

УДК 543.423.1

## КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ПРИМЕСЕЙ ИЗ ВОДНЫХ СРЕД В ПРИСУТСТВИИ ЭФФЕКТИВНОГО КОАГУЛЯНТА НА ФЛОКУЛИРУЮЩЕМ СОРБЕНТЕ

**Панова Светлана Михайловна,**аспирант кафедры физической и аналитической химии  
Института природных ресурсов ТПУ,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: svetym@sibmail.com**Петрова Елена Васильевна,**канд. хим. наук, доцент кафедры аналитической химии химического  
факультета Томского государственного университета, Россия, 634050,  
г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: elena1207@sibmail.com**Отмахов Владимир Ильич,**д-р техн. наук, доцент кафедры аналитической химии химического  
факультета Томского государственного университета,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36. E-mail: otmahov2004@mail.ru**Кряжов Андрей Николаевич,**зав. лаб. кафедры геологии и разведки полезных ископаемых  
Института природных ресурсов ТПУ,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30. E-mail: kryazhov@tpu.ru

**Актуальность работы:** Исследования по созданию новых методик анализа, позволяющих существенно увеличить чувствительность инструментальных методов, являются актуальными, так как расширяют аналитические возможности последних. Классические спектральные методы атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии не для всех элементов обеспечивают уровень предельно допустимой концентрации при проведении экологического мониторинга. Для концентрирования микропримесей перспективным является применение полимерных микроволокнистых сорбентов, обладающих начальной сорбционной способностью, которая может быть усилена путем создания различных композиций и модификацией поверхности. Эффективность извлечения ионов металлов с помощью полимерных микроволокон может также быть значительно усилена добавлением в раствор коагулянтов.

**Цель работы:** повышение эффективности извлечения ионов металлов из водных сред в присутствии эффективного коагулянта на флокулирующем микроволокнистом сорбенте.

**Методы исследования:** использован метод атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров, позволяющий проводить анализ на уровне предельно допустимой концентрации широкого круга определяемых металлов. Для данного метода усовершенствована методика пробоподготовки, заключающаяся в устранении матричного влияния вводимых коагулянтов. Для оценки правильности и достоверности полученных результатов использован метод атомно-абсорбционной спектроскопии.

**Результаты:** Введением эффективного коагулянта удалось значительно улучшить сорбцию из водных сред на флокулирующем полимерном микроволокнистом сорбенте ионов железа, меди, цинка, никеля, кадмия. Усовершенствована подготовка проб концентратов примесей токсичных металлов на основе полимерных сорбентов к анализу методом атомно-эмиссионной спектроскопии с многоканальным анализатором эмиссионных спектров. Предложен способ устранения матричных влияний коагулянтов при проведении спектрального анализа, путем введения специальных носителей. На основе усовершенствованного способа пробоподготовки и метрологической оценки спектрального анализа концентрата создана методика атомно-эмиссионного анализа вод с предварительным сорбционным концентрированием примесей ( $K=5000$ ), позволяющая определять содержание меди, цинка, никеля, кадмия на уровне предельно допустимой концентрации и ниже с относительным стандартным отклонением, не превышающим 25 %.

### Ключевые слова:

Адсорбция, соосаждение, коагулянт, титан, флокулянт, полимерный микроволокнистый сорбент.

### Введение

Множество опасных компонентов, в том числе ионы металлов, органические вещества, радионуклиды, микроорганизмы и т. д., попадают со стоками в природные воды. Необходим контроль природных водных объектов на содержание примесей различной природы. Ионы металлов, обладая кумулятивными свойствами, вызывают наибольший интерес. Перераспределяясь между природными

средами и накапливаясь в различных организмах, они проявляют высокую токсичность даже в следовых количествах [1].

Создание новых методик количественного определения ионов металлов в природных водах [2] возможно, как в результате усовершенствования методов концентрирования примесей, так и в результате применения современных чувствительных методов анализа [1, 3–6].

Возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с анализатором МАЭС и программой «Атом» значительно расширились в плане наглядности, доступности, возможности сравнительно быстрого совершенствования методик анализа и оптимизации параметров приборного комплекса для решения конкретных аналитических задач [7].

В сочетании с методом АЭС предпочтительно использовать сорбционное концентрирование [8]. Большинство известных методов являются дорогостоящими, сложными в исполнении, требуют дефицитных реагентов, но основной их недостаток – ограничения по степени концентрирования (10–1000) [9]. Поэтому поиски новых методов концентрирования и новых сорбентов продолжаются.

В данной работе ионы металлов из вод извлекали с использованием коагулянтов ( $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{TiCl}_4$ ) в присутствии гидрофобного микроволокнистого материала на основе полипропилена [10], выполняющего роль флокулирующего сорбента.

#### Экспериментальная часть

В качестве сорбента использовали фильтровальный материал на основе полипропиленовых (ПП) микроволокон [11], хорошо зарекомендовавший себя при очистке воды от нефтепродуктов [12] и солей тяжелых металлов [13]. По сравнению с гранулированными сорбентами [14] он обладает высокими фильтрационными характеристиками благодаря развитой площади удельной поверхности, устойчив к действию кислот, щелочей, микроорганизмов и имеет небольшой удельный вес.

