

МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«САРАТОВСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО»

Кафедра аналитической химии и химической экологии

ААС ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ МЕТАЛЛОВ С ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫМ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЕМ НАНОВОЛОКНОМ НА ОСНОВЕ
ПОЛИАКРИЛОНИТРИЛА

АВТОРЕФЕРАТ БАКАЛАВРСКОЙ РАБОТЫ

студента 4 курса 411 группы

направления 04.03.01 – «Химия»

Института химии

Доронина Владислава Сергеевича

Научный руководитель

профессор, д.х.н., профессор

_____ Р.К. Чернова

подпись, дата

Зав. кафедрой

д.х.н., доцент

_____ Т.Ю. Русанова

подпись, дата

Саратов 2019

Введение

Присутствие тяжёлых металлов (ТМ), лимитируемых по ПДК, в водах в виду своих аккумулярующих свойств представляет собой серьёзную экологическую проблему. Накапливаясь в организме живых организмов, в том числе человека, они могут вызывать различные заболевания. Например, чрезмерное потребление меди у людей приводит к ее накоплению в печени, тем самым, вызывая проблемы с желудочно-кишечным трактом, сильную головную боль, выпадение волос, гипогликемию, увеличение частоты сердечных сокращений, тошноту, повреждение почек и печени.

Контроль содержания ТМ, таких как свинец, хром, кобальт, никель, ртуть, кадмий, мышьяк и медь в объектах окружающей среды, пищевых продуктах является актуальной и непростой аналитической задачей и требует применения высокочувствительных методов определения. К последним относят атомно-абсорбционную спектрометрию, рентгено-флуоресцентный анализ, спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой и др. [3, 4]. Как правило, определение следовых количеств тяжёлых металлов осложнено влиянием компонентов матрицы объекта на результаты анализа, даже несмотря на возможности современных аналитических приборов и их чувствительность. Наиболее селективным методом определения металлов в водных средах является атомно-абсорбционная спектрометрия (ААС), которая дает результаты, мало зависящие от матричных эффектов.

Актуальность работы. Разработка селективных методик сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов ТМ с улучшенными метрологическими характеристиками в водных средах.

Целью настоящей научно-исследовательской работы явилась разработка атомно-абсорбционных методик определения некоторых тяжелых металлов (приоритетных загрязнителей природных вод) с предварительным концентрированием нановолокном на основе модифицированного полиакрилонитрила.

Структура работы. Бакалаврская работа общим объемом 39 страницы машинописного текста состоит из введения, двух основных глав: 1 глава – литературный обзор; 2 глава – экспериментальная часть (6 разделов) и заключения.

Практическая значимость: предложены методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов свинца, железа, меди и марганца в водных средах с пониженным пределом обнаружения.

Основное содержание работы:

Первый раздел – литературный обзор посвящен способам сорбционно-атомно-абсорбционного определения металлов с применением нановолокон.

Анализ данных литературы глубиной в 10 лет (2009 – 2019 гг) показал, что применению НМ для сорбционного извлечения ионов ТМ посвящено 26 работ. Для получения нановолокон преимущественно в качестве полимеров-основы для их формования применяют полиакрилонитрил (ПАН), хитозан, ацетат целлюлозы и др. (рис. 1).

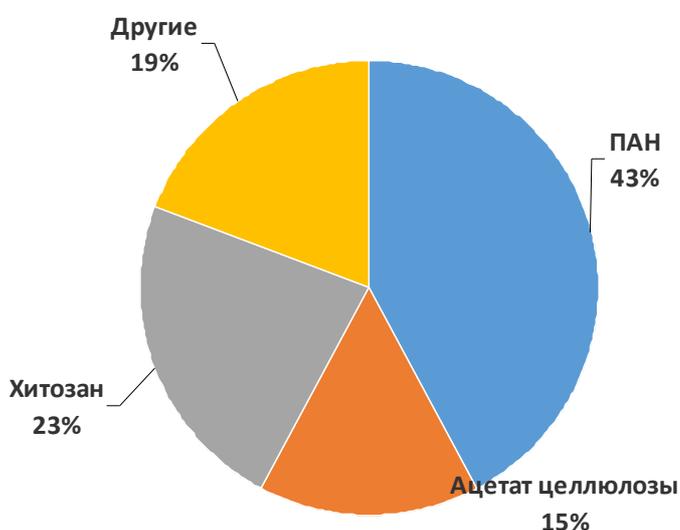


Рисунок 1 – Диаграмма распределения числа публикации (26 источников) по природе полимеров – основы получения нановолоконных сорбентов.

