

На правах рукописи



**Есмаил Гамил Касим Мохаммед**

**Са-МОНТМОРИЛЛОНИТОВАЯ ГЛИНА И ЕЕ МОДИФИКАЦИИ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

03.02.08 – экология (химические науки)

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Краснодар 2016

Работа выполнена на кафедре аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала

- Научный руководитель:** доктор химических наук, профессор  
Рамазанов Арсен Шамсудинович
- Официальные оппоненты:** Тихомирова Татьяна Ивановна, доктор химических наук, доцент, ведущий научный сотрудник кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»  
Коншин Валерий Викторович, кандидат химических наук, доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет»
- Ведущая организация:** ФГБОУ ВО «Астраханский государственный университет»

Защита состоится «12» мая 2016 года в ауд. 3030Л в 14-00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.101.16 при ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» по адресу: 350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149.

С диссертацией и авторефератом можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» и в сети Интернет на сайтах ВАК Министерства образования и науки РФ <http://vak.ed.gov.ru> и ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет» <http://www.kubsu.ru>.

Автореферат разослан «\_\_» марта 2016 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Киселева Наталия  
Владимировна

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

**Актуальность работы.** Очистка природных и сточных вод от тяжелых металлов (ТМ) и контроль над их содержанием в водных объектах является важной экологической и аналитической задачей. В приоритетную группу входят кадмий, свинец, медь, цинк, хром, другие токсичные ТМ, наиболее опасные для здоровья человека и животных. Ежегодно в Российской Федерации в водные объекты сбрасываются с обрабатывающих производств без очистки в среднем около 500 млн. м<sup>3</sup> загрязненных сточных вод (СВ).

Наиболее перспективным и эффективным методом химической очистки природных и сточных вод является сорбция, преимущества которой – хорошая управляемость процессом, относительная простота конструкции установки, надежность и высокая степень очистки.

В настоящее время для очистки вод от ТМ все большее применение находят глинистые породы, которые характеризуются значительной емкостью, химической стойкостью, избирательностью, ионообменными свойствами, низкой стоимостью и доступностью. Сорбционная активность бентонитовых глин определяется, в первую очередь, наличием в их составе порообразующего минерала – монтмориллонита. В зависимости от химического состава выделяют большое количество разновидностей монтмориллонита: Na-монтмориллонит, Са-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит, ферримонтмориллонит (Fe), Ni-монтмориллонит и т.д. Большой ионообменной активностью обладают глины содержащие Na-монтмориллонит. Особенностью глин на основе Са-монтмориллонита является их слабое разбухание, что позволяет их использовать в качестве фильтрующего материала при очистке вод от ТМ. В Республике Дагестан известно свыше 30 проявлений и месторождений бентонитовых глин, однако работ, посвященных изучению их физико-химических и сорбционных характеристик, в научной литературе практически отсутствуют.

Настоящая работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет» на 2012-2016 годы (проект 10 С «Разработка химических технологий и методик для решения комплексных проблем по охране и рациональному использованию сырьевых ресурсов Республики Дагестан») на базе НОЦ «Химия и химическая технология», Инновационно-технологического центра и ЦКП "Аналитическая спектроскопия".

**Целью работы** является исследование физико-химических свойств и оценка возможности применения природной Са-монтмориллонитовой глины (месторождение в Левашинском районе Республики Дагестан) и ее модифицированных форм для разработки на их основе способа очистки вод и методик определения ТМ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение структуры и физико-химических характеристик природной Са-монтмориллонитовой глины;
- исследование сорбционных свойств Са-монтмориллонитовой глины;
- разработка способа получения сорбента на основе Са-монтмориллонитовой глины для очистки вод от ТМ;
- изучение возможности модифицирования Са-монтмориллонитовой глины аналитическими реагентами для концентрирования и определения ТМ в водах;
- разработка методик сорбционно-спектроскопического определения ТМ в водах с применением модифицированных форм Са-монтмориллонитовой глины;
- практическая апробация способа очистки сточных вод от ТМ и методик определения ТМ в водных объектах с использованием Са-монтмориллонитовой глины.

