

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КАДМИЯ (II)  
ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ СОРБЕНТОМЭ. Г. Алиев<sup>1</sup>, Ф. Н. Бахманова<sup>2</sup>, С. З. Гамидов<sup>2</sup>, Ф. М. Чырагов<sup>2</sup><sup>1</sup> «Азерсу» ОАО Центральная лаборатория<sup>2</sup> Бакинский Государственный Университет

Поступила в редакцию 14.03.2019 г.

**Аннотация.** Модификацией сополимера малеинового ангидрида со стиролом, был синтезирован хелатообразующий сорбент содержащий фрагменты 1-амино-2-гидрокси-4-сульфоислоты нафталина. Идентификация сорбента проводилась методом ИК-спектроскопии. Были исследованы сорбционные условия кадмия с этим сорбентом, впервые. Сорбция изучалась в статических и динамических режимах. Результаты исследования показали, что максимальная сорбция сорбента наблюдается при pH 5. В ходе предварительных кинетических экспериментов было установлено, что максимальная степень сорбции кадмия достигается за 3 часа и далее практически не изменяется. Влияние ионной силы раствора изучено фотометрическим методом. Кадмий(II) сорбировали из растворов, с ионной силой 0.1-1.4. Результаты исследования показали, что значительное уменьшение сорбции кадмия происходит, в растворах с ионной силой более 0.8 М. Так же было исследовано влияние концентрации металла на сорбцию. Результаты исследования показали, что с увеличением концентрации кадмия в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л становится максимально (pH=5,  $C_{Cd^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $V_{об.} = 20$  мл,  $m_{сорб.} = 0.05$  г, сорбционная емкость (СЕ) =  $398 \pm 10,23$  мг/г). Было исследовано влияние различных кислот ( $HClO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HCl$ ) на десорбцию кадмия из сорбента: кадмий(II) количественно десорбируется 2 М  $HCl$ . Степень извлечения ионов кадмия (II) при оптимальных условиях превышает 95%. Исследование проводили также в динамических условиях. Была изучена зависимость сорбции от скорости подачи растворов пробы и элюента, матричное влияние. Установлено, что оптимальная скорость потока равна 1,0 мл/мин. При скорости потока выше 1,5 мл/мин степень извлечения снижается. Сорбированные ионы количественно извлекаются из сорбента при скорости потока элюента 1 мл/мин. Проведенное исследование показало возможность использования матрицы сополимера малеинового ангидрида со стиролом, модифицированного амином, для сорбционно-фотометрического определения кадмия. Его можно повторно использовать после регенерации. Разработанная методика может быть применена для выделения кадмия(II) из природных и промышленных объектов.

**Ключевые слова:** методика определения, кадмий (II), хелатный сорбент, сорбция.

В настоящее время большой интерес представляет анализ тяжелых металлов, к которым относится кадмий (II). Анализ природных объектов с целью определения в них кадмия (II) проводят с использованием различных химических и физико-химических методов [1-4]. Основные методики определения ионов не всегда удовлетворяют современные требования по пределу обнаружения и требуют их отделения от сопутствующих элементов. Одним из наиболее перспективных и экологически выгодных методов является сорб-

ционное концентрирование с применением полимерных хелатообразующих сорбентов.

У многих ранее известных сорбентов есть определенные недостатки: низкая сорбционная емкость [5-18], неудовлетворительная степень сорбции [7], температура происхождения концентрирования [14-18]. Синтез сорбентов, обладающих более высокими сорбционными свойствами по отношению к кадмию (II), всегда остается актуальной проблемой.

В настоящей работе обсуждаются результаты исследования по извлечению и концентрированию микроколичеств кадмия (II) полимерным

хелатообразующим сорбентом на основе сополимера малеинового ангидрида со стиролом, содержащим фрагменты 1-амино-2-гидрокси-4-сульфокислоты нафталина.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Реагенты и растворы. Исходный ( $1 \cdot 10^{-2}$  М) раствор кадмия (II) готовили растворением точной навески  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (х.ч) в дистиллированной воде [19]. Рабочие растворы кадмия (II) готовили разбавлением исходного раствора дистиллированной водой.