Приведенные в обзоре литературы данные свидетельствуют о целесообразности применения различных нановолоконных сорбентов и их композитов с различными сополимерами, добавками наночастиц оксидов неорганических металлов, неметаллов и металлоидов для эффективного сорбционного извлечения суммы ТМ для последующего их селективного

ААС-определения на уровне нанограммовых количеств, чему и посвящена настоящая работа.

Второй раздел – экспериментальная часть, включает в себя следующие подразделы:

2.1. Применяемые в работе посуда, реактивы и аппаратура.

2.2. Методики приготовления растворов.

2.3. Методы исследования.

2.4. Оценка сорбционных характеристик модифицированного NaOH нановолокна на основе полиакрилонитрила по отношению к ионам Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} .

2.5. Изучение десорбции ионов Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} с нановолокон растворами HNO_3 различной концентрации.

2.6. Атомно-абсорбционное определение Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} в водных средах после предварительного их концентрирования.

2.6.1. Результаты определения исследуемых ионов металлов в модельных растворах.

2.6.2. Оценка содержания металлов в некоторых реальных объектах.

Оценка сорбционных характеристик модифицированного NaOH нановолокна на основе полиакрилонитрила по отношению к ионам Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} и Mn^{2+}

Оценку сорбционных свойств ПАН-нановолокон осуществляли спектрофотометрически по предварительно построенным градуировочным графикам. Для этой цели концентрации ионов Mn^{2+} , Pb^{2+} и Fe^{3+} определяли по реакции их комплексообразования с реагентом ПАР (оптимальная концентрация - $8 \cdot 10^{-5}$ М), который образует с указанными ионами устойчивый хелатный комплекс с максимумом поглощения при 520 нм (рис. 2).

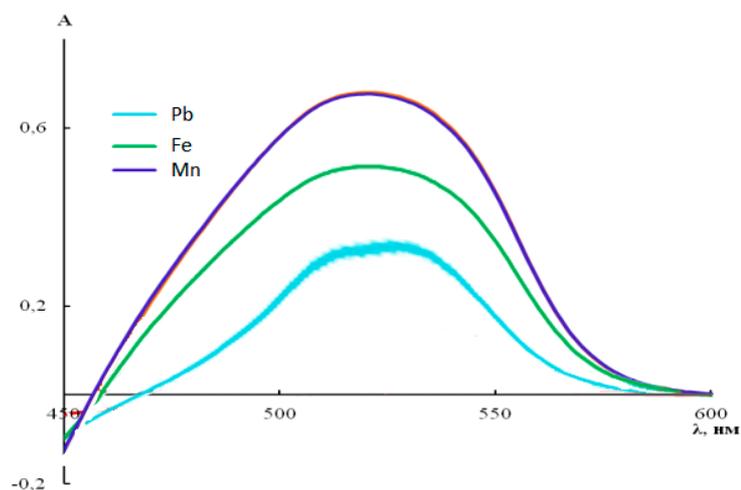


Рисунок 2 – Электронные спектры поглощения ионов ТМ (свинца, железа и марганца), $c(\text{Me}) = 20 \text{ мг/л}$, $c(\text{ПАР}) = 8 \cdot 10^{-5} \text{ М}$, ацетатно-аммиачный буферный раствор ($\text{pH} = 10$), $l = 1 \text{ см}$.

Построение градуировочных графиков (рис. 3) осуществляли при помощи серии стандартных растворов ионов Pb^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} в диапазоне концентраций от $2 \cdot 10^{-6}$ до $2 \cdot 10^{-5} \text{ М}$.

