

ЕКСТРАКЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА АТОМНО АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛЮМБУМУ У ВОДІ В ВИГЛЯДІ КОМПЛЕКСУ



О.І. Кроніковський, кандидат хімічних наук,

В.М. Іщенко, кандидат хімічних наук,

Т.К. Панчук, кандидат хімічних наук

Розглянуто синергетичну дію краун-ефіру 18-краун-6 на екстракцію плюмбум 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 методику екстракційного концентрування та атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в природних, сточних і інших водах, яку перевірено на реальних об'єктах.

Ключові слова: природна вода, Плюмбум, краун-ефіри, екстракція, атомна абсорбція

Одна з основних екологічних проблем людства – якість питної води, яка напряду пов'язана з станом здоров'я населення, екологічною чистотою продуктів харчування, з рішенням проблем медичного та соціального характеру. Активна техногенна діяльність людини призводить до забруднення природних вод сполуками важких металів, в тому числі й Плюмбуму. Необхідно зважати, що Плюмбум відноситься до класу високонебезпечних речовин. Для живих організмів він є одним із сильних токсикантів [1]. Неорганічні сполуки Плюмбуму порушують обмін речовин і виступають інгібіторами ферментів. Тривале споживання води навіть із низьким вмістом металу – одна із причин гострих і хронічних захворювань.

Плюмбум накопичується в кістках, замінюючи Кальцій, зв'язує велику кількість молекул амінокислот, гемоглобіну, більшість ензимів. Отруєння Плюмбумом призводять до підвищення кров'яного тиску, порушень кровотворної функції та роботи мозку, нирок і шлунково-кишкового тракту

[2]. Підвищення вмісту Плюмбуму в водах проходить, в основному, за рахунок промислових стічних вод та використання етилованих бензинів [3]. У місцевостях з м'якою водою концентрація Pb^{2+} може досягати 1мг/дм^3 . Гранично ж допустима концентрація (ГДК) вмісту Плюмбуму в питній воді складає 30мкг/дм^3 [4].

Для кількісної оцінки вмісту Плюмбуму 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 Плюмбуму на рівні ГДК даним методом часто ускладнюється заважаючим впливом сторонніх йонів, що присутні в природних водах [7]. Для послаблення цього впливу іноді можна скористатися застосуванням хімічних модифікаторів [8, 9]. Ефективним підходом для усунення завад з боку заважаючи визначенню Плюмбуму йонів металів і суттєвого підвищення чутливості методу аналізу є попереднє сорбційне [10] чи екстракційне [11] концентрування.

Метою даної роботи була розробка методики екстракційного селективного вилучення та одночасного концентрування Плюмбуму з природних вод в виді різнолігандного комплексу з 18-краун-6 та трихлорацетат-йоном з послідуочим атомно-абсорбційним визначенням.

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 %) в 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.

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 в широкому інтервалі кислотності – від сильноокислих розчинів до нейтральних.

Досліджена 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).