Степень извлечения ионов металлов ПП микроволокнистым сорбентом исследовали на модельных растворах, которые готовили упариванием досуха аликвоты государственных стандартных растворов металлов ( $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) во фторопластовых стаканах под ИК-излучателем при температуре 60...80 °С. Сухой остаток растворяли в бидистиллированной воде. Кислотность раствора контролировали рН-метром и устанавливали в интервале 6,5–7,0 добавлением 1 М раствора аммиака.

Сорбцию проводили в динамических условиях. Для этого 1 г ПП микроволокна (предварительно промытого и высушенного), изготовленного из изотактического полипропилена по описанной в [11] технологии, помещали в колонку. При помощи перистальтического насоса с использованием силиконовых шлангов раствор однократно пропустили через колонку со скоростью 1,5 мл/мин.

Содержание ионов металлов в растворе контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) [15] на пламенном спектрометре «SOLAAR» (Thermoelectron, США) с усиленной дейтериевой коррекцией фона. Степень извлечения ( $X$ , %) рассчитывали по формуле (1):

$$X = (1 - c/c_0) \cdot 100, \quad (1)$$

где  $c_0$  и  $c$  – концентрации контролируемых элементов во входящем и выходящем растворах, соответственно, мг/дм<sup>3</sup>.

Количественное определение примесей в ПП микроволокнистом сорбенте проводили с использованием атомно-эмиссионного комплекса «Гранд» с МАЭС (НПО «Оптоэлектроника») после его термической минерализации в присутствии графитового порошка (ОСЧ-6–4) в течение 30 мин в кварцевой печи, постепенно увеличивая ее температуру до 400...450 °С. В работе использовали графитовые электроды для спектрального анализа ОСЧ-7-4. Навески гомогенизированного минерального остатка массой 0,015 г испаряли из канала анодного электрода формы «рюмка» (глубина, диаметр кратера и шейки – 0,004; 0,0045 и 0,002 м). Катодом служил электрод, заточенный на конус. Условия регистрации спектров: постоянный ток 13 А; расстояние между электродами – 0,003 м; ширина щели –  $3,0 \cdot 10^{-5}$  м; диафрагма – 0,005 м; накоплений – 160; длительность накоплений – 125 мс; полная экспозиция – 20 с. Количественный анализ проводили относительно стандартных образцов (СО) состава графитового коллектора микроримесей СОГ-37 (ГСО 8487–2003) [16].

#### Результаты и обсуждение

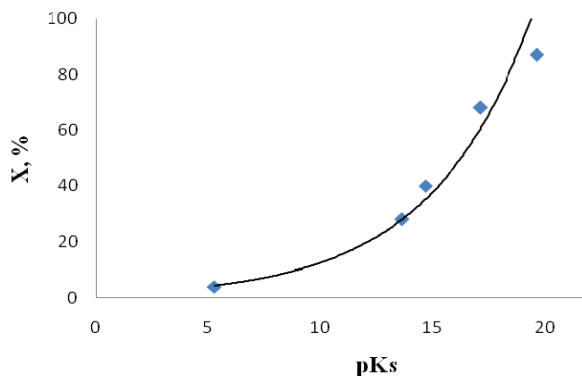
В табл. 1 приведены данные степени извлечения ионов металлов из их индивидуальных водных растворов ПП микроволокнистым сорбентом при рН 6,5–7,0. Видно, что кальций извлекается меньше, чем ионы тяжелых металлов, для которых прослеживается явная зависимость степени извлечения ионов от констант произведения растворимости их гидроксидов [17, 18] (рис. 1). Это позволяет предположить, что ионы выделяются в виде нерастворимых гидроксидов или гидроксо-комплексов.

**Таблица 1.** Степень извлечения ( $X$ , %) ионов металлов из их индивидуальных водных растворов (рН 6,5–7,0) ПП сорбентом ( $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Элемент | Введено            | Найдено                           | $X$  | $pK_s, M(OH)_m$ [18] |
|---------|--------------------|-----------------------------------|------|----------------------|
|         |                    | %                                 |      |                      |
| Fe      | 1·10 <sup>-3</sup> | $(0,042 \pm 0,003) \cdot 10^{-4}$ | 99,6 | 37,5                 |
| Cu      |                    | $(4,5 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$     | 55   | 19,66                |
| Zn      |                    | $(5,5 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$     | 45   | 17,15                |
| Ni      |                    | $(7,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$     | 25   | 14,70                |
| Cd      |                    | $(8,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$     | 17   | 13,66                |
| Ca      |                    | $(9,9 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$     | 0    | 5,26                 |

Ранее были исследованы особенности процесса извлечения ионов металлов из водных растворов при их пропускании через колонку, заполненную волокнистым полипропиленом [13]. Показано, что ионный обмен маловероятен вследствие недостаточного количества соответствующих функциональных групп на поверхности полимера, имеющей выраженные гидрофобные свойства; фильтрация растворов, не содержащих твердых включений, также не должна приводить к уменьшению концентрации ионов. Наиболее вероятен физический механизм сорбции, обусловленный наличием трехфазной границы «газ/жидкость/гидрофобный поли-

мер»: образующиеся в момент фильтрации или имеющиеся в растворе гидрофобные частицы мало-растворимого соединения первоначально собираются на поверхности воздушных пузырьков, агрегируют и адсорбируются на волокнах полимера.