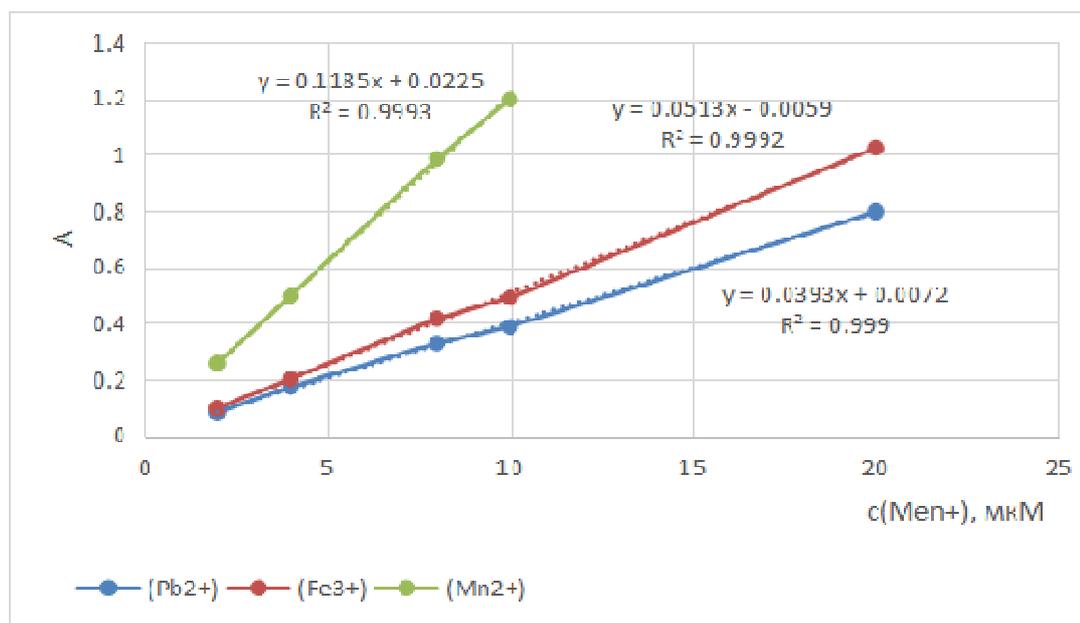


Рисунок 3 – Градуировочные графики для СФМ-определения концентраций ионов Pb^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} с реагентом ПАР.

Таким образом, получены уравнения градуировочных зависимостей для определения остаточной концентрации исследованных металлов при определении их сорбционных характеристик, таких как сорбционная емкость и степень извлечения (табл. 1).

Таблица 1 - Уравнения градуировочных зависимостей для СФМ
 Определения исследованных ионов ТМ

<i>Me(n)</i>	<i>Уравнение</i>	<i>R²</i>
Mn(II)	$y = 0,12x + 0,016$	0,9993
Fe(III)	$y = 0,052x + 0,0031$	0,9991
Pb(II)	$y = 0,041x + 0,049$	0,9989
Cu(II)	$y = 0,1868x - 0,1241$	0,9993

Предварительно изучена кинетика сорбции ионов ТМ ПАН-нановолокном. Для этого образцы НМ (0,030 г) помещали в колбы емкостью 100 мл, добавляли 25 мл анализируемых растворов металлов (20 мг/л) и перемешивали на горизонтальном шейкере. Через равные промежутки времени: 0,5; 1; 2; 4; 6; 10 и 24 ч отбирали 500 мкл раствора каждого из исследуемых металлов, переносили в пробирки «Эппендорфа» и определяли их остаточную концентрацию по вышеуказанным градуировочным графикам.

Значения сорбционной ёмкости ($R, \%$) и предельная сорбция Q (мг/г), рассчитывали по следующим формулам:

$$R, \% = \frac{C_0 - C_i}{C_0} * 100 \qquad Q = \frac{C_0 - C_i}{m} * V$$

где: C_0 – исходная концентрация ионов металла (мг/л); C_i – конечная концентрация ионов металла, найденная по градуировочному графику (мг/л); V – объём раствора (л); m – масса сорбента (г); R – степень извлечения (%); Q , мг/г - предельные значения сорбции.

На рис. 4 приведены зависимости величин $R, \%$ от времени сорбции на примере ионов свинца и меди. Как видно из данного рисунка равновесные значения сорбции достигают через продолжительный период времени (8-10 часов), поэтому дальнейшие эксперименты осуществляли в неравновесных условиях, спустя 1 ч. после контакта НМ с анализируемыми растворами.