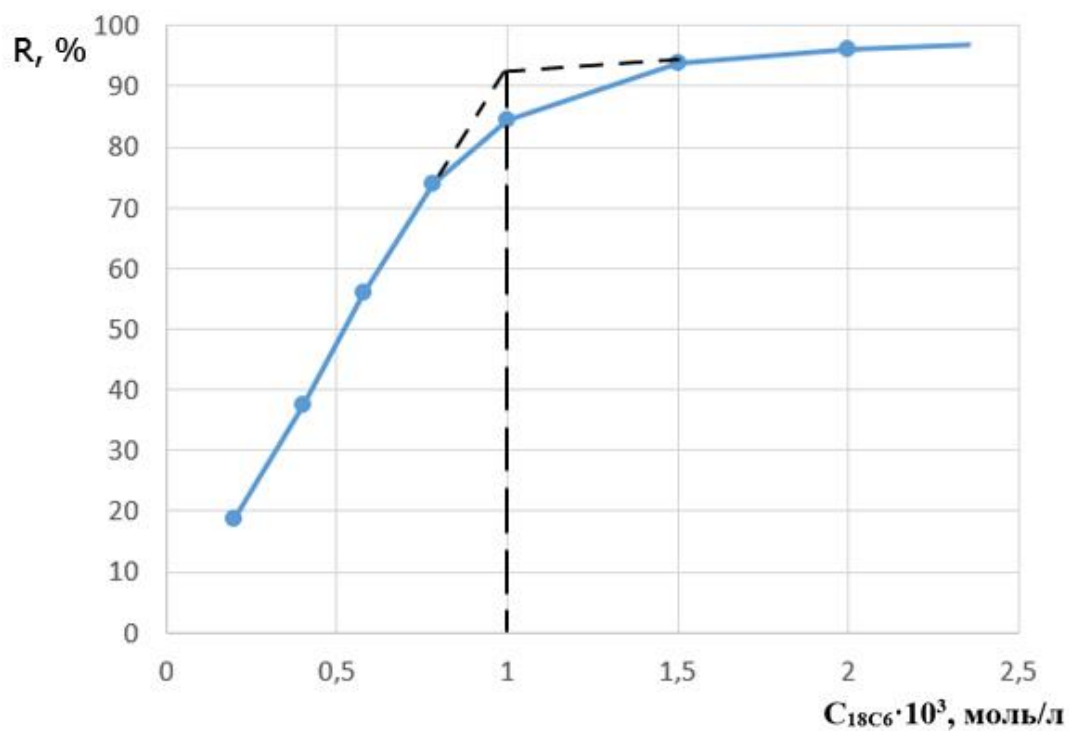


Рис. 1. Залежність екстракції плумбум трихлорацетату від концентрації 18-краун-6. Вихідні концентрації, моль/л: Pb^{2+} - $1 \cdot 10^{-3}$; CCl_3COO^- - $5 \cdot 10^{-2}$.

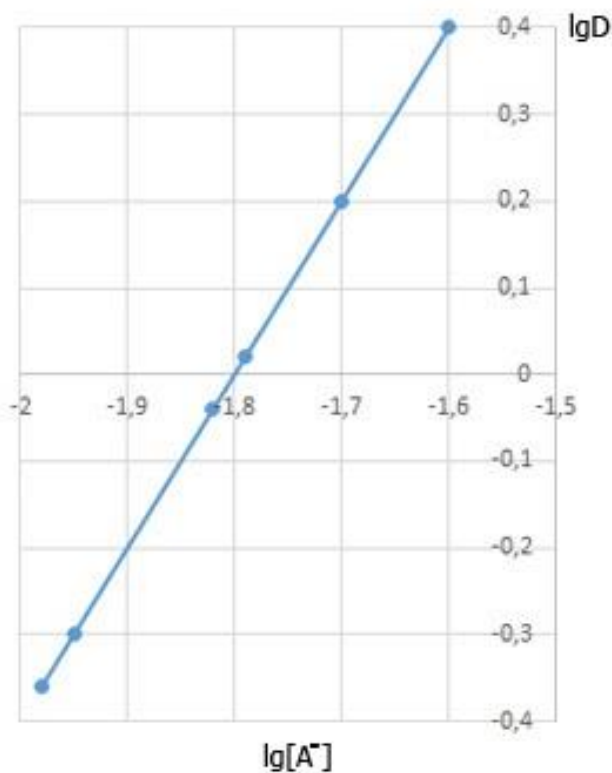
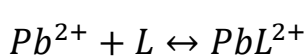
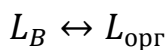


Рис. 2. Визначення методом зміщення рівноваги числа трихлорацетат-іонів в складі комплексу $Pb - 18C6 - TBA$. Вихідні концентрації, моль/л: Pb^{2+} - $1 \cdot 10^{-3}$; $18C6$ - $4 \cdot 10^{-3}$.

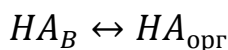
Таким чином з урахуванням комплексоутворення в водній фазі та розподілення лігандів між органічним розчинником і водою в системі протікають наступні процеси:



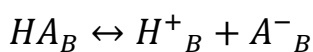
$$\beta_L = \frac{[PbL^{2+}]_B}{[Pb^{2+}]_B[L]_B}$$



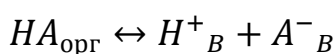
$$P_L = \frac{[L]_{орг}}{[L]_B}$$



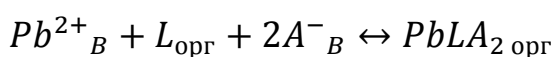
$$P_{HA} = \frac{[HA]_{орг}}{[HA]_B}$$



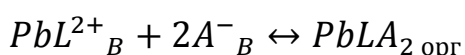
$$K_{HA} = \frac{[H^+]_B[A^-]_B}{[HA]_B}$$