**Рис. 1.** Зависимость степени извлечения ионов металлов ( $X$ , %) полипропиленовым сорбентом от показателя константы произведения растворимости их гидроксидов ( $pK_s$ )

Расчет мольных долей элементов, находящихся в водных растворах при pH 7 в форме гидратированных ионов ( $\alpha_0$ ) и гидроксокомплексов ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ ) (табл. 2), показал, что гидроксокомплексы железа уже существуют в исходном растворе, хотя появление осадка не происходит, и отсутствует явление светорассеяния. Кроме того, концентрации растворов Fe (III) исходных и после фильтрации (размер пор фильтра 0,25 мкм) не отличаются, что указывает на отсутствие нерастворимых соединений размером более 0,25 мкм.

**Таблица 2.** Мольные доли элементов, находящихся в водном растворе при pH 7 в форме гидратированных ионов ( $\alpha_0$ ) и в форме гидроксокомплексов ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$ )

| Элемент | $\alpha_0$ | $\alpha_1$ | $\alpha_2$ | $\alpha_3$ |
|---------|------------|------------|------------|------------|
| Fe      | 0,2        | 0,3        | 0,3        | 99,2       |
| Cu      | 80,0       | 8,0        | 12,0       | —          |
| Zn      | 83,0       | 16,9       | 0,1        | —          |
| Ni      | 99,0       | 0,9        | 0,1        | —          |
| Cd      | 89,0       | 10,8       | 0,2        | —          |
| Ca      | 99,5       | 0,2        | 0,3        | —          |

Можно предположить, что если гидроксокомплексы металлов (как в случае  $Fe^{3+}$ ) уже существуют в исходном растворе в виде наноразмерных частиц гидрофобного характера, они собираются на границе раздела раствор/воздух (на поверхности воздушных пузырьков), их концентрация локально увеличивается, что приводит к коагуляции с последующей адсорбцией грубодисперсных частиц малорастворимых соединений на поверхности волокон. По сути это процесс безреагентной флотации [19], где гидрофобный ПП микроволокнистый сорбент выполняет флокулирующую функцию, удерживая частицы осадка; движущейся фазой является раствор, а пузырьки воздуха на волокнах сорбента остаются неподвижными.

Сорбция гидратированных ионов металлов ( $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) из индивидуальных растворов мала и, вероятней всего, также связана с наличием границ раздела вода/гидрофобный полимер и вода/воздух. Гидратированные ионы вследствие отрицательной адсорбции стремятся переместиться от указанных границ вглубь раствора, что приводит к возникновению пересыщения и формированию наноразмерных зародышей, которые будучи гидрофобными по своей природе, собираются на границе раздела раствор/воздух, а затем, как описано выше, агрегируют и адсорбируются на поверхности полимера.

Из данных табл. 3 видно, что степень извлечения ПП микроволокнистым сорбентом ионов  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  из водного раствора (pH 6,5–7,0) их смеси с раствором Fe (III) выше, чем из индивидуальных растворов при тех же условиях, и увеличивается с увеличением концентрации Fe (III).

**Таблица 3.** Степень извлечения ( $X$ , %) ионов металлов из водного раствора их смеси при pH 6,5–7,0 ПП микроволокнистым сорбентом ( $c_{\text{вед.пр.}} = 1 \cdot 10^{-3}$  %,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Элемент | $c(Fe^{3+}) = 1 \cdot 10^{-3}$ % |         | $c(Fe^{3+}) = 1 \cdot 10^{-2}$ % |         |
|---------|----------------------------------|---------|----------------------------------|---------|
|         | Найдено, %                       | $X$ , % | Найдено, %                       | $X$ , % |
| Cu      | $(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^{-4}$    | 87      | $(0,51 \pm 0,05) \cdot 10^{-4}$  | 95      |
| Zn      | $(3,2 \pm 0,3) \cdot 10^{-4}$    | 68      | $(2,6 \pm 0,2) \cdot 10^{-4}$    | 74      |
| Ni      | $(6,0 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$    | 40      | $(5,4 \pm 0,6) \cdot 10^{-4}$    | 46      |
| Cd      | $(7,2 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$    | 28      | $(6,3 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$    | 37      |
| Ca      | $(9,6 \pm 0,9) \cdot 10^{-4}$    | 4       | $(9,5 \pm 0,8) \cdot 10^{-4}$    | 5       |

Повышение степени извлечения ряда элементов с увеличением концентрации Fe (III) в растворе связано с тем, что на поверхности полипропиленового волокна, выполняющего роль органического высокомолекулярного флокулянта, появляются затравки свежесозданного гидроксида железа (визуально заметная граница окраски передвигается по направлению движения раствора через колонку), что благоприятствует росту адсорбции новых частиц родственной фазы на поверхности этих затравок, и эффект сорбции примесей возрастает [20, 21]. Таким образом, более эффективная сорбция тяжелых металлов из водных сред наблюдается при совместном присутствии в системе высокомолекулярного флокулянта (ПП микроволокнистого материала) и соли Fe (III) в качестве коагулянта [22, 23].