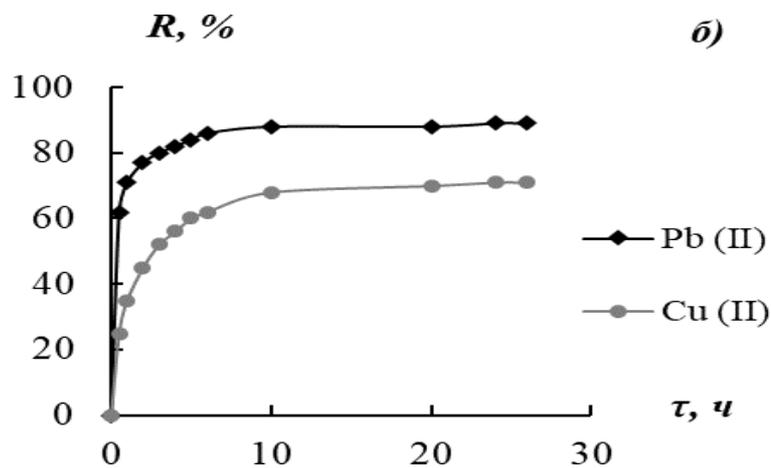


Рисунок 4 - Кинетические зависимости $R, \%$ от времени на примере сорбции ионов свинца и меди.

Значения степеней извлечения для всех исследованных ионов металлов и величины сорбционных емкостей ионов меди и свинца представлены в табл. 2. и табл. 3 соответственно.

Таблица 2 –Значения степеней извлечения исследованных ионов ТМ, %

$c, \text{мг/л}$	$R, \%$			
	<i>Pb</i>	<i>Cu</i>	<i>Mn</i>	<i>Fe</i>
0,1	95	95	91	97
1	94	93	89	95
5	93	91	88	94
10	91	90	80	93

Таблица 3 - Средние значения ($n = 3, P = 0,95$) сорбционных ёмкостей (Q) ПАН-нановолокон по отношению к ионам меди и свинца

$c_{\text{исх.}}, \text{МГ/Л}$	$Q, \text{МГ/Г}$			
	<i>Cu (II)</i>	$\Delta, \text{х}$	<i>Pb (II)</i>	$\Delta, \text{х}$
10	13,4	$\pm 0,3$	18,5	$\pm 0,1$
40	26,9	$\pm 0,4$	46,6	$\pm 0,2$
100	67,6	$\pm 0,4$	79,3	$\pm 0,2$
180	119	$\pm 0,9$	118	$\pm 0,3$
300	122	$\pm 1,3$	153	$\pm 0,2$

Результатом исследования сорбционной способности ПАН-нановолокон к исследуемым ионам ТМ явились построенные изотермы сорбции (рис. 5).

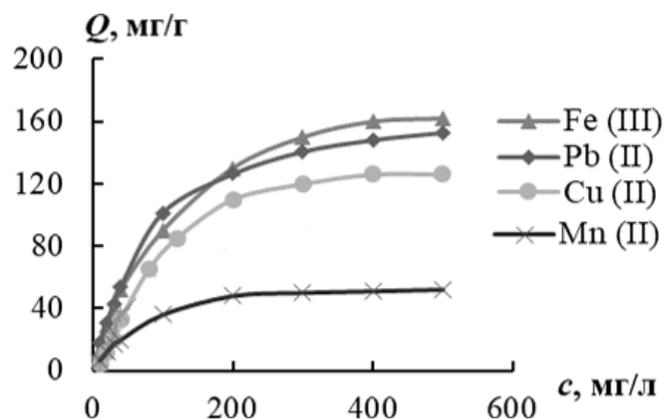


Рисунок 5 - Кинетические зависимости R , % от времени на примере сорбции ионов свинца и меди.

Как видно из рис. 5, величины предельной сорбции для ТМ составили для Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} 122, 153, 45 и 159 мг/г соответственно.