В работе применен полимерный хелатообразующий сорбент с фрагментами 1-амино-2-гидрокси-4-сульфокислоты нафталина. Сорбент синтезирован по методике [20, 21]. Полученный сорбент высушен при 50-60 °С.

Для создания необходимой кислотности использовали фиксальный раствор HCl (pH 0-2) и аммиачно-ацетатные буферные растворы (pH 3-11). Для создания постоянной ионной силы использовали KCl (ч.д.а).

Аппаратура. pH растворов измеряли с помощью иономера PHS-25 со стеклянным электродом. Концентрацию поглощенного кадмия определяли на приборе ICP-OES Thermo ICAP 7400 Duo. Концентрация кадмия(II) рассчитана с использованием градуировочного графика, полученные результаты обработаны математическими методами [22]. Исследование сорбции проводилось в статических и динамических условиях.

В динамических условиях все растворы пропускали через стеклянную миниколонку (внутренний диаметр 0.5 см, длина 5 см), наполненную полимерным хелатообразующим сорбентом (100 мг).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Влияние pH на сорбцию. Изучено влияние pH на концентрирование кадмия (II) с хелатообразующим сорбентом в диапазоне pH 1-10. Результаты исследования показали, что количественное извлечение достигается при pH 5. При pH жидкой фазы меньше 4 низкая степень извлечения может быть связана с протонизацией функциональных групп сорбента и малой степенью набухаемости полимера. При увеличении pH жидкой фазы на-

бухаемость таких полимерных сорбентов увеличивается, и в результате создаются благоприятные условия для взаимодействия ионов металла с координационно-активными группами в составе макромолекулы. В водных растворах с  $\text{pH} > 8$  ионы кадмия (II) наряду с катионной формой могут присутствовать в виде гидроксикомплексов [23]. При более высоких значениях pH ускоряется гидролиз, и вследствие этого степень сорбции кадмия (II) постепенно уменьшается. Полученные результаты при различных значениях pH приведены в таблице 1.

Все дальнейшие исследования проводили при pH 5.

Для определения оптимальных условий сорбции кадмия (II) с полученным сорбентом построена изотерма сорбции (рис. 1)

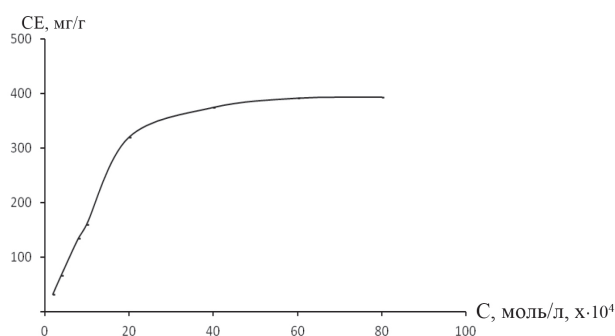


Рис 1. Изотерма сорбции кадмия (II) с полученным сорбентом:  $m_{\text{сорб}} = 30$  мг,  $V = 20$  мл,  $\text{pH} = 5$ .

При  $\text{pH} = 5$  сорбционная емкость максимальна. С увеличением концентрации ионов кадмия (II) в растворе увеличивается количество сорбированного металла, а при концентрации равной  $6 \cdot 10^{-3}$  моль/л становится максимальным ( $\text{pH} = 5$ ,  $C_{\text{Cd}^{2+}} = 6 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $V_{\text{об.}} = 20$  мл,  $m_{\text{сорб.}} = 0.05$  г,  $\text{CE} = 398 \pm 10,23$  мг/г).

Влияние ионной силы. Изучено влияние ионной силы на сорбцию. Увеличение ионной силы до 0.8 моль/л почти не влияет на сорбцию. Последующее увеличение приводит к значительному уменьшению сорбции. Это связано с тем, что с увеличением ионного окружения функциональных групп уменьшается возможность комплексообразования кадмия (II). Также была исследована зависимость сорбции от времени. В статических условиях полная сорбция кадмия (II) происходит после 3-х часов.