Известно, что с ростом заряда катиона увеличивается его коагулирующая способность [20, 24]. В работе исследована эффективность извлечения ионов тяжелых металлов из водных сред ПП сорбентом с добавлением в качестве коагулянта раствора  $TiCl_4$  (табл. 4).

Из табл. 4 видно, что количественное извлечение ионов тяжелых металлов из водных сред наблюдается при меньшей концентрации  $TiCl_4$  в качестве коагулянта. Можно предположить, что образующиеся на поверхности ПП волокна частицы твердой фазы гидроксида титана имеют более развитую по-

верхность с широким набором активных адсорбционных центров и микропор, которые захватывают примеси контролируемых элементов [25].

**Таблица 4.** Степень извлечения ( $X$ , %) ионов металлов из водных сред ( $pH$  6,5–7,0) ПП сорбентом в присутствии  $TiCl_4$  ( $c_{введ.пр.}=1\cdot 10^{-3}$  %,  $c_{введ.тл.}=1\cdot 10^{-3}$  %,  $n=3$ ,  $P=0,95$ )

| Элемент | Введено          | Найдено                       | $X$ |
|---------|------------------|-------------------------------|-----|
|         |                  | %                             |     |
| Fe      | $1\cdot 10^{-3}$ | $(0,45\pm 0,04)\cdot 10^{-5}$ | 100 |
| Cu      |                  | $(0,21\pm 0,02)\cdot 10^{-4}$ | 98  |
| Zn      |                  | $(1,1\pm 0,1)\cdot 10^{-4}$   | 89  |
| Ni      |                  | $(0,49\pm 0,05)\cdot 10^{-4}$ | 95  |
| Cd      |                  | $(0,31\pm 0,03)\cdot 10^{-4}$ | 97  |
| Ca      |                  | $(9,5\pm 0,9)\cdot 10^{-4}$   | 5   |

Поскольку кальций, как основной элемент, обуславливающий жесткость водных сред, незначительно сорбируется ПП волокном, целесообразно использовать предложенный способ для концентрирования ионов тяжелых металлов из больших объемов различных вод ( $K_{конц.}=1000\text{--}5000$ ) с последующим анализом концентрата на полимерной основе методом атомно-эмиссионной спектроскопии.

Наиболее удобным способом перевода углеродной полимерной основы в форму, удобную для метода АЭС, является ее термическая деструкция при температуре  $400\text{--}450$  °C в присутствии  $0,050\text{--}0,100$  г графитового порошка в качестве коллектора примесей. При этом содержание в зольном остатке титана в виде оксида может достигать  $4\text{--}5$  мас. % и оказывать влияние на интенсивность спектральных линий определяемых элементов.

Выбор оптимальных условий спектрального анализа зольного остатка проводили на модельных смесях, полученных введением на графитовый порошок рассчитанных количеств  $TiO_2$  (5 мас. %), оксидов контролируемых примесей ( $1\cdot 10^{-3}\text{--}1\cdot 10^{-1}$  мас. %) и химически активных или инертных веществ – носителей (5 мас. %), которые, благодаря протеканию химических реакций, термохимических процессов и процессов массопереноса, способствуют

стабилизации условий формирования аналитического сигнала примесей [26]. В качестве носителей исследованы  $NaCl$  и  $BiF_3$ . Выбор первого обусловлен способностью натрия (вследствие низкого потенциала ионизации) влиять на параметры плазмы дуги, изменяя условия возбуждения спектра [26]. Что касается висмута, то, благодаря большой атомной массе катиона и сравнительно низкой температуре кипения фторида, возможно его влияние на процессы переноса вещества в разряде [27].

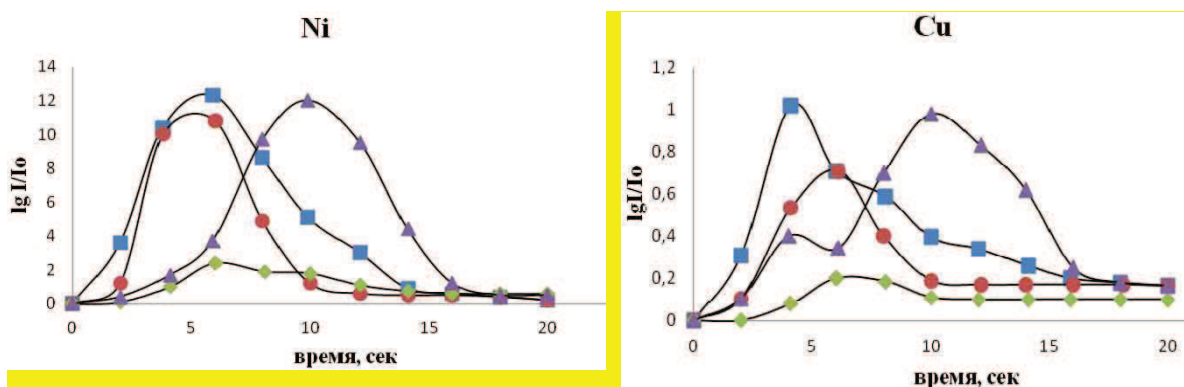
Выбор носителя проводили на основании изучения условий поступления примесей в зону разряда с помощью зависимостей «испарения–возбуждения»  $I(t)$ , полученных регистрацией спектров каждые 3 с до полного выгорания пробы (рис. 2), и по величине относительной интенсивности ( $I_{отн.}$ ) примесей, которую определяли как отношение интенсивностей спектральных линий элемента в пробах с добавкой  $TiO_2$  и носителя ( $I_{сд.}$ ) и без добавки ( $I_{бд.}$ ) (2) (табл. 5):