**Научная новизна.** Изучен состав и некоторые физико-химические свойства природной Са-монтмориллонитовой глины, получены данные по ее структурным характеристикам, фазовому и химическому составу.

Установлены закономерности сорбции ТМ из водных растворов природной Са-монтмориллонитовой глиной и ее модифицированными формами.

Разработаны методики сорбционно-спектроскопического определения ТМ в водах с применением Са-монтмориллонитовой глины и ее модифицированных форм.

**Практическая значимость.** Получены эффективные сорбенты на основе природной Са-монтмориллонитовой глины для очистки вод, концентрирования и определения ТМ в водных объектах.

**На защиту выносятся следующие результаты:**

- исследования текстуры, фазового и химического состава Са-монтмориллонитовой глины с Левашинского района Республики Дагестан;
- оптимизации условий сорбции и технологической схемы очистки сточных вод от ТМ с использованием монтмориллонитовой глины;
- оптимизации условий модифицирования природной глины аналитическими реагентами для концентрирования и определения ТМ в водах;
- исследования спектроскопических характеристик родамина Б иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине и ее окрашенных комплексов с ТМ;
- исследований по разработке методик сорбционно-спектроскопического определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах с использованием Са-монтмориллонитовой глины.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты работы доложены на VII Международной научно-практической конференции для молодых ученых «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2013); VII Всероссийском смотре-конкурсе научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов и VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов в российских вузов» (г. Томск, 2014); IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014); IV Всероссийской научной школе с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014); Международной научно-практической интернет-конференции «Современные актуальные проблемы естественных наук» (ТОМ 1, Актобе, Казахстан, 2014 г.); IX международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2015 г.); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015).

**Публикации.** По материалам диссертации опубликованы 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в Перечень ВАК РФ; получен патент РФ.

**Личный вклад автора** состоял в выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов и написании статей, подготовке докладов, выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунков, 19 таблиц и список литературы 138 наименований.

Во *введении* обоснована актуальность выбранной темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, охарактеризована научная новизна и практическая значимость диссертационной работы.

В *литературном обзоре* анализируются известные способы концентрирования и разделения ТМ из природных вод и технологических растворов. Особое внимание уделено применению для этих целей природных и модифицированных минеральных сорбентов. Рассмотрены возможности комбинированных методик сорбционно-атомно-абсорбционного и твердофазно-спектоскопического определения ТМ в водах.

Во *второй главе* описаны объекты исследования, методики и средства измерений, описаны условия и методики эксперимента.

В *третьей главе* представлены результаты исследований и их обсуждение.

**Объекты исследований:** природная монтмориллонитовая глина с Левашинского района Республики Дагестан и ее модифицированные образцы; питьевая (г. Махачкала) и сточная вода гальванического производства (ОАО «Завод «Дагдизель», г. Каспийск, Республика Дагестан).

**Методы исследований.** Удельную поверхность и пористость сорбционных материалов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе «СОР-БИ-MS» (ЗАО «МЕТА», г. Новосибирск) методом БЭТ; химический состав поверхности сорбентов определяли сканирующим электронным микроскопом LEO 1450 (Германия) с энерго-дисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводником Si – (Li) детектором EDX INCA Energy фирмы Oxford Instruments; фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре Empyrean Series 2 фирмы Panalytical (Голландия); термические исследования проводили на термоанализаторе NETZSCH STA 409 PC/PG (Германия).

Сорбционные исследования проводили с использованием термостатирующей системы и *pH*-метра серии "ЭКСПЕРТ-001. Концентрацию элементов в растворе определяли атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС) на приборе *contraAA 700 (analytikjena*, Германия) с использованием соответствующих Государственных стандартных образцов. Спектры диффузного отраженных комплексов ТМ ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) с родамином Б, иммобилизованным на глине, снимали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

### *Исследование текстуры, фазового и химического состава природной глины и сорбентов на ее основе*

Физико-химические свойства сорбента, в первую очередь, определяются его текстурой и химией поверхности. Удельная поверхность и пористость глинистого минерала (фракция диаметром 0.16–0.25 мкм), промытого дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы (при этом также удалялись растворимые в воде примеси) и высушенного в течение 3 ч при температуре 373–378 К определяли методом БЭТ (табл.1). Как видно, образец природной глины характеризуется относительно небольшой по азоту удельной поверхностью и на его поверхности обнаружены только мезопоры.

