

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ АНИОНИТА ЛИМОННОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ЭФФЕКТИВНОЙ СОРБЦИИ

Н.С. Мурзакасымова<sup>1</sup>, Э.А. Камбарова<sup>1</sup>, Н.А. Бектенов<sup>2</sup>

Научный руководитель – профессор М.А. Гавриленко<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Национальный исследовательский Томский политехнический университет, г. Томск, Россия*

<sup>2</sup> *Казахский национальный педагогический университет имени Абая, г. Алматы, Казахстан*

**Актуальность.** Синтез новых высокопроницаемых сшитых анионитов и исследование их состава, структуры химическими и физическими методами, споследующим применением их в гидрометаллургии благородных и редких металлов.

**Цель:** Повышение эффективности извлечения ионов меди (II) из водных растворов.

**Объекты:** Анионит марки АВ-17-8, модифицированный анионит (АВ-17-8 :  $C_6H_8O_7$ )

**Введение.** Медь является важным металлом в питании и широко распространена в природе [13]. Кроме того, медь является важным микроэлементом для жизни человека, она встречается в большинстве поверхностных и подземных вод. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) рекомендует, что допустимое минимальное потребление должно составлять около 1,3 мг / день [18]. Медь играет решающую роль в функционировании органов и обмене веществ у человека [3, 15], и она является важным микроэлементом, который играет решающую роль в различных биологических процессах, которые необходим для сохранения жизни [14].

Хотя очень небольшое количество меди важно для организма, но превышение концентрации меди в организме человека может быть ядовитым, и вызывает кишечные расстройства, повреждение печени и почек, а также анемию. Растворенная медь (II) считается менее токсичной, чем ртуть, но токсичность выше, чем у кадмия, серебра, свинца и цинка [4]. Соответственно, определение ионов  $Cu(II)$  очень важно [20].

Несколько методов, таких как атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС) [7, 9, 5] проточно-инжекционный каталитический фотометрический метод [19, 11], дифференциальная импульсная катодная стриппинг-вольтаметрия [16, 6, 10], прямоугольная вольтамперометрия [12], производный потенциометрический стриппинг-анализ [17], атомно-эмиссионная спектроскопия [8], фотолюминесцентная (ФЛ) спектроскопия, динамическое рассеяние света (ДРС) [1] и масс-спектрометрия связанной плазмы [1], были перечислены в литературе для определения концентрации ионов меди. Но, у этих методов есть некоторые недостатки, такие как обширные химические манипуляции, дорогие инструменты, сложные процедуры перед обработкой для образца.

Загрязнение водоемов токсичными тяжелыми металлами стало всемирной экологической проблемой. Химическое осаждение наиболее часто используемый метод удаления тяжелых металлов из сточных вод. Основные альтернативные методы для удаления тяжелых металлов – адсорбция и ионообменные процессы. В последние годы интенсивные исследования были выполнены, чтобы найти недорогие и эффективные сорбционные материалы для удаления тяжелых металлов. В настоящей статье описывается предлагаемый простой спектрофотометрический метод определения концентрации ионов меди.

Результаты эксперимента показали, что модифицированный анионит – АВ-17-8 :  $C_6H_8O_7$  особенно эффективен для удаления ионов меди. Сегодня растет интерес к разработке натуральных недорогих синтетических полимеров. Модифицированный анионит АВ-17-8 :  $C_6H_8O_7$  можно использовать для этой цели.

### Экспериментальная часть

#### Модифицирование анионита марки АВ-17-8

Термическая обработка анионита проводится при температуре 90°C в течение двух часов в сушильном шкафу до тех пор, пока содержание влаги составит не более 1%. Реактор синтеза состоит из 4-х горловой колба снабженной мешалкой, термометром и обратным холодильником. Модифицирование анионита проводилось следующим образом. После термообработки анионит активируют концентрированной лимонной кислотой (96 %). Синтез композиции: анионит: лимонная кислота, проводили при разных температурах: 60, 90, 100, 120, 150, 180°C. При соотношении твердой и жидкой фаз: АВ-17-8:  $C_6H_8O_7$  1) 1:3; 2) 1:2,5; 3) 1:2; 4) 1:1,5; 5) 1:1; 6) 1:0,5. Смесь анионит: лимонная кислота нагревали при разных температурах в течение 30 мин; 1; 2; 3; 4; 6 часов.

