

УДК 542

ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА АТОМНО АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ У ВОДІ В ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСУ $Pb_{18}C_6(SS_{13}COO)_2$

О.І. Кроніковський*, В.М. Іщенко*, Т.К. Панчук**, кандидати хімічних наук
Національний університет харчових технологій
Національний університет біоресурсів і природокористування України

Розглянуто синергетичну дію краун-ефіру 18-краун-6 на екстракцію плумбум трихлорацетату рядом органічних розчинників. Встановлено компонентний склад комплексу та умови його кількісного вилучення в органічну фазу. Приведено схему процесів, що протікають в екстракційній системі та розраховано відповідні константи екстракції комплексу. На основі отриманих результатів запропоновано перевірену на реальних об'єктах методику екстракційного концентрування та атомно-абсорбційного визначення Плумбуму в природних, стічних та інших водах.

Вступ. Однією з основних екологічних проблем людства є якість питної води, від якої залежить життя і здоров'я населення нашої Планети. Активна техногенна діяльність людини призводить до забруднення природних вод сполуками важких металів, у т. ч. Плумбуму, котрий є сильним токсикантом для живих організмів [1]. Неорганічні сполуки Плумбуму порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Тривале споживання води навіть із низьким вмістом цього металу – це одна із причин гострих і хронічних захворювань. Плумбум накопичується в кістках, замінюючи Кальцій, зв'язує велику кількість молекул амінокислот, гемоглобіну, більшість ензимів. Отруєння Плумбумом призводить до підвищення кров'яного тиску, порушень кровотворної функції та роботи мозку, нирок і шлунково-кишкового тракту [2].

Підвищення вмісту Плумбуму в водах проходить, в основному, за рахунок про-

мислових стічних вод та використання етилованих бензинів [3]. У місцевостях з м'якою водою концентрація Pb може досягати 1 мг/дм^3 за гранично допустимої концентрації (ГДК) в питній воді 30 мкг/дм^3 [4].

Для кількісної оцінки вмісту Плумбуму в воді використовується ряд аналітичних методів. Досить експресним і чутливим методом визначення Pb є атомно-абсорбційна спектроскопія в полуменевому [5] чи електротермічному [6] варіантах. Однак пряме визначення Плумбуму на рівні ГДК даним методом часто ускладнюється заважаючим впливом сторонніх іонів, присутніх у природних водах [7]. Для послаблення цього впливу іноді можна скористатися застосуванням хімічних модифікаторів [8, 9]. Ефективним заходом для усунення перешкод визначенню Плумбуму і суттєвим підвищенням чутливості методу ана-



лізу є попереднє сорбційне [10] чи екстракційне [11] концентрування.

Метою даної роботи була розробка методики екстракційного селективного вилучення та одночасного концентрування Плюмбуму з природних вод у вигляді різнолігандного комплексу з 18-краун-6 та трихлорацетат-йонем із наступним атомно-абсорбційним визначенням.

Методика. Розчин 18-краун-6 ("Aldrich"), робочі розчини нітратів Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} готували розчиненням наважок солей у воді та додатково стандартизували комплексометрично. Вихідний розчин Pb^{2+} готували розчиненням точної наважки металічного свинцю (99,9 %) у нітратній кислоті кваліфікації "х.ч.". Розчин трихлорацетатної кислоти стандартизували рН-метричним титруванням. Бідистильовану воду отримували згідно рекомендацій [12]. Хлороформ очищували багаторазовим промиванням водою [13].

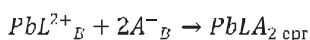
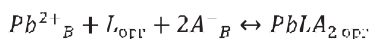
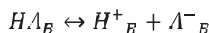
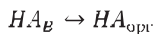
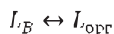
Вміст Плюмбуму в водній та органічній фазах визначали на атомно-абсорбційному спектрофотометрі "Сатурн-3П-1" (довжина хвилі 283,3 нм, полум'я пропан-бутан – повітря). Реєстрацію аналітичного сигналу вели за допомогою програмного забезпечення виробництва НВО "Семі" (м.

Суми). Кислотність розчинів контролювали на рН-метрі ЭВ-74 зі скляним електродом.