$$I_{отн.} = \frac{I_{сд.}}{I_{бд.}}. \quad (2)$$

Уровень интенсивности спектральных линий определяли в режиме вычитания фона с помощью программного пакета «АТОМ 3.2».

На рис. 2 показана динамика формирования аналитического сигнала примесей на примере Ni и Cu, испаряемых из графитового порошка без добавки и с добавкой оксида титана и носителей. В случае совместного действия  $TiO_2$  (5 мас. %) и  $BiF_3$  (5 мас. %) слабо выраженные вторичные максимумы интенсивности исчезают, а первичные увеличиваются с одновременным смещением к началу экспозиции. Это выражается в увеличении относительной интенсивности спектральных линий примесей (табл. 5), что, вероятно, обусловлено уменьшением доли атомов, участвующих в диффузионных процессах в нижние слои пробы, а также в дно и стенки электрода и усилением их поступления из канала.

Но окончательный выбор носителя возможен на основании результатов оценки правильности и воспроизводимости. Правильность оценивали ме-



**Рис. 2.** Зависимости «испарения–возбуждения» примесей Ni и Cu из основ: ♦ – графитовый порошок; ● – ПП +  $TiO_2$ ; ▲ – ПП +  $TiO_2$  +  $NaCl$ ; ■ – ПП +  $TiO_2$  +  $BiF_3$

**Таблица 5.** Влияние состава пробы на величину относительной интенсивности ( $I_{\text{отн}}$ ) примесей

| Элемент                               | Ni  | Zn  | Cu  |
|---------------------------------------|-----|-----|-----|
| Состав пробы                          |     |     |     |
| TiO <sub>2</sub> +C                   | 2,1 | 3,2 | 2,5 |
| TiO <sub>2</sub> +NaCl+C              | 2,7 | 3,3 | 3,1 |
| TiO <sub>2</sub> +BiF <sub>3</sub> +C | 4,0 | 6,1 | 3,8 |

**Таблица 6.** Результаты проверки правильности атомно-эмиссионного определения меди, цинка, никеля, кадмия в полимерных волокнистых материалах, содержащих 5 мас. % Ti в виде оксида, с использованием различных носителей ( $n=5$ ,  $P=0,95$ ,  $t_{\text{теор}}=2,78$ )

| Элемент | Введено, мас. % | Найдено, мас. % при использовании носителя |       |                 |                  |       |                 |
|---------|-----------------|--------------------------------------------|-------|-----------------|------------------|-------|-----------------|
|         |                 | NaCl                                       | $S_f$ | $t_{\text{жс}}$ | BiF <sub>3</sub> | $S_f$ | $t_{\text{жс}}$ |
| Cu      | 0,050           | 0,060                                      | 0,16  | 2,33            | 0,055            | 0,20  | 1,02            |
| Zn      | 0,010           | 0,014                                      | 0,20  | 3,2             | 0,007            | 0,19  | 1,66            |
| Ni      | 0,010           | 0,012                                      | 0,19  | 1,96            | 0,013            | 0,21  | 2,46            |
| Cd      | 0,030           | 0,037                                      | 0,11  | 2,92            | 0,039            | 0,18  | 1,49            |

тодом «введено–найден» по  $t$ -критерию Стьюдента на основании значимости расхождений между «введенным» содержанием примесей в полимер-

ный волокнистый материал, содержащий 5 мас. % титана в виде оксида, и «найденным» в результате его спектрального анализа. В случае носителя NaCl (табл. 6) наблюдаемое расхождение результатов обусловлено наличием систематической составляющей погрешности. При использовании в качестве носителя BiF<sub>3</sub> расхождения между найденными и введенными значениями концентраций примесей незначимы на фоне случайного разброса.