Таблица 1 - Текстура глинистого материала с Левашинского района Республики Дагестан

$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$\Sigma V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{г}$ $R \leq 1,5 \text{ нм}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{г}$ $R 1,5-50 \text{ нм}$	$V_{\text{ма}}, \text{ см}^3/\text{г}$ $R > 50 \text{ нм}$
16.9	0.044	-	0.044	-

Минералогический состав природного образца глины устанавливали методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме (рис. 1) обнаружены несколько фаз, относящиеся к Са-монтмориллониту, карбонату кальция и кварцу.

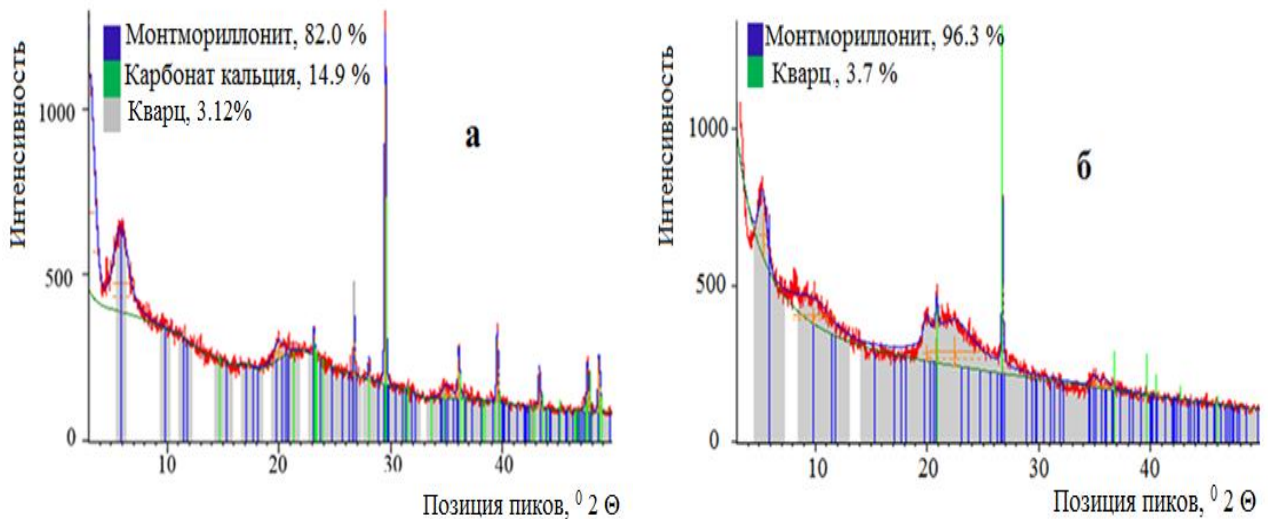


Рисунок 1 - Дифрактограммы образцов глины после промывки водой (а) и раствором 1 М соляной кислоты (б)

Данные дифрактометрических исследований были подтверждены результатами элементного (табл. 2) и термического анализа (рис. 2).

Таблица 2 - Химический состав исходной глины, %

$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{CaO}$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{O}$	п.п.п.	$\Sigma$
61.15	11.10	2.16	0.27	2.35	7.35	1.00	0.85	13.77	100

При «мягкой» обработке глины 1 М соляной кислотой при комнатной температуре в течение 60 минут происходит растворение карбоната кальция с увеличением фазы Са-монтмориллонита до 96.3% (рис. 1.б). Данный процесс приводит также к увеличению удельной поверхности и пористости глинистого минерала примерно на 38% и смещению рН точки нулевого заряда поверхности природной глины с 9.13 до 5.38.