Результати та їх обговорення. Відомо [14], що Плюмбум може утворювати різнолігандні комплекси з краун-ефірами та карбоксилат-йонами, які в різній мірі екстрагуються органічними розчинниками. Найбільш ефективною, з аналітичної точки зору, виявилась система Плюмбум – 18-краун-6 – трихлорацетатна кислота [15], в якій спостерігається кількісне вилучення Плюмбуму в органічний розчинник у широкому інтервалі кислотності – від сильноокислих розчинів до нейтральних.

Досліджено залежність ступеня вилучення Плюмбуму від концентрації компонентів. Як і в раніше вивчених комплексах Плюмбум координує одну молекулу – 18-краун-6 (рис.1), що підтверджується як методом молярних відношень, так і логарифмічним методом. Аналогічно доведено, що до складу екстрагованого комплексу входять два трихлорацетат-йони (рис. 2).

Таким чином, з урахуванням комплексоутворення у водній фазі та розподілення лігандів між органічним розчинником і водою в системі протікають наступні процеси:



$$\beta_L = \frac{[PbL^{2+}]_B}{[Pb^{2+}]_B [L]_B}$$

$$P_L = \frac{[I]_{орг}}{[L]_B}$$

$$P_{HA} = \frac{[HA]_{орг}}{[HA]_B}$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+]_B [A^-]_B}{[HA]_B}$$

$$K_{HA(орг)} = \frac{[H^+]_B [A^-]_B}{[HA]_{орг}}$$

$$K_{ex} = \frac{[PbLA_{2\text{ орг}}]_{орг}}{[Pb^{2+}]_B [I]_{орг} [A^-]_B^2}$$

$$K_{ex}'' = \frac{[PbLA_{2\text{ орг}}]_{орг}}{[Pb^{2+}]_B [A^-]_B^2}$$

$$\lg K_{ex} = \lg K_{ex}'' + \lg \beta_L + \lg P_L$$



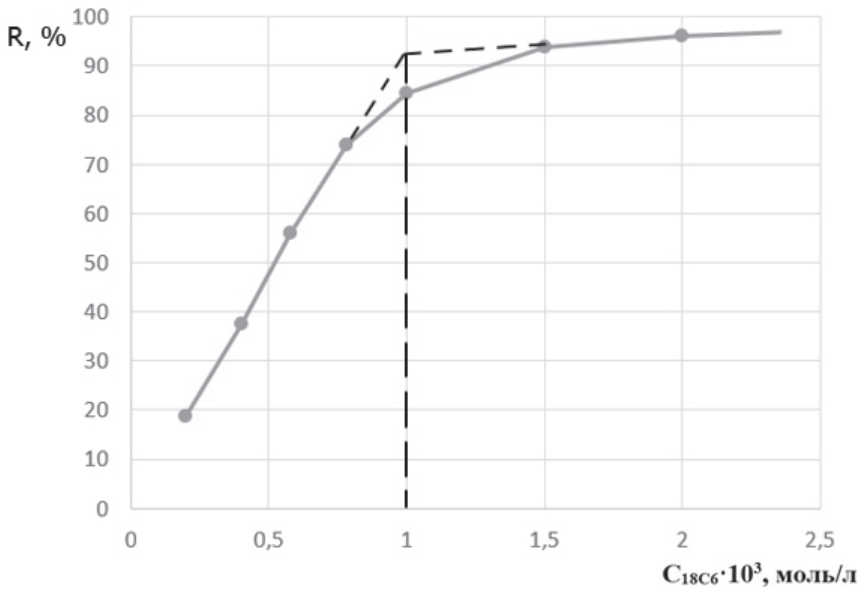


Рис. 1. Залежність екстракції п्लумбум трихлорацетату від концентрації 18-краун-6.

Вихідні концентрації, моль/л: Pb^{2+} - $1 \cdot 10^{-3}$; CCl_3COO^- - $5 \cdot 10^{-2}$

В умовах нашого експерименту з урахуванням константи димеризації трихлорацетатної кислоти [16, 17] утворенням димерів можна знехтувати. Аналогічно в розбавлених розчинах можна знехтувати міжлігандною взаємодією, яка є причиною пониження екстракції за високих концентрацій кислот [18]. При розрахунках приймали $\lg \beta_L = 4,27$ [19], $PL = 6,3$ [20]. Приклад визначення K_{ex} комплексу $Pb18C6(TXA)_2$ наведено в табл. 1. Задаючи отримані експериментально значення концентрацій Pb^{2+} в органічній та водній фазах при відомих загальних концентраціях компонентів і рН, розраховували рівноважні концентрації компонентів у обох фазах. Виходячи із отриманих рівноважних концентрацій, розраховували K_{ex} . Експеримент проводили за умов, коли основна частина П्लумбуму, що знаходився у водній фазі, зв'язана в комплекс з 18-краун-6, що суттєво зменшує вплив похибки в значеннях PL і β_L . Отримані таким чином концентраційні константи залежать від йон-