### Выводы

1. С использованием эффективного коагулянта TiCl<sub>4</sub> улучшена сорбция из водных растворов на фильтрующем полимерном микроволокнистом сорбенте ионов железа, меди, цинка, никеля, кадмия.
2. Оптимизированы условия подготовки полимерных сорбентов и концентратов примесей на их основе к атомно-эмиссионному анализу.
3. Создана методика атомно-эмиссионного анализа вод с предварительным сорбционным концентрированием примесей ( $K=5000$ ), позволяющая определять содержание меди, цинка, никеля, кадмия на уровне ПДК и ниже с относительным стандартным отклонением, не превышающим 25 %.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ласточкина К.О., Новиков Ю.В. Методы определения вредных веществ в воде водоемов. – М.: Медицина, 1981. – 390 с.
2. Sunarso J., Ismadji S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction // Journal of Hazardous Materials. – 2009. – V. 161. – № 1. – Р. 1–20.
3. Соломенцева Н.С., Шуваева О.В. Определение микроэлементов в природных водах методом атомно-эмиссионной спектроскопии сухих остатков на торцах графитовых электродов // Журнал аналитической химии. – 2007. – Т. 62. – № 7. – С. 719–723.
4. Шемшад Р.Ш. Определение кадмия и цинка в водах методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии после экстракции в точке помутнения // Журнал аналитической химии. – 2012. – Т. 67. – № 6. – С. 637–640.
5. Коробейникова И.А., Прочнев Г.Б., Ермаков А.Н. Об определении в водных растворах ионов железа (III) методом вторично-эмиссионной масс-спектрометрии // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 8. – С. 854–858.
6. Большов М.А. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 6. – С. 564–581.
7. Отмахов В.И. Оптимизация условий атомно-эмиссионного анализа циркониевой и корундовой нанокерамик моделированием физико-химических процессов в источниках возбуждения спектров // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 9. – С. 931–935.
8. Золотов Ю.А. Разделение и концентрирование в химическом анализе // Российский химический журнал. – 2005. – Т. XLIX. – Вып. 2. – С. 6–10.
9. Татаева С.Д. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием модифицированных азосоединений анионитов // Журнал аналитической химии. – 2011. – Т. 66. – № 4. – С. 373–377.
10. Способ получения волокнистого материала из термопластов и установка для его осуществления: пат. Рос. Федерация № 2117719; заявл. 1996; опубл. 26.06.97, Бюл. № 23. – 13 с.
11. Устройство для получения волокнистых материалов из расплава термопластов: пат. Рос. Федерация № 2174165; заявл. 04.12.2000; опубл. 27.09.01, Бюл. № 17. – 6 с.
12. Волокитин Г.Г., Отмахов В.И., Кузменко Н.И., Петрова Е.В., Гапеев В.А. Сорбенты на основе полимерных волокон и их использование на предприятиях химической, радиохимической и нефтеперерабатывающей промышленности // Ядерный топливный цикл: энергетика, технология, экология, безопасность. – 2006. – Вып. 2. – С. 78–82.
13. О возможном механизме извлечения ионов металлов из водных растворов с помощью волокнистого полипропилена / Е.В. Петрова, Т.И. Изаак, Д.А. Филоненко, А.П. Асташкина, В.И. Отмахов, Г.Г. Волокитин // Коллоидный журнал. – 2007. – Т. 69. – Вып. 6. – С. 829–833.
14. Preparation and characteristic of triolein-embedded composite sorbents for water purification / Jinxian Huo, Huijuan Liu, Jiahui Qu, Zijian Wang, Jiantuan Ge, Haining Liu // Separation and Purification Technology. – 2005. – V. 44. – № 1. – Р. 37–43.
15. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенным атомно-абсорбционным методом / Р.А. Алиева, С.З. Гамидов, Ф.М. Чырагов, А.А. Азизов // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60. – № 12. – С. 1251–1254.
16. ГСО 8487–2003. Стандартные образцы состава графитового коллектора микропримесей. Комплект СОГ-37, УГТУ-УПИ. – Екатеринбург, 2003. – 36 с.
17. Справочник химика. Т. 3. – М.: Химия, 1964. – 570 с.
18. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 478 с.
19. Духин С.С., Рулев Н.Н., Димитров Д.С. Коагуляция и динамика тонких пленок. – Киев: Наукова думка, 1986. – 232 с.
20. Бабенков Е.Д. Очистка воды коагулянтами. – М.: Наука, 1977. – 355 с.

21. Characterization and coagulation–flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS) / Guocheng Zhu, Huaili Zheng, Zhi Zhang, Tiroyaone Tshukudu, Peng Zhang // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 178. – P. 50–59.
22. Вейцер Ю.И., Лигиц Д.М. Высокомолекулярные флокулянты в процессах очистки природных и сточных вод. – М.: Стройиздат, 1984. – 201 с.
23. Sen Wang, Charles Liu, Qilin Li. Impact of polymer flocculants on coagulation-microfiltration of surface water // *Water Research*. – 2013. – V. 47. – № 13. – P. 4538–4546.
24. Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I. Preparation, characterization and application of novel composite coagulants for surface water treatment // *Water Research*. – 2011. – V. 45. – № 12. – P. 3614–3626.
25. Цизин Г.И. Развитие методов концентрирования микрокомпонентов в России: (1991–2010 гг.) // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66. – № 11. – С. 1135–1143.
26. Спектральный анализ чистых веществ / под ред. Х.И. Зильберштейна. – СПб.: Химия, 1994. – 336 с.
27. Захария Н.Ф., Оленович И.Л., Драницкая Р.М. Применение транспортирующих агентов в эмиссионном спектральном анализе // *Журнал аналитической химии*. – 1981. – Т. 36. – № 6. – С. 1090–1098.

Поступила 30.01.2014 г.

UDC 543.423.1

## CONCOCTION OF IMPURITY FROM WATER ENVIRONMENTS WITH THE EFFECTIVE COAGULANT ON THE FLOCCULATING SORBENT

**Svetlana M. Panova,**

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30.