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



$$K_{ex} = \frac{[PbLA_2]_{орг}}{[Pb^{2+}]_B[L]_{орг}[A^-]_B^2}$$



$$K_{ex}'' = \frac{[PbLA_2]_{орг}}{[Pb^{2+}]_B[A^-]_B^2}$$

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

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 при високих концентраціях кислот [18]. При розрахунках приймали $\lg \beta_L = 4,27$ [19], $P_L = 6,3$ [20]. Приклад визначення K_{ex} комплексу $Pb18C6(TXA)_2$ приведено 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 в обох фазах. Виходячи із отриманих рівноважних концентрацій, розраховували K_{ex}'' . Експеримент проводили за умов, коли основна частина Плюмбуму, що знаходився в водній фазі, зв'язана в комплекс з 18-краун-6, що суттєво зменшує вплив похибки в значеннях P_L і β_L . Отримані таким чином концентраційні константи залежать від йонної сили розчину: раніше [21] було показано, що залежність ця при $\mu < 0,7$ задовільно описується

рівнянням Девіс. Отримані з урахуванням рівняння Девіс термодинамічні константи екстракції також приведені в табл. 1, 2.

*Таблиця 1. Визначення константи екстракції комплексу
Pb18C6(TXA)₂ хлороформом (pK_{HA} = 0,66; P_L = 6,3)*

рН	C _{18C6} , моль/л	C _{Pb} , моль/л	C _{TXA} , моль/л	R, %	lgK'' _{ex}	lgK'' _{ex} (терм)
1,18	2·10 ⁻⁴	1,0·10 ⁻⁴	0,02	44	4,18	4,57
			0,03	50	3,93	4,35
			0,10	87	3,73	4,40
1,45	1,5·10 ⁻⁴		0,05	70	3,79	4,33
			0,05	62	3,86	4,40
2,01	2·10 ⁻⁴		0,01	36	4,40	4,67
			0,02	56	4,17	4,56
			0,03	68	4,05	4,47
			0,04	75	3,95	4,43
2,13	4·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³	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 ± 0,10; lgK_{ex} = 8,02

Своєрідним є вплив розчинника на значення констант екстракції комплексу Pb18C6(TXA)₂ (табл. 2): різниця в K_{ex} для різних за природою розчинників ледве перевищує похибку експерименту.

*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
$\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	1,1	$3,88 \pm 0,05$	8,21

Широкий інтервал рН вилучення комплексу Плюмбуму з 18-краун-6 та трихлорацетат-йоном, найбільш високе, в порівнянні з комплексами других металів, значення константи екстракції [15], що забезпечує необхідну селективність вилучення та дозволяє сконцентрувати Плюмбум з великих об'ємів водної фази (табл. 3) дали можливість розробки методики екстракційно-атомно-абсорбційного визначення Плюмбуму в різних об'єктах, в тому числі і в воді. Методика заключалась в наступному. В ділильну 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 бідистильованою 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 ємкістю 25 мл, доводять до мітки спиртом (метанол, етанол, ізопропанол) і визначають вміст Плюмбуму атомно-абсорбційним методом. Приклади визначення Плюмбуму при його вмісті 0,010 мкг/мл та 0,020 мкг/мл приведені в табл. 3.

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

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
$1,0 \cdot 10^{-5}$ ***	-	$9,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
$2,0 \cdot 10^{-5}$ ***	-	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$
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

* $V_o : V_B = 1 : 5$

** $V_o : V_B = 1 : 10$

*** $V_o : V_B = 1 : 20$

Методика екстракційного концентрування Плюмбуму із великих об'ємів водної фази з допомогою краун-ефіра 18-краун-6 і його послідуєчого атомно-абсорбційного визначення була апробована на реальних об'єктах. Об'єктами досліджень була річкова вода (р. Либідь) і озерна вода (Нижнє озеро Голосіївського парку). Результати, отримані за даною методикою та паралельно за методикою [9] приведені в табл. 4. З таблиці видно, що обидві методики дають близькі за значеннями результати вмісту Плюмбуму в природних 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)	$0,036 \pm 0,004$	$< 0,04$
Нижнє озеро Голосіївського парку	$0,291 \pm 0,012$	$0,285 \pm 0,015$

Методика була також апробована на реальних зразках води в лабораторії Дніпровської водопровідної станції. Результати аналізу задовільно співпали з результатами, отриманими традиційними методами ДСТУ. Методика може бути успішно використана для контролю вмісту Плюмбуму в природних, сточних і інших водах.