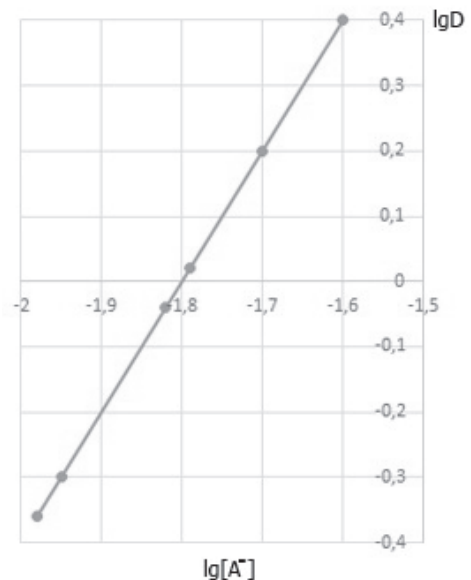


Рис. 2. Визначення методом зміщення рівноваги числа трихлорацетат-йонів в складі комплексу $Pb - 18C6 - TXA$.

Вихідні концентрації, моль/л:
 Pb^{2+} - $1 \cdot 10^{-3}$; $18C6$ - $4 \cdot 10^{-3}$



Таблиця 1. Визначення константи екстракції комплексу $Pb18C6(TXA)_2$ хлороформом ($pK_{HA} = 0,66; P_L = 6,3$)

pH	$C_{18}C_6$, моль/л	C_{Pb} , моль/л	C_{TXA} , моль/л	R, %	lgK''_{ex}	lgK''_{ex} (терм)
1,18	$2 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,02	44	4,18	4,57
			0,03	50	3,93	4,35
			0,10	87	3,73	4,40
1,45	$1,5 \cdot 10^{-4}$		0,05	70	3,79	4,33
			0,05	62	3,86	4,40
2,01	$2 \cdot 10^{-4}$		0,01	36	4,40	4,67
			0,02	56	4,17	4,56
			0,03	68	4,05	4,47
2,13	$4 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-3}$	0,04	75	3,95	4,43
			0,01	56	4,25	4,52
			0,02	82	4,18	4,57
			0,03	94	4,34	4,74
			0,05	95	4,14	4,67

Примітка: $lgK''_{ex} = 4,55 \pm 0,10$; $lgK_{ex} = 8,02$
 ніє сили розчину – раніше [21] було показано, що ця залежність за $\mu < 0,7$ задовільно описується рівнянням Девіс. Отримані з урахуванням рівняння Девіс термодинамічні константи екстракції також наведено в табл. 1, 2.

Своєрідним є вплив розчинника на значення констант екстракції комплексу $Pb18C6(TXA)_2$ (табл. 2) – різниця в Кех для різних за природою розчинників ледве перевищує похибку експерименту.

Широкий інтервал рН вилучення комплексу Плюмбуму з 18-краун-6 і трихлорацетат-іоном та найбільш високе, в порівнянні з комплексами других металів, значення константи екстракції [15], що забезпечує необхідну селективність вилучення й дозволяє сконцентрувати Плюмбум з великих об'ємів водної фази (табл. 3) дали можливість розробки мето-

дики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в різних об'єктах, у т. ч. воді. Методика полягає в наступному. В ділільну лійку поміщають аліквотну частину (< 990 мл) досліджуваного розчину, що містить 5–200 мкг Pb^{2+} , 10 мл 7 моль/л розчину трихлорацетатної кислоти, доводять об'єм водної фази до 1000 мл бідистилюваною водою і екстрагують Плюмбум двома порціями 0,2 моль/л хлороформного розчину 18-краун-6 по 25 мл на протязі 2–3 хв кожною. Екстракти збирають, відганяють хлороформ до об'єму 10 мл, залишок переносять в мірну колбу ємністю 25 мл, доводять до мітки спиртом (метанол, етанол, ізопропанол) і визначають вміст Плюмбуму атомно-абсорбційним методом. Приклади визначення Плюмбуму за його вмісті 0,010 мкг/мл та 0,020 мкг/мл наведено в табл. 3.