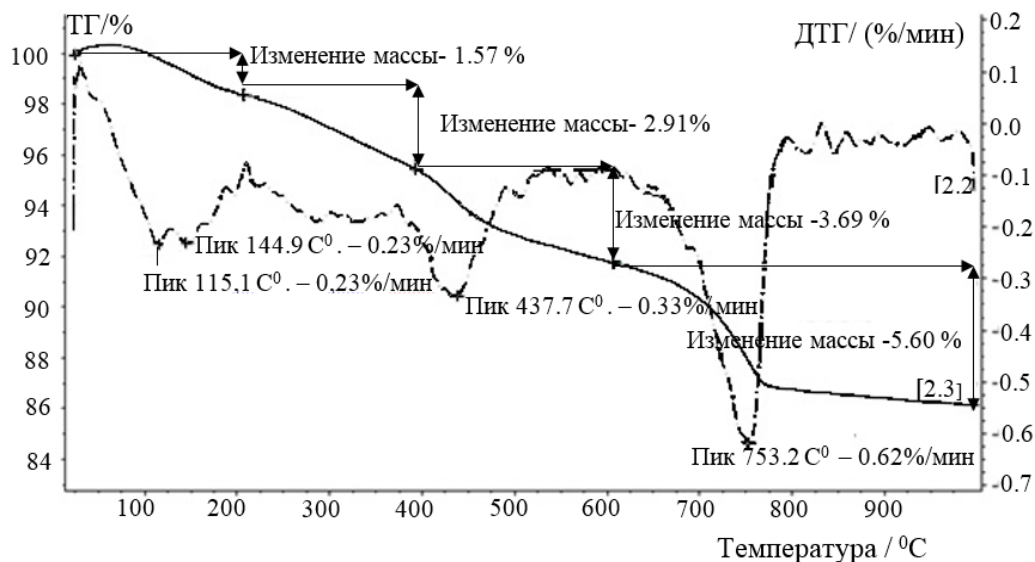


Рисунок 2 - Термограмма образца глины промытой водой

Учитывая, что Са-монтмориллонитовая глина может активно сорбировать и катионы и анионы, определили статические емкости сорбентов по ионам  $H^+$  и  $OH^-$  (табл. 3).

Таблица 3 - Значения статической емкости сорбентов по  $H^+$  и  $OH^-$

Образец	Глина, промытая водой	Глина, промытая 1 М соляной кислотой
$SEC_{H^+}$ , ммоль/г	0.34	0.59
$SEC_{OH^-}$ , ммоль/г	0.21	0.30

Как видно, обработка глины 1М соляной кислотой приводит к увеличению емкости сорбента по  $H^+$  и  $OH^-$  в 1.7 и 1.5 раза соответственно.

Сорбционную емкость исследуемого образца глины изучали после ее модифицирования родамином Б с целью повышения эффективности сорбента для очистки вод, концентрирования и определения ТМ. Выбор родамина Б обусловлен тем, что данный краситель хорошо сорбируется на глинах и образует с ТМ окрашенные комплексы. Для модифицирования глины ее (фракция с диаметром 0.1–0.16 мм) предварительно промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, затем, без предварительной сушки, обрабатывали 0.04 М раствором родамина Б при соотношении твердой фазы к жидкой 1:5 при 293–295 К в течение 60 мин ( $pH = 1-2$ ). Модифицированный материал с сорбированным родамином Б отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 3 ч при температуре 373–378 К. Установлено, что иммобилизованный родамином Б материал химически стабилен, реагент не смывается с глины при обработке 1–2 М растворами кислот и щелочей.



### Сорбция тяжелых металлов из водных растворов на Са-монтмориллонитовой глине

Изучение влияния pH на величину сорбции ТМ из водных растворов на промытой водой глине показало (рис.3), что оптимальной кислотностью среды для сорбции  $Pb^{2+}$  является интервал pH = (3.5–6.0),  $Cd^{2+}$  - (5.0–8.0),  $Zn^{2+}$  - (5.0–8.0),  $Cu^{2+}$  - (4.0–6.0). С учетом данных рис.3 при групповом концентрировании ТМ данным сорбентом можно рекомендовать интервал pH  $5.5 \pm 0.5$ .