Изучение десорбции ионов Pb^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} с нановолокон растворами HNO_3 различной концентрации

Для последующего ААС определения ионов ТМ необходимо было исследовать их десорбцию, которую оценивали в статических условиях в растворах азотной кислоты различной концентрации от 0,1 М до 1М. Природа кислоты и ее концентрационный интервал обусловлены рекомендуемыми методиками ААС-определения большинства ионов ТМ, включенных в ГОСТы.

На рис. 6 схематично показан процесс изучения десорбции ионов металлов с матрицы НМ.

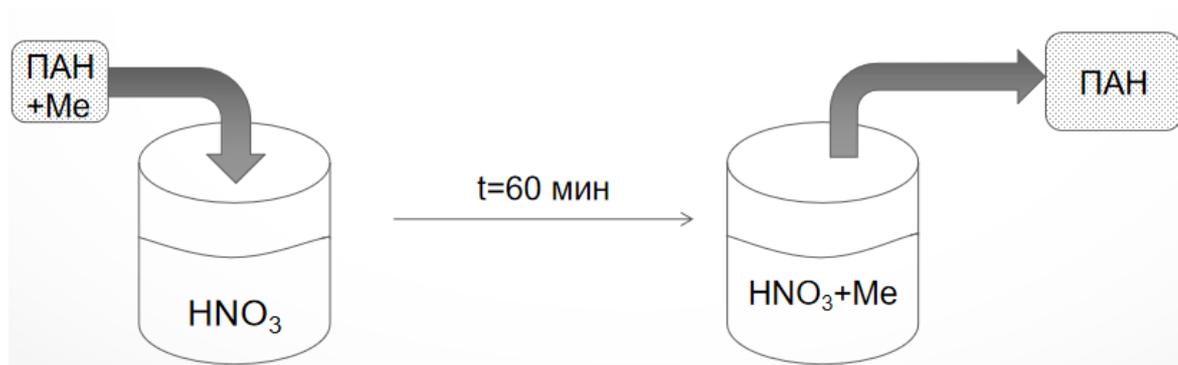


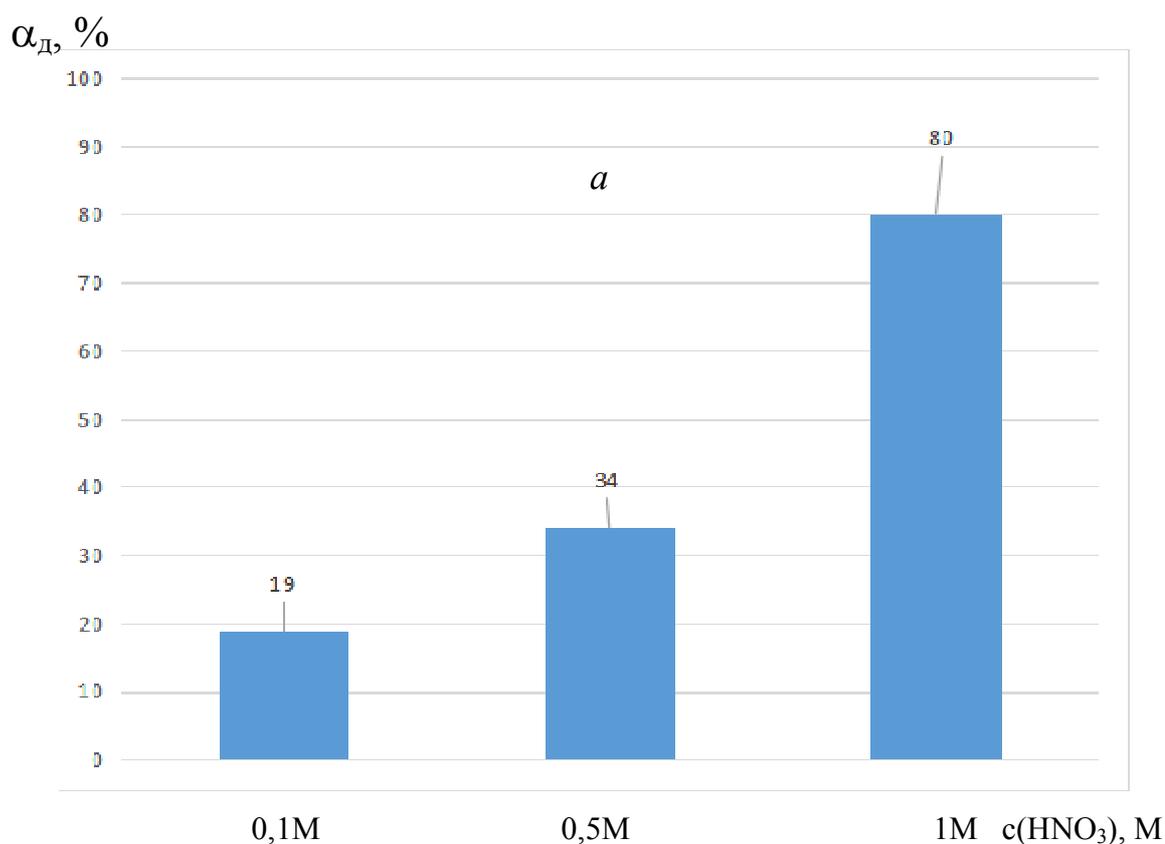
Рисунок 6 – Схематичное изображение десорбции ионов ТМ с ПАИ-нановолокон в растворе HNO_3 различной концентрации.