E-mail: svetym@sibmail.com

**Elena V. Petrova,**

Cand. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: elena1207@sibmail.com

**Vladimir I. Otmakhov,**

Dr. Sc., Tomsk State University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 36.

E-mail: otmahov2004@mail.ru

**Andrey N. Kryazhov,**

Tomsk Polytechnic University, Russia, 634050, Tomsk, Lenin avenue, 30.

E-mail: kryazhov@tpu.ru

**The relevance of the work:** The research on development of new methods for analysis which allow increasing significantly the sensitivity of instrumental methods is relevant; it extends the analytical possibilities of the latter. Classical spectral methods of atomic-emission and absorbing spectrometry do not provide the level of maximum permissible concentration for all elements at environmental monitoring. Application of polymer microfibre sorbents with primary sorption capacity which can be strengthened by developing various surface compositions and modification is promising for concentration of trace contaminant. The efficiency of extracting metal ions when using polymer microfibres can also be strengthened significantly by adding coagulants into solution.

**The aim of the work:** the increase of efficiency of extracting metal ions from water environments with the effective coagulant on a flocculating microfibrinous sorbent.

**Methods of the research:** The authors have applied the method of atomic-emission spectrometry with multichannel analyzer emission spectra which allows analyzing at the level of maximum concentration limit of a wide range of defined metals. For this method the technique of sample preparation was improved. It consists in elimination of matrix influence of the coagulants entered. To assess the correctness and the reliability of the results received the authors applied the nuclear and absorbing spectrometry method.

**Results:** introduction of an effective coagulant succeeded to improve considerably sorption of iron, copper, zinc, nickel, cadmium ions from water environments on a flocculating polymeric microfibrinous sorbent. The authors improved the preparation of tests of toxic metal impurity concentrates based on polymeric sorbents to the analysis by a method of atomic-emission spectrometry with multichannel analyzer emission spectra. The paper introduces the method to eliminate the coagulant matrix influences when carrying out the spectral analysis, by introduction of special carriers. Based on the improved method for sample preparation and metrological estimation of spectral analysis of a concentrate the authors developed the method of atomic-emission analysis of waters with preliminary sorption concentration of impurities ( $K=5000$ ). The method allows determining the content of copper, zinc, nickel, cadmium at maximum permissible concentration level and lower with a relative standard deviation of not more than 25 %.

**Key words:**

Adsorption, coprecipitation, coagulant, titan, flokulyant, polymer microfibrinous sorbent.