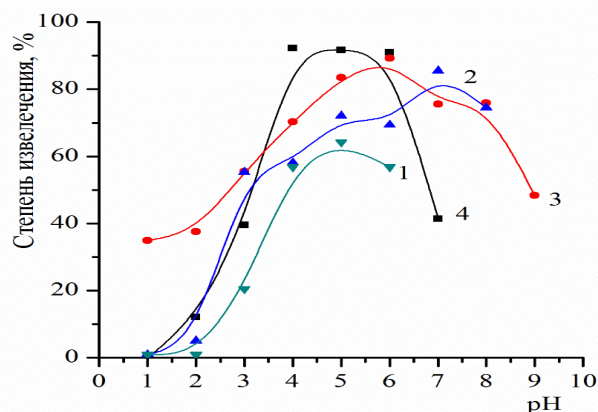


Рисунок 3 - Зависимость степени сорбции  $Cu^{2+}$  (1),  $Zn^{2+}$  (2),  $Cd^{2+}$  (3) и  $Pb^{2+}$  (4) на промытой водой глине от pH ( $C_{Cu^{2+}, Zn^{2+}} = 10$  мг/дм<sup>3</sup>;  $C_{Cd^{2+}, Pb^{2+}} = 2$  мг/дм<sup>3</sup>;  $V = 250$  см<sup>3</sup>;  $m = 0.1$  г;  $\tau = 30$  мин;  $t = 293 \pm 2$  К)

Установлено, что, при pH  $5.5 \pm 0.5$ , сорбция ТМ достигает постоянных значений за 40–60 мин. в интервале температур 288–313 К.

По кинетическим кривым сорбции  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  на природной глине определены коэффициенты внешней и внутренней диффузий, константы скорости, коэффициенты  $Bi$  (табл. 4). Установлено, что кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка (табл. 5).

Таблица 4 - Диффузионные параметры сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине

Ион	$t$ , К	$D_{вн}$ , см <sup>2</sup> /сек	$k_d$ , ммоль·г <sup>-1</sup> ·сек <sup>-0,5</sup>	$D_i$ , см <sup>2</sup> /сек	$Bi$
$Pb^{2+}$	288	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	5.00
	293	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	3.00
	313	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$9.30 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	3.10
$Cd^{2+}$	288	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.13
	293	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$6.70 \cdot 10^{-3}$	$7.24 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$8.94 \cdot 10^{-8}$	3.21
	313	$5.85 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	2.35
$Zn^{2+}$	288	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$6.30 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.37
	293	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$7.40 \cdot 10^{-3}$	$7.66 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$8.90 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	4.35
	313	$2.58 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$9.37 \cdot 10^{-8}$	4.74
$Cu^{2+}$	288	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$6.39 \cdot 10^{-8}$	3.36

	293	$1.41 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$8.09 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	6.02
	313	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$9.20 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	4.38

Таблица 5 - Кинетические параметры сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине

Ион	$t, K$	$a_{\infty}$ , эксп.	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
			$k_1$	$a_{\infty}$	$R^2$	$k_2$	$a_{\infty}$	$R^2$
$Pb^{2+}$	288	0.228	0.0721	0.27	0.994	0.001	0.28	0.991
	293	0.237	0.1040	0.27	0.994	0.003	0.26	0.994
	303	0.247	0.1214	0.23	0.964	0.005	0.26	0.998
	313	0.258	0.2861	0.35	0.987	0.016	0.26	0.999
$Cd^{2+}$	288	0.285	0.0780	0.31	0.965	0.003	0.34	0.988
	293	0.289	0.1039	0.35	0.980	0.004	0.32	0.993
	303	0.300	0.1029	0.27	0.969	0.007	0.32	0.998
	313	0.309	0.1032	0.19	0.909	0.017	0.32	0.999
$Zn^{2+}$	288	0.294	0.0826	0.25	0.957	0.005	0.32	0.997
	293	0.312	0.0623	0.18	0.846	0.008	0.33	0.999
	303	0.328	0.0431	0.14	0.771	0.014	0.33	0.999
	313	0.332	0.0623	0.10	0.712	0.024	0.34	0.999
$Cu^{2+}$	288	0.293	0.0826	0.26	0.916	0.004	0.34	0.984
	293	0.298	0.0914	0.26	0.966	0.006	0.32	0.997
	303	0.311	0.0847	0.27	0.952	0.006	0.34	0.989
	313	0.323	0.1401	0.33	0.988	0.011	0.34	0.996

Из изотерм сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине, которые описываются уравнением Ленгмюра, рассчитаны термодинамические функции ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  и  $\Delta G$ ) (табл. 6).