Таблица 1.

СЕ и степень сорбции ионов кадмия (II) из растворов при различных значениях pH

pH	1	2	3	4	5	6	7	8
СЕ, мг/г	216	331	328	394	398	346	306	258

Изучение десорбции. Изучено влияние разных минеральных кислот ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) с одинаковыми концентрациями на десорбцию (R, %) кадмия (II) из сорбента. Установлено, что максимальная десорбция кадмия (II) происходит в соляной кислоте (табл.2).

Таблица 2.

Влияние концентрации разных кислот на степень извлечения (R, %) кадмия (II), (n=3)

Кислота	Концентрация, моль/л	Степень десорбции (R), %
HCl	0.5	85
	1.5	88
	2.0	96
$\text{HClO}_4$	0.5	78
	1.5	83
	2.0	90
$\text{HNO}_3$	0.5	75
	1.5	80
	2.0	86
$\text{H}_2\text{SO}_4$	0.5	78
	1.5	86
	2.0	90

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлены оптимальные условия концентрирования ионов кадмия (II) полимерным сорбентом. Исследование показало, что в оптимальных условиях концентрирования ионы кадмия (II) количественно сорбируются и десорбируются (R > 95%). Полученные результаты показывают, что предлагаемая новая комплексная экспрессная методика, включающая в себя предварительное концентрирование кадмия (II) данным сорбентом, позволяет количественно выделять кадмий (II) из большого объема пробы со сложным фоновым составом.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Долманова И.Ф., Шеховцова Т.Н. // Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева. 2001. Т. XLV, № 4. С. 95-103.
2. Никифорова Т.Е., Багровская Н.А., Козлов В.А., Лилин С.А. // Химия растительного сырья. 2009, № 1. С.5-14.
3. Сальникова, Е.В., Мурсалимова М.Л., Стряпков А.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005, 157 с.
4. Moawed E. A. // Acta chromatographica. 2004. № 14. P. 198-214.
5. Magalhaes P.P., Oliveira F.A., Vieira M.F. // Southern Brazilian Journal of Chemistry 2000. V.8, № 9. P. 113-124.
6. Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B. // Talanta. 2003. V.61, № 6. P. 889-903.
7. Jorge S.L., Pinto F.R., Augusto A.L // Desalination and Water Treatment. 2013. Ahead of Print. DOI:10.1080/19443994.2013.833871.
8. Huang F., Dang Z., Guo C. // Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces. 2013. V.107. P. 11-18. DOI:10.1016/j.colsurfb.2013.01.062.
9. Kocot K., Sitko R. // Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2014. M. 94-95. p. 7-13.
10. Karadas C., Kara D. // Journal of Food Composition and Analysis. 2013. V. 32. N 1. P. 90-98.
11. Mahmoud M.E., Albishri H.M. // Desalination and Water Treatment. 2012. V. 49. No 1, p. 348-358. DOI:10.1080/19443994.2012.719464
12. Yildiz D., Kula I., Şahin N. // Eurasian J Anal Chem. 2013. V. 8, №3, p. 112-122.
13. Tewari P.K., Singh A.K. // Fresenius J Anal Chem. 2000, V. 367, №6, p.562-7.
14. Moawed E.A. // Acta chromatographica, 2004. № 14, p. 198-214.
15. Onwu, F. K.; Ogah, S.P.I. // African Journal of Biotechnology. 2010. Vol. 9, № 42, pp. 7086-7093.
16. Sahoo H.B., Tripathy S. Equeenuddin, Sk. Md.; Sahoo P.K. // Environmental Earth Sciences. 2014. Vol. 72, № 1, pp. 243-250.
17. Oves M., Khan M.S., Zaidi A. // Saudi Journal of Biological Sciences. 2013. Vol. 20, № 2, pp. 121-129.
18. Pyrzyńska K., Stafiej A. // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2012. Vol. 30, № 1, pp. 41-53. (ST)
19. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Наука, 1964. 261 с
20. Гамбаров Д.Г. Новый класс фотометрических реагентов-азосоединения на основе пирогаллола // Дисс. на соиск. учен. степ. док. хим. наук. М. 1984. 295 с
21. Алиева Р.А., Велиев В.Н., Гамидов С.З. // Журн. Аналитической химии. 2008. Т.63, №9. С. 912-915
22. Булатов М.И., Калинин И.П. Практическое руководство по фотометрическим и спектрофотометрическим методом анализа. Л.: Химия, 1972. 407 с
23. Турова Н.Я. Справочные таблицы по неорганической химии / Под ред. Тамм Н.С. Л.: Химия, 1977. С. 116.