Эффективность десорбции оценивали по нижеприведенной формуле, которая практически не зависела от природы десорбируемого металла и продемонстрирована на примере ионов свинца (рис. 7) для растворов азотной кислоты различной концентрации.

$$\alpha_d = \frac{C_d}{C_{\text{сорб}}} \cdot 100\%$$

где: C_d и $C_{\text{сорб}}$ – концентрации десорбированного и сорбированного нановолокном металла, мг/л соответственно.

Установлено, что для количественной десорбции металлов необходимо выдерживать соответствующие нановолокна, содержащими ионы ТМ в течение 30 минут в 1М растворе HNO_3 .



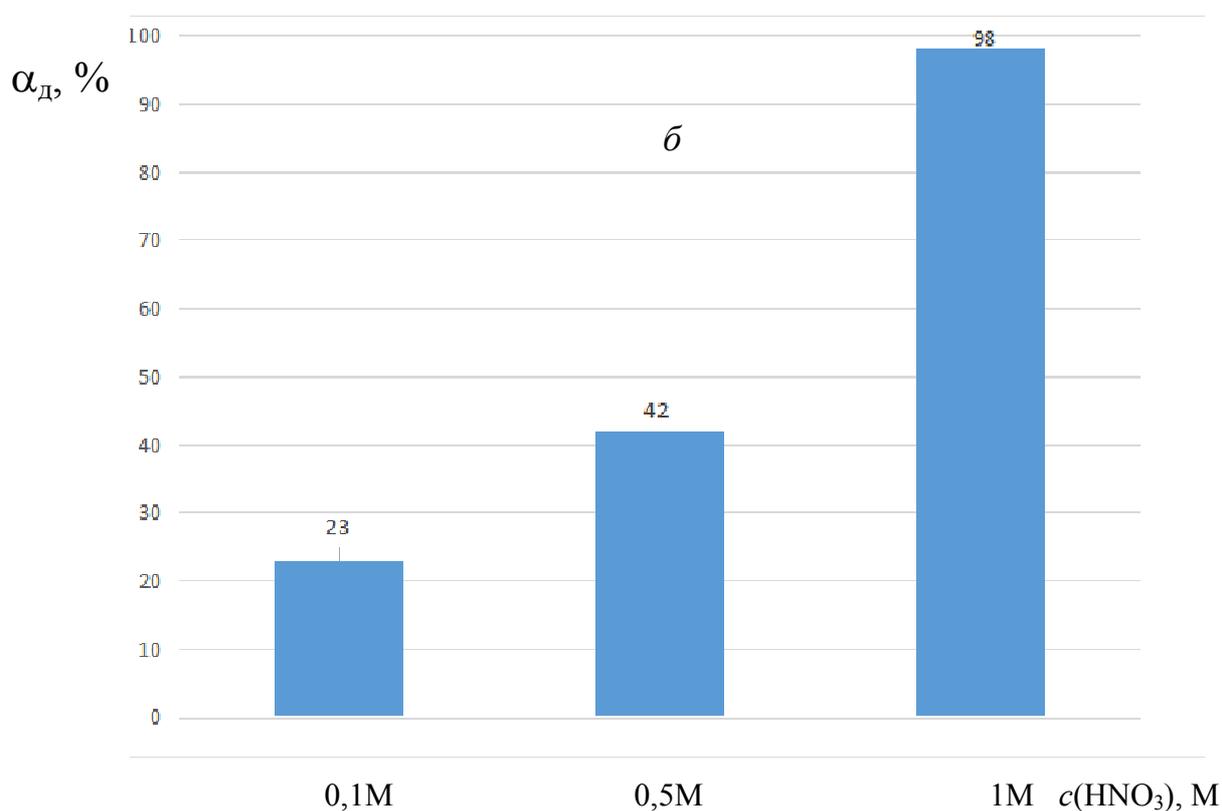


Рисунок 7 - Значения степеней десорбции ТМ с ПАН-нановолокна на примере ионов свинца через 5 минут (*a*) и 30 минут (*б*) в (0,1 – 1) М растворе HNO₃.

Атомно-абсорбционное определение Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ в водных средах после предварительного их концентрирования