Реактивы, растворы, материалы

В работе использованы реактивы  $CuSO_4$ ,  $NaOH$ ,  $H_2SO_4$ ,  $KH_2PO_4$ ,  $NaH_2PO_4$  марок х.ч. и ч.д.а. Реагент Пиридилазонафтол –  $C_{15}H_{11}N_3O$  (ПАН) использовали в виде раствора 0,0240 г в 50мл  $C_2H_5OH$ . Исходные растворы солей готовили по точной навеске, растворы меньших концентраций – последовательным разбавлением исходных. При приготовлении рабочих растворов исследуемого иона  $Cu^{2+}$  с необходимой концентрацией разбавляли Государственный стандартный образец (ГСО) (Концентрация – 10 мг / см<sup>3</sup>) в дистиллированной воде в колбах непосредственно перед использованием.

#### Аппаратура и приборы

В работе использовали мульти-ротатор MultiBioRS -24 (фирма Биосан). Регистрировали спектр на спектрофотометре SHIMADZU UV-1800 (фирма Япония). Определение приводилось при максимуме оптической плотности 550 нм кюветках толщиной слоя 1 см.

Сорбция  $Cu^{2+}$  анионитом марки-АВ-17-8 :  $C_6H_8O_7$ .

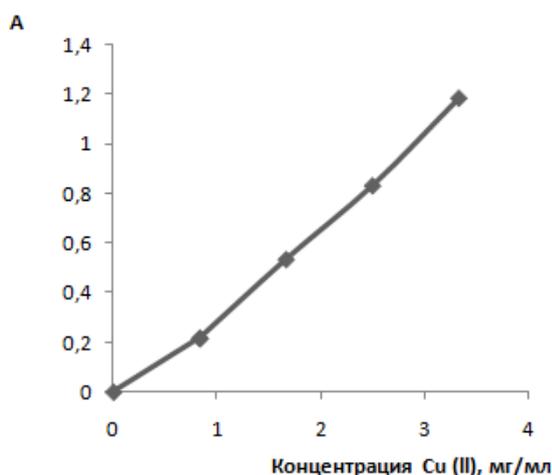


Рисунок. Градуировочная зависимость для определения  $\text{Cu}^{2+}$  в водном растворе

Для исследования сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  анионитом АВ-17-8 и его модифицированной формой АВ-17-8 :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  от рН среды и времени, в пробирки вносили стандартный раствор  $\text{Cu}^{2+}$  объемом 0,5 мл, по 1,5 мл фосфатного буферного раствора  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  и 1 мл ПАН в качестве индикатора. Смесь доводили дистиллированной водой до 3 мл. Градуировочная зависимость в указанных условиях сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  представлена на рисунке.

Общий объем раствора 3 мл. Градуировка: Условия: Val (Cu) + 1мл ( $1 \cdot 10^{-3}$  М) + V  $\text{H}_2\text{O}$  = 2 мл - Val (Cu) (Вобщ.=3мл)

Разработан новый модифицированный сорбент АВ-17-8 :  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$  с сорбционной способностью по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$ . Выбраны оптимальные условия: температура, рН, время сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  модифицированным сорбентом. Установлено, что сорбент на основе анионита марки АВ-17-8, модифицированного концентрированной лимонной кислотой обладает высокой эффективностью очистки модельных вод от ионов меди, что позволяет рекомендовать его в качестве сорбционного материала для очистки сточных вод.