Алиев Э. Г., Бахманова Ф. Н., Гамидов С. З., Чырагов Ф. М.

Бакинский Государственный Университет  
Алиев Э. Г., докторант, заведующий Цент-  
ральной лабораторией в ОАО «Азерсу»  
E-mail: ciraqov@mail.ru

Baku State University  
Aliyev E. H. post-graduate student, Azersu Open  
Joint-Stock Company, Central Laboratory  
E-mail: ciraqov@mail.ru

Бахманова Ф. Н., преподаватель кафедры  
аналитической химии

Bahmanova F. N., PhD, teacher, Department of  
Analytical Chemistry

Гамидов С. З., кандидат химических наук, до-  
цент кафедры аналитической химии

Hamidov S. Z., PhD, assistant professor,  
Department of Analytical Chemistry

Чырагов Ф. М. доктор химических наук, про-  
фессор кафедры аналитической химии

Chyragov F. M., PhD., DSci., professor, ,  
Department of Analytical Chemistry

## PRECONCENTRATION OF CADMIUM (II) WITH CHELATOFORMING POLYMERIC SORBENT

E. H. Aliyev<sup>1</sup>, F. N. Bahmanova<sup>2</sup>, S. Z. Hamidov<sup>2</sup>, F. M. Chiragov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>«Azersu» OJSC Central Laboratory

<sup>2</sup>Baku State University

**ABSTRACT.** By modifying the maleic anhydride copolymer with styrene chelating sorbents contain-  
ing fragments of 1-amino-2-hydroxy-4-sulfonic acid naphthalene were synthesized. The identification of  
sorbent was carried out by IR spectroscopy. The sorption conditions of cadmium with these sorbent were  
investigated for the first time. Sorption was studied under static and dynamic conditions. The results of  
the study showed that the maximum sorption of sorbent is observed at pH 5. During preliminary kinetic  
experiments, it was found that the maximum degree of cadmium sorption is achieved in 3 hours and then  
practically does not change. The influence of the ionic strength of the solution was studied by the photomet-  
ric method. Cadmium (II) was sorbed from solutions, with an ionic strength of 0.1-1.4. The results of the  
study showed that a significant decrease in cadmium sorption occurs in solutions with an ionic strength of  
more than 0.8 M. The effect of the concentration of the metal on the sorption was also studied. The results  
of the study showed that with an increase in the concentration of cadmium in the solution, the amount of  
sorbed metal increases, and at a concentration of  $6 \cdot 10^{-2}$  mol/l it becomes maximum (pH = 5,  $C_{Cd^{2+}} = 6 \cdot$   
 $10^{-3}$  mol/l,  $V_{1,r} = 20$  ml,  $m_{sorb.} = 0.05$  g,  $SC = 398 \pm 10,23$  mg/g). The effect of various acids (HClO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,  
HNO<sub>3</sub>, HCl) on the desorption of cadmium from the sorbent was investigated: cadmium (II) was quanti-  
tatively desorbed with 2 M HCl. The degree of extraction of cadmium ions (II) under optimal conditions  
exceeds 95%. The study was also conducted under dynamic conditions. The dependence of sorption on the  
feed rate of sample and eluent solutions, the matrix effect was studied. It is established that the optimal  
flow rate is 1.0 ml / min. At a flow rate higher than 1.5 ml / min, the degree of extraction decreases. Sorbed  
ions are quantitatively extracted from the sorbent at a flow rate of eluent of 1 ml / min. The study showed  
the possibility of using the matrix of a copolymer of maleic anhydride with styrene, modified with amine,  
for the sorption-photometric determination of cadmium. It can be reused after regeneration. The developed  
methodology has been applied to isolate cadmium (II) from the water of the natural and industrial objects.