## REFERENCES

1. Lastochkina K.O., Novikov Yu.V. *Metody opredeleniya vrednykh veshchestv v vode vodoemov* [Methods for determining harmful substances in the water reservoirs]. Moscow, Meditsina Publ., 1981. 390 p.
2. Sunarso J., Ismadji S. Decontamination of hazardous substances from solid matrices and liquids using supercritical fluids extraction. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, vol. 161, no. 1, pp. 1–20.
3. Solomentseva N.S., Shuvaeva O.V. Opredelenie mikroelementov v prirodnnykh vodakh metodom atomno-emissionoy spektrometrii sukhikh ostatkov na tortsakh grafitovykh elektrodov [Determination of trace elements in natural waters by atomic emission spectrometry of dry residues at the ends of the graphite electrodes]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2007, vol. 62, no. 7, pp. 719–723.
4. Shemshadi R.Sh. Opredelenie kadmiya i tsinka v vodakh metodom plamennoy atomno-absorbtsionnoy spektrometrii posle ekstraktsii v toчке pomutneniya [Determination of cadmium and zinc in the water by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2012, vol. 67, no. 6, pp. 637–640.
5. Korobeynikova I.A., Prochnev G.B., Ermakov A.N. Ob opredelenii v vodnykh rastvorakh ionov zheleza (III) metodom vtorichno-emissionoy mass-spektrometrii [On determining iron (III) in aqueous solutions by secondary emission mass spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 8, pp. 854–858.
6. Bolshov M.A. Protochye metody opredeleniya elementov v rastvorakh, osnovannyye na sorbtsionnom kontsentriruvanii v mass-spektrometrii s induktivno svyazannoy plazmoi [Flow methods for determining elements in solutions based on sorption concentration and mass spectrometry with inductively coupled plasma]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 6, pp. 564–581.
7. Otmakhov V.I. Optimizatsiya usloviy atomno-emissinnogo analiza tsirkonievoy i korundovoy nanokeramik modelirovaniem fiziko-khimicheskikh protsessov v istochnikakh vzbuzhdeniya spektrov [Optimization of conditions for atomic emission analysis of zirconia and alumina nanoceramics modeling physical and chemical processes in the sources of excitation spectra]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 9, pp. 931–935.
8. Zolotov Yu.A. Razdelenie i kontsentriruvanie v khimicheskoy analize [Separation and concentration in chemical analysis]. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal – Russian Chemical Journal*, 2005, vol. XLIX, Iss. 2, pp. 6–10.
9. Tataeva Yu.A. Kontsentriruvanie i opredelenie medi, svintsya i kadmiya s ispolzovaniem modifitsirovannykh azosodineniyami anionitov [Concentration and determination of copper, lead and cadmium using modified azocompounds anion]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 4, pp. 373–377.
10. Bordunov V.V., Volokitin G.G. *Sposob polucheniya voloknistogo materiala iz termoplastov i ustanovka dlya ego ocushchestvleniya* [A method of producing a fibrous thermoplastic material and installation for its realization]. Patent RF, no. 2117719, 1996.
11. Volokitin G.G., Zotov S.N., Pronin V.V., Arabadzhiev I.P. *Ustroystvo dlya polucheniya voloknistykh materialov iz rasplava termoplastov* [The apparatus for producing fibrous materials from thermoplastic melt]. Patent RF, no. 2174165, 2000.
12. Volokitin G.G., Otmakhov V.I., Kuzmenko N.I., Petrova E.V., Gapeev V.A. Sorbenty na osnove polimernykh volokon i ikh ispolzovanie na predpriyatiyakh khimicheskoy, radiokhimicheskoy i neftepererabatyvayushchey promyshlennosti [Sorbents based on polymer fibers and their use in the chemical, radiochemical and petroleum industries]. *Yaderny toplivny tsikl: energetika, tekhnologiya, ekologiya, bezopasnost – The nuclear fuel cycle: energy, technology, ecology, safety*, 2006, Iss. 2, pp. 78–82.
13. Petrova E.V., Izaak T.I., Filomenko D.A., Astashkina A.P., Otmakhov V.I., Volokitin G.G. O vozmozhnom mekhanizme izvlecheniya ionov metallov iz vodnykh rastvorov s pomoshchyu voloknistogo polipropilena [A possible mechanism of extracting metal ions from aqueous solutions using polypropylene fiber]. *Kolloidny zhurnal – Colloid journal*, 2007, vol. 69, Iss. 6, pp. 829–833.
14. Jinxian Huo, Huijuan Liu, Jiuhui Qu, Zijian Wang, Jiantuan Ge, Haining Liu. Preparation and characteristic of triolein-embedded composite sorbents for water purification. *Separation and Purification Technology*, 2005, vol. 44, no. 1, pp. 37–43.
15. Alieva R.A., Gamidov S.Z., Chyragov F.M., Azizov A.A. Predvaritelnoe kontsentriruvanie kadmiya i tsinka na khelatobrazuyushchem sorbente i ikh opredelenie plamennym atomno-absorbtsionnym metodom [Pre-concentration of cadmium and zinc on chelat-forming sorbent and their definition by the flame atomic absorption spectrometry]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 2005, vol. 60, no. 4, pp. 1251–1254.
16. Shvaykova M.D. *Sudebnaya khimiya* [Forensic chemistry]. Moscow, MEDGIZ Publ., 1965. 409 p.
17. *Spravoshik khimika* [Handbook of chemist]. Moscow, Khimiya, 1964. Vol. 3, 570 p.
18. Lyre Yu.Yu. *Spravochnik po analiticheskoy khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiya, 1989. 478 p.
19. Dukhin S.S., Rulev N.N., Dimitrov D.S. *Koagulyatsiya i dinamika tonkikh plenok* [Coagulation and dynamics of thin films]. Kiev, Naukova dumka, 1986. 232 c.
20. Babenkov E.D. *Ochistka vody koagulantami* [Water treatment with coagulants]. Moscow, Nauka Publ., 1977. 355 p.
21. Guocheng Zhu, Huaili Zheng, Zhi Zhang, Tiroyaone Tshukudu, Peng Zhang. Characterization and coagulation-flocculation behavior of polymeric aluminum ferric sulfate (PAFS). *Chemical Engineering Journal*, 2011, vol. 178, pp. 50–59.
22. Veytser Yu.A., Ligits D.M. *Vysokomolekulyarnye flokulyanty v protsessakh ochistki prirodnnykh i stochnykh vod* [High-molecular flocculants at natural and waste water purification]. Moscow, Stroyizdat Publ., 1984. 201 p.
23. Sen Wang, Charles Liu, Qilin Li. Impact of polymer flocculants on coagulation-microfiltration of surface water. *Water Research*, 2013, vol. 47, no. 13, pp. 4538–4546.
24. Tzoupanos N.D., Zouboulis A.I. Preparation, characterisation and application of novel composite coagulants for surface water treatment. *Water Research*, 2011, vol. 45, no. 12, pp. 3614–3626.
25. Kanibolotskiy V.A., Pashuta Yu.S., Stepanov V.P., Chuyko A.A. *Issledovanie adsorbtsionnykh yavleniy i adsorbentov* [The study of adsorption phenomena and adsorbents]. Tashkent, FAN Publ., 1980. 53 p.
26. Zilbershtein Kh.I. *Spektralny analiz chistykh veshchestv* [Spectral analysis of pure substances]. Saint Petersburg, Khimiya, 1994. 336 p.
27. Zakhariya N.F., Olenovich I.L., Dranitskaya R.M. Primenenie transportiruyushchikh agentov v emissionnom spektralnom analize [Application of transporting agents in the emission spectral analysis]. *Zhurnal analiticheskoy khimii – Journal of Analytical Chemistry*, 1981, vol. 36, no. 6, pp. 1090–1098.