#### Литература

- Contino A., Maccarrone G., Zimbone M., Reitano R. Tyrosine capped silver nanoparticles: a new fluorescent sensor for the quantitative determination of copper (II) and cobalt (II) ions, *J. Colloid Interface Sci.* 462. – 2016. – P.216 – 222.
- Dai B., Cao M., Fang G., Liu B. Schiff base-chitosan grafted multiwalled carbon nanotubes as a novel solid-phase extraction adsorbent for determination of heavy metal by ICP-MS, *J. Hazard. Mater.* 219 – 220.–2012. – P.103 – 110.
- Freemantle M.H., *Chemistry in Action*, Macmillan Education Ltd, London. – 1989. - P. 884.
- Florence T.M., Batley G.E., Determination of the chemical forms of trace metals in natural waters, with special reference to copper, lead, cadmium and zinc, *Trace metals in natural waters*. Talanta 24. – 1977. – P.151 – 158.
- Fathi S.A.M., Yaftian M.R., Enrichment of trace amounts of copper (II) ions in water samples using octadecyl silica disks modified by a Schiff base ionophore prior to flame atomic absorption spectrometric determination, *J. Hazard. Mater.* 164. - 2009. -P. 133 – 137.
- Feier B., Băjan I., Fizeșan I., Floner D., Cristea C. Highly selective electrochemical detection of copper (II) using N,N'-bis(acetylacetonate)- ethylenediimine as a receptor, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10. – 2015. – P.121 – 139.
- Ghanemi K., Nikpour Y. Sulfur-nanoparticle-based method for separation and preconcentration of some heavy metals in marine samples prior to flame atomic absorption spectrometry determination, Department of Marine Chemistry, Faculty of Marine Science, Khorramshahr Marine Science and Technology University, Talanta 85. – 2011. –P. 763 – 769.
- Li W., Simmons P., Shrader D., Dai S.Y. Anal. Sci. Microwave plasmaatomic emission spectroscopy as a tool for the determination of copper, iron, manganese and zinc in animal feed and fertilizer, *Talanta* 112. – 2013. –P. 43 – 48.
- Mahmoud M.E., Kenawy I.M.M., Hafez M.A.H., Lashein R.R., Removal, preconcentration and determination of trace heavy metal ions in water samples by AAS via chemically modified silica gel N-(1-carboxy-6-hydroxy) benzylidenepropyl-amine ion exchanger *Desalination* 250. – 2010. – P.62 – 70.
- Nezhadali A., Sadeghzadeh S., Optimization of stripping voltammetric sensor by mixture design-artificial neural network-genetic algorithm for determination of trace copper(II) based on iodoquinol-carbon nanotube modified carbon paste electrode, *Sensors Actuators B Chem.* 224. – 2016. – P. 134 – 142.
- Ohno S., Tanaka M., Teshima N., Sakai T., Successive determination of copper and iron by a flow injection-catalytic photometric method using a serial flow cell, *Anal. Sci.* 20. – 2004. – P.171 – 175.
- Oztekin Y., Yazicigil Z., Ramanaviciene A., Ramanavicius A., Square wave voltammetry based on determination of copper (II) ions by polylyuteolin- and polykaempferol- modified electrodes, *Talanta* 85. - 2011. – P. 1020 – 1027.
- Richter P., Toral M.I., Tapia A.E., Fuenzalida E. Flow injection photometric determination of zinc and copper with zincon based on the variation of the stability of the complexes with pH, *Analyst* 122. – 1997. – P. 1045 – 1048.
- Romăna D.L. de, Olivares M., Uauy R., Araya M. Risks and benefits of copper in light of new insights of copper homeostasis, *J. Trace Elem. Med. Biol.* 25. - 2011. - P. 3 – 13.
- Sorensen E.B.M., *Metal Poisoning in Fish*, CRC Press, Boston, MA. - 1991. - P. 384.
- Salvo F., La Pera L., Di Bella G., Nicotina M., Dugo G. Influence of different mineral and organic pesticide treatments on Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) contents determined by derivative potentiometric stripping analysis in italian white and red wines, *J. Agric. Food Chem.* 51. - 2003. – P.1090 – 1094.
- Scarano G., Morelli E., Seritti A., Zirino A. Determination of copper in seawater by anodic stripping voltammetry using ethylenediamine, *Anal. Chem.* 62. – 1990. – P.943 – 948.
- WHO/FAO/IAEA, *Trace Elements in Human Nutrition and Health*, World Health Organization, Geneva. - 1996. – P. 61.
- Wei J., Teshima N., Ohno S. Catalytic flow-injection determination of subppbcopper(II) using the redox reaction of cysteine with iron(III) in the presence of 2,4,6-Tris(2-pyridyl)-1,3,5-triazine, *Anal. Sci.* 19 – 2003. – P. 731–735.
- Yamini Y., Tamaddon A., Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples, *Talanta* 49. – 1999. – P.119 – 124.