**Keywords:** determination method, cadmium (II), chelate sorbent, sorption.

### REFERENCES

1. Dolmanova I.F., Shehovcova T.N., Zhurn. Ros. him. ob-va im. D.I. Mendeleeva, 2001, T. XLV, No 4, pp. 95-103.
2. Nikiforova T.E., Bagrovskaja N.A., Kozlov V.A., Lilin S.A., Himija rastitel'nogo syr'ja, 2009, No 1, pp.5-14.
3. Sal'nikova, E.V., Mursalimova M.L., Strjapkov A.V. Metody koncentrirovaniya i razdeleniya mikrojelementov, Orenburg: GOU OGU, 2005, 157 p.
4. Moawed E.A., Acta chromatographica, 2004, № 14, p. 198-214.
5. Magalhaes P.P., Oliveira F.A., Vieira M.F., Southern Brazilian Journal of Chemistry 2000, V.8, № 9, p. 113-124.

6. Gurnani V., Singh A.K., Venkataramani B., Talanta, 2003, V.61, № 6, p. 889-903.
7. Jorge S.L., Pinto F.R., Augusto A.L.. Desalination and Water Treatment. 2013, Ahead of Print. DOI:10.1080/19443994.2013.833871.
8. Huang F., Dang Z., Guo C.. Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces 2013, V. 107, p. 11-18. DOI:10.1016/j.colsurfb.2013.01.062.
9. Kocot K., Sitko R., Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy. 2014, M. 94-95, p. 7-13.
10. Karadas C., Kara D., Journal of Food Composition and Analysis, 2013, V. 32, N 1, P. 90-98.
11. Mahmoud M.E., Albishri H.M., Desalination and Water Treatment, 2012, V. 49, No 1, p. 348-358. DOI:10.1080/19443994.2012.719464
12. Yildiz D., Kula I., Şahin N., Eurasian J Anal Chem., 2013, V. 8, №3, p. 112-122.
13. Tewari P.K., Singh A.K., Fresenius J Anal Chem. 2000, V. 367, №6, p.562-7.
14. Moawed E.A., Acta chromatographica, 2004, № 14, p. 198-214.
15. Onwu, F.K.; Ogah, S.P.I., African Journal of Biotechnology, 2010, Vol. 9, No 42, pp. 7086-7093.
16. Sahoo H.B., Tripathy S. Equeenuddin, Sk. Md.; Sahoo P.K., Environmental Earth Sciences, 2014, Vol. 72, № 1, pp. 243-250.
17. Oves M., Khan M.S., Zaidi A., Saudi Journal of Biological Sciences, 2013, Vol. 20, № 2, pp. 121-129.
18. Pyrzyńska K., Stafiej A., Solvent Extraction and Ion Exchange, 2012, Vol. 30, № 1, pp. 41-53. (ST)
19. Korostelev P.P. Prigotovlenie rastvorov dlja himiko-analiticheskikh rabot, M.: Nauka, 1964, 261 p.
20. Gambarov D.G. Novyj klass fotometricheskikh reagentov-azosoedinenija na osnove pirogallola, Diss. na soisk. uchen. step. dok. him. nauk., M 1984, 295 p.
21. Alieva R. A., Veliev V. N., Gamidov S. Z. Zhurnal analiticheskoi himii [Journal of analytical chemistry], 2008, T.63, No9, pp. 912-915.
22. Bulatov M.I., Kalinkin I.P. Prakticheskoe rukovodstvo po fotometricheskim i spektrofotometricheskim metodom analiza, L.: Himija, 1972, 407 p.
23. Turova N.Ja. Spravochnye tablicy po neorganicheskoj himii, Pod red. Tamm N.S. L.: Himija, 1977, p. 116.