Для атомно-абсорбционного определения ионов Pb²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺, Mn²⁺ в водных средах, после предварительного их концентрирования и последующего десорбирования 1М раствором HNO₃. определяли концентрации соответствующих ионов в модельных растворах и реальных объектах на ААС-спектрометре с электротермической атомизацией (Shimadzu AA7000). В соответствии с методиками, представленными в разделе 2.2 настоящей работы, предварительно готовили градуировочные растворы свинца, железа, меди и марганца из ГСО последовательным их разбавлением. Пример полученных зависимостей оптических плотностей растворов ТМ от их микроконцентраций приведен на рисунке 8.

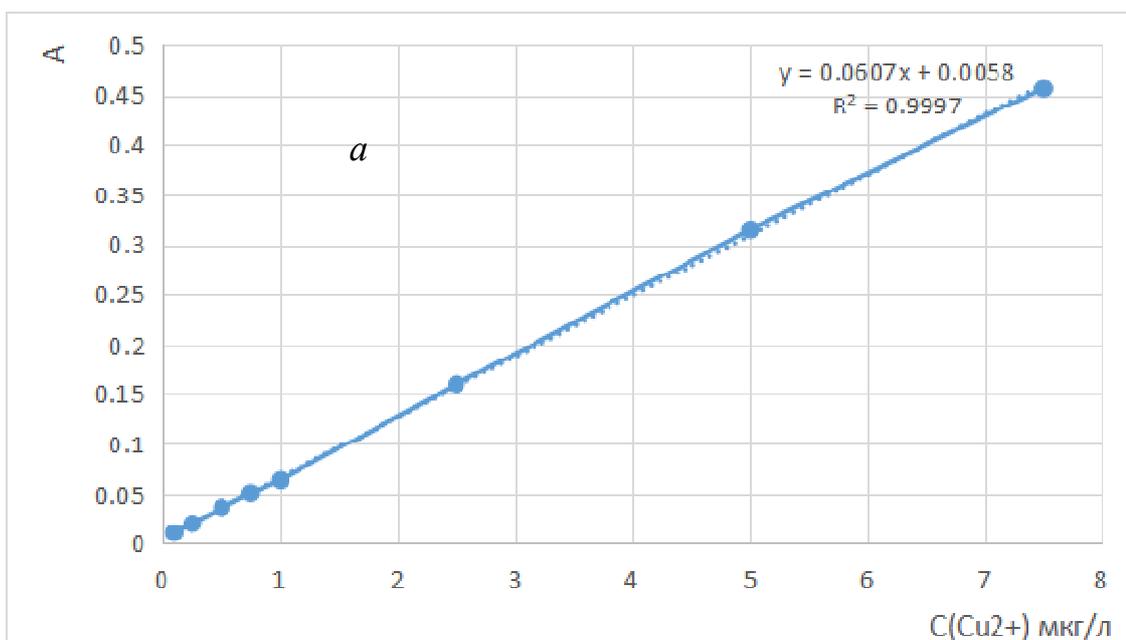


Рисунок 8 – Градуировочный график для ААС-определения ионов Cu^{2+} в стандартных водных растворах (1 М).