Таблиця 2. Термодинамічні константи екстракції комплексів $Pb18C6(TXA)_2$ різними розчинниками

Розчинник	P_L	lgK''_{ex}	lgK_{ex}
$CHCl_3$	6,3	$4,55 \pm 0,10$	8,02
CH_2Cl_2	4,5	$4,7 \pm 0,1$	8,3
$C_2H_4Cl_2$	1,1	$3,88 \pm 0,05$	8,21

Таблиця 3. Результати визначення Плюмбуму в присутності нітратів металів ($C_{Me} : C_{Pb} = 200; n = 4$)

Введено Pb, мг/мл	Сторонній метал	Знайдено Pb, мг/мл	s, мг/мл
0,208	-	0,206	0,002
0,416*	-	0,0416	0,0004
0,0208*	-	0,0194	0,0004
0,0208**	-	0,0204	0,0004
0,0104**	-	0,0098	0,0006
1,0·10 ⁻⁵ ***	-	9,4·10 ⁻⁶	1,0·10 ⁻⁶
2,0·10 ⁻⁵ ***	-	1,9·10 ⁻⁵	1,0·10 ⁻⁶
0,208	Cu ²⁺	0,204	0,004
0,208	Fe ³⁺	0,202	0,004
0,208	Cd ²⁺	0,202	0,002
0,208	Zn ²⁺	0,202	0,002
0,208	Co ²⁺	0,204	0,002
0,208	Ni ²⁺	0,204	0,002

* $V_o : V_n = 1 : 5$; ** $V_o : V_n = 1 : 10$; *** $V_o : V_n = 1 : 20$.

Методику екстракційного концентрування Плюмбуму із великих об'ємів водної фази з допомогою краун-ефіру 18-краун-6 і його подальшого атомно-абсорбційного визначення було апробовано на реальних об'єктах – річковій (р. Либідь) і озерній (Нижнє озеро Голосіївського парку) водах. Результати, отримані за даною методикою та паралельно за методикою [9], наведено в табл. 4, з якої видно, що вони обидві дають близькі за значеннями результати вмісту Плюмбуму в природних водах.

Методику було також апробовано на реальних зразках води в лабораторії Дніпровської водопровідної станції. Результати аналізу задовільно співпали з результатами традиційних методів ДСТУ. Отже, ця методика може використовуватись для контролю вмісту Плюмбуму в природних, стічних та інших водах.

Висновки

1. Найефективнішою з аналітичної точки зору є екстракційна система Pb–18C6 – ТХА.

2. Встановлено склад комплексу, що екстрагується; запропоновано схему процесів, які протікають в екстракційній системі; розраховано термодинамічні константи екстракції комплексу Pb18C6 (CC₁₃COO)₂ рядом органічних розчинників.

3. Вивчено вплив сторонніх йонів на вилучення Плюмбуму та показано можливість використання запропонованої екстракційної системи для концентрування Плюмбуму з великих об'ємів водної фази в органічну.

4. Розроблено та апробовано на реальних об'єктах методику селективного екстракційного вилучення та концентрування Плюмбуму у вигляді комплексу Pb18C6 (CC₁₃COO)₂ хлороформом з подальшим атомно-абсорбційним визначенням його в природних, стічних та інших водах.

Таблиця 4. Визначення Плюмбуму в природній воді (n = 4; P = 0,95)

Місце відбору проби	C _{Pb} , мг/мл	
	За даною методикою	За методикою [9]
р. Либідь (гирло)	0,036 ± 0,004	< 0,04
Нижнє озеро Голосіївського парку	0,291 ± 0,012	0,285 ± 0,015