Висновки:

1. Досліджена екстракція Плюмбуму в виді різнолігандних комплексів з 18-краун-6 та карбоксилат-йонами органічними розчинниками. Найбільш ефективною з аналітичної точки зору виявилась екстракційна система Pb – 18C6 – ТХА.
2. Встановлено склад комплексу, що екстрагується; запропоновано схему процесів, які протікають в екстракційній системі; розраховано термодинамічні константи екстракції комплексу $Pb18C6(CCl_3COO)_2$ рядом органічних розчинників.
3. Вивчено вплив сторонніх йонів на вилучення Плюмбуму та показана можливість використання запропонованої екстракційної системи для концентрування Плюмбуму з великих об'ємів водної фази в органічну.
4. Розроблено методику селективного екстракційного вилучення та концентрування Плюмбуму в виді комплексу $Pb18C6(CCl_3COO)_2$ хлороформом з подальшим атомно-абсорбційним визначенням його в природних, сточних та інших водах, яка була апробована на реальних об'єктах.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

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. Вода. 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. Sperling. Atomic Absorption Spectrometry, 3-rd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
8. Volynsky A.B. Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry // Spectrochim. Acta B. – 2004. – Vol. 59. – P. 1799 – 1821.
9. В.Б.Іщенко, В.М.Іщенко, Т.К.Панчук. Електротермічне атомно-абсорбційне визначення Плюмбуму в природних водах з використанням органічних комплексоутворювачів в якості хімічних модифікаторів. – Науковий вісник НУБПУ. – К., 2010. – Вип. 150, с. 89 – 97.
10. Camel V. Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta B. – 2003. – Vol. 58. – P. 1177 – 1233.
11. Madson de Godio Pereira, Marco Aure'lio Zezzi Arruda. Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques // Microchim. Acta. – 2003. – Vol. 141. – P. 115 – 131.
12. Коростелев Т.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Химия, 1967. – 304 с.

13. Алексюк Н.П., Пятницкий И.В., Назаренко А.Ю. // Журн. аналит. химии. – 1983. – Т. 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. – Т. 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. – Т. 43, № 11. – С. 1953 – 1958.
16. Сухан В.В., Пятницкий И.В., Франковский В.А., Ищенко В.Б. // Укр. хим. журн. – 1978. – Т. 44, № 6. – С. 653.
17. Сухан В.В. // Автореф. дис. ... докт. хим. наук. – Киев: КГУ. – 1980.
18. Ласкорин Б.Н., Якшин В.В. Применение краун-эфиров и криптандов для концентрирования и разделения ионов металлов // Журн. Всес. хим. о-ва. – 1985. – Т. 30, № 5. – С. 579 – 584.
19. Izatt R.M., Terry R.E., Haymore B.L. et al. // J. Amer. Chem. Soc. – 1976. – Vol. 98, № 24. – P. 7620 – 7627.
20. Lamb J.D., King J.E., Christensen J.J., Izatt R.M. // Analit. Chem. – 1981. – Vol. 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. – Т. 52, № 1. – С. 52 – 56.

ЭКСТРАКЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ВОДЕ В ВИДЕ
КОМПЛЕКСА $Pb_{18}C_6(CCl_3COO)_2$

О.И.Крониковский,
В.Н.Ищенко,
Т.К.Панчук

Рассмотрено синергетическое действие краун-эфира 18-краун-6 на экстракцию трихлорацетата свинца рядом органических растворителей. Установлен компонентный состав комплекса и условия его количественного извлечения в органическую фазу. Приведена схема процессов, что протекают в экстракционной системе и рассчитаны соответствующие константы экстракции комплекса. На основании полученных результатов предложена методика экстракционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения свинца в природных, сточных и других водах, апробированная на реальных объектах.

Ключевые слова: природная вода, свинец, краун-эфиры, экстракция, атомная абсорбция.

EXTRACTION CONCENTRATION AND ATOMIC ABSORPTION
DETERMINATION OF LEAD IN WATER IN THE FORM OF A COMPLEX
PB18C6(CCL₃COO)₂

O.I.Kronikovsky ,

V.N.Ischenko ,

T.K.Panchuk

Considered synergistic action of the crown ether 18 -crown- 6 for extraction of lead close trichloroacetate organic solvents. The components of the complex and the conditions of its quantitative extraction of the organic phase. A scheme of the processes that occur in the extraction system and extracting corresponding constants calculated complex. 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 .

Keywords: natural water , lead, crown ethers , extraction , atomic absorption .