Результаты ААС определения ионов металлов в модельных растворах

В таблице 4 представлены результаты определения исследованных ионов ТМ после их предварительной сорбции ПАН-нановолокном и последующей десорбцией 1М раствором азотной кислоты в модельных растворах. Как видно из данных табл. 4, определение остаточных концентраций методом ААС удается со степенью извлечения в интервале 95 – 99,3%. При этом пределы обнаружения ионов металлов на 1 - 2 порядка ниже соответствующих величин ПДК для исследованных ионов ТМ.

Таблица 4 – Значения остаточных концентраций, величин R , а также PrO исследованных ионов ТМ ($n = 3$, $P = 0,95$)

№ п/п	Металл	$\underline{c}_{\text{исх}}$, мкг/л	$\underline{c}_{\text{ост}}$, мкг/л	R , %	PrO , нг/л
1	Pb^{2+}	20,0	$0,099 \pm 0,0063$	99,3	65
		100	$2,08 \pm 0,04$	97,89	
		200	$6,27 \pm 0,07$	96,72	
2	Cu^{2+}	20,0	$0,138 \pm 0,01$	99,1	53
		100	$1,80 \pm 0,05$	97,95	
		100	$3,75 \pm 0,05$	96,1	
		200	$8,51 \pm 0,1$	95,3	

Оценка содержания металлов в некоторых реальных объектах

В таблице 5 приведены результаты определения исследованных ионов ТМ после их предварительной сорбции ПАН-нановолокном и последующей десорбцией 1М раствором азотной кислоты в реальных объектах, так как природная вода (река Волга, г. Саратов) и питьевая вода «Меркурий».

Таблица 5 – Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения исследованных ионов ТМ в реальных объектах ($n = 3$, $P = 0,95$)

Объект	Me ⁿ⁺	Найдено без добавки, мкг/л	Добавка ГСО, (x ₁), мкг/л	Найдено с добавкой (x ₂), мкг/л	c _{Me} = (x ₂ - x ₁), мкг/л	S _r
Волжская вода	Cu ²⁺	1,0 ± 0,01	5,0	6,0 ± 0,04	1,0	0,009
	Pb ²⁺	1,9 ± 0,06	5,0	7,1 ± 0,09	2,1	0,005
	Mn ²⁺	0,09 ± 0,01	2,0	2,1 ± 0,05	0,1	0,005
	Fe ³⁺	60	-	-	-	-
Питьевая вода «Меркурий»	Cu ²⁺	8,7 ± 0,1	5,0	14,2 ± 0,1	9,2	0,009
	Pb ²⁺	1,0 ± 0,02	5,0	6,1 ± 0,06	1,1	0,005
	Mn ²⁺	2,0 ± 0,03	2,0	3,9 ± 0,09	1,9	0,007
	Fe ³⁺	20				

Как видно из данных табл. 5, относительная погрешность определения ионов ТМ не превышает 10%, а предложенные варианты методик сорбционно-атомно-абсорбционного определения исследованных ионов ТМ не содержат систематической погрешности.

Заключение

На основании результатов проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Собраны и проанализированы данные литературы глубиной в 10 лет по применению нановолоконных сорбентов для концентрирования ионов тяжелых металлов из водных сред с целью последующего их ААС-определения.

2. Фотометрически оценена сорбционная способность полученных ранее нановолокон полиакрилонитрила, модифицированного NaOH, по отношению к ионам металлов Pb^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{3+} и Cu^{2+} в интервале концентраций 10-300 мг/л.

3. Рассчитаны предельные значения сорбционных ёмкостей исследуемых металлов, которые составили для Pb^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Fe^{3+} 122, 153, 45 и 159 мг/г соответственно.

4. Методом ААС-спектрометрии определены содержания исследованных ионов металлов в модельных растворах и реальных объектах с предварительным их десорбированием с нановолокон 1М раствором азотной кислоты. Показано, что ионы ТМ можно определять на уровне долей десятых и сотых долей ПДК с погрешностью 8-10 %.