Література

1. Сніжко С.І. Оцінка та прогнозування якості природних вод. – К.: Ніка-Центр, 2001. – 262 с.
2. Рейли К. Металлические загрязнения пищевых продуктов: Пер. с англ. – М.: Агропромиздат, 1985. – 184 с.
3. Полянский Н.Г. Аналитическая химия элементов. Свинец. – М.: Наука, 1986. – 247 с.
4. Беспаятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. – Л.: Химия, 1985. – 528 с.
5. Фомин Г.С. Во да. Контроль химической, бактериальной и радиационной безопасности по международным стандартам. Энциклопедический справочник. – 3-е изд., перераб. и доп. – М.: Изд-во Протектор, 2000. – 848 с.
6. Ермаченко Л.А., Ермаченко В.М. Атомно-абсорбционный анализ с графитовой печью. – М.: ПАИМС, 1998. – 219 с.
7. Welz, M. Spurling. Atomic Absorption Spectrometry, 3-rd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
8. Volynsky A.V. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta B. – 2004. – 59. – P. 1799–1821.
9. Іщенко В.Б., Іщенко В.М., Панчук Т.К. Електрогермічне атомно-абсорбційне визначення Плюмбуму в природних водах з використанням органічних комплексоутворювачів в якості хімічних модифікаторів. – Науковий вісник НУБП України. – 2010. – Вип. 150. – С. 89–97.
10. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta B. – 2003. – 58. – P. 1177–1233.
11. Madson G. P., Marco A. Z. A. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques // Microchim. Acta. – 2003. – 141. – P. 115–131.
12. Коростелев Т.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Химия, 1967. – 304 с.
13. Алексюк Н.П., Пятницький І.В., Назаренко А.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1983. – 38, № 12. – С. 2176.
14. Назаренко А.Ю., Крониковский О.И., Сухан В.В. Экстракция карбоксилатов свинца в присутствии полиэфиров 18-краун-6 и ПЭГ-1500 // Журн. неорган. химии. – 1987. – 32, № 9. – С. 2233–2237.
15. В.В.Сухан, О.И.Крониковский и А.Ю.Назаренко. Аналитическое применение экстракции металлов 18-краун-6 в присутствии трихлорацетат-иона // Журн. аналит. химии. – 1988. – 43, № 11. – С. 1953–1958.
16. Сухан В.В., Пятницький І.В., Франковский В.А., Іщенко В.Б. // Укр. хим. журн. – 1978. – 44, № 6. – С. 653.
17. Сухан В.В. // Автореф. дис. ... д-ра хим. наук / КГУ. – К., 1980.
18. Ласкорин Б.Н., Якшин В.В. Применение краун-эфиров и криптанов для концентрирования и разделения ионов металлов // Журн. Всес. хим. о-ва. – 1985. – 30, № 5. – С. 579–584.
19. Izatt R.M., Terry R.E., Haymore B.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – 98, № 24. – P. 7620–7627.
20. Lamb J.D., King J.E., Christensen J.J., Izatt R.M. // Analit. Chem. – 1981. – 53, № 13. – P. 2127–2132.
21. Назаренко А.Ю., Гуриненко Н.И. Влияние ионного фона на экстракцию 18-краун-6 и его комплексов с калием и свинцом // Укр. хим. журн. – 1986. – 52, № 1. – С. 52–56.

АННОТАЦІЯ

Крониковський О.І., Іщенко В.Н., Панчук Т.К. Екстракційне концентрування та атомно-абсорбційне визначення свинцю в воді в формі комплексу $Pb18C6(CCl_3COO)_2$ // Біоресурси та природопольовання. – 2014. – 6, № 3–4. – С. 52–57.

Розглянуто синергетичне дієвство краун-ефіра 18-краун-6 на екстракцію трихлорацетата свинцю разом органічних розчинників. Установлен компонентний склад комплексу і умови його кількісного извлечения в органічну фазу. Приведена схема процесів, що протікають в екстракційній системі і розраховані відповідні константи екстракції комплексу. На основі отриманих результатів запропонована методика екстракційного концентрування та атомно-абсорбційного визначення свинцю в природних, сточних і інших водах, апробована на реальних об'єктах.

SUMMARY

O. Kronikovskiy, V. Ischenko, T. Panchuk. Extraction concentration and atomic absorption determination of lead in water in the form of a complex $Pb18C6(CCl_3COO)_2$ // Biological Resources and Nature Management. – 2014. – 6, № 3–4. – P. 52–57.

Synergistic action of the crown ether 18-crown-6 for extraction of lead close trichloroacetate organic solvents is considered. The component composition of complex and conditions of its quantitative extraction of the organic phase are found. Scheme of the processes that occur in the extraction system and extracting corresponding constants of calculated complex is given. Based on these results the technique of extraction concentration and atomic absorption determination of lead in natural, waste and other waters, tested on real objects is proposed.

