

### **SORPTING-PHOTOMETRICAL DETERMINATION OF HEAVY METALS IN PELOIDS**

#### **Summary**

The conditions of static sorption *Pb (II)* and *Bi (III)* are optimized, and also ions-satellites by silicagels of a various degree despersity. The opportunity of joint sorption *Pb (II)* and *Bi (III)* is shown at pH 8 with subsequent desorption *Pb (II)* 0,1 M by a vinegary acid, and *Bi (III)* - 1M by a sulfuric acid. Were based on the experimental data obtained is developed a sorpting-photometrical method of determination *Pb (II)* and *Bi (III)* in peloids.

**Keywords:** peloids, heavy metals, sorpting-photometrical determination