Таблица 6 - Термодинамические функции сорбции ТМ ( $C = 100$  мг/дм<sup>3</sup>) на Са-монтмориллонитовой глине

Ион	$\Delta H$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	$\Delta S$ , кДж·К <sup>-1</sup> ·моль <sup>-1</sup>	$\Delta G$ , кДж·моль <sup>-1</sup>			
			288 К	293 К	303 К	313 К
$Pb^{2+}$	8.436	0.086	-16.2	-16.6	-17.5	-18.4
$Cd^{2+}$	3.816	0.064	-14.7	-15.0	-15.7	-16.3
$Zn^{2+}$	4.010	0.059	-13.1	-13.4	-14.0	-14.6
$Cu^{2+}$	4.150	0.059	-13.0	-13.3	-13.8	-14.4

Положительные значения  $\Delta H$  и отрицательные  $\Delta G$ , уменьшающиеся с ростом температуры, свидетельствуют о том, что процесс сорбции ТМ на природной глине носит эндотермический характер и более предпочтителен при повышенных температурах.

Сорбция ТМ на монтмориллонитах может протекать по механизмам ионного обмена, с образованием хелатных комплексов с поверхностными гидроксильными группами минерала, а также с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита. В случае исследуемой Са-монтмориллонитовой глины, сорбция протекает по ионообменному механизму с замещением в основном катионов кальция, натрия и магния на ионы ТМ. В качестве примера в табл. 7 приведены результаты определения содержания обменных катионов в  $Pb^{2+}$ -содержащем растворе до и после сорбции на Са-монтмориллонитовой глине.

Таблица 7 - Содержание обменных катионов\* в растворе до и после сорбции  $Pb^{2+}$  на Са-монтмориллонитовой глине ( $V = 50 \text{ см}^3$ ,  $m = 0.4 \text{ г}$ ,  $\tau = 30 \text{ мин.}$ ,  $pH = 5.5 \pm 0.5$ ,  $t = 293 \text{ К}$ , фон  $0.01 \text{ М}$  раствор  $CH_3COONH_4$ )

Ион	$C_{исх}, \text{ мг/дм}^3$	$C_{кон}, \text{ мг/дм}^3$	$\Delta C, \text{ мг/дм}^3$	$\Delta C, \text{ ммоль-экв./дм}^3$
$Pb^{2+}$	41.44	0.43	41.01	0.40
$Na^+$	0.00	3.78	3.78	0.16
$K^+$	0.00	0.40	0.40	0.01
$Mg^{2+}$	0.00	0.63	0.63	0.05
$Ca^{2+}$	0.00	3.84	3.84	0.19

$$* \sum \Delta C (Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, K^+) = 0.41 \text{ ммоль-экв./дм}^3$$

**Сорбционно-атомно-абсорбционное определение  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в воде с использованием Са-монтмориллонитовой глины**

Изучалась возможность применения природной глины для концентрирования и определения ТМ. Для этого к  $1 \text{ дм}^3$  анализируемой воды добавляли  $6 \text{ см}^3$  разведенной водой  $H_2SO_4$  (1:1) и  $1.0 \text{ г}$  пероксодисульфата аммония для разрушения комплексов меди, цинка, свинца и кадмия с органическими примесями, содержащимися в природной воде. Пробу кипятили 10–15 мин и отстаивали в течение 1 ч. К пробе добавляли  $1.0 \text{ г}$  сорбента и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при температуре  $293 \pm 2 \text{ К}$ . Затем сорбент переносили на бумажный фильтр, промывали дистиллированной водой. Элементы десорбировали, промывая сорбент на фильтре  $10 \text{ см}^3$   $1 \text{ М}$   $HCl$ . Содержание  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в элюате определяли ААС.

Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные растворы ТМ, приготовленные на  $1 \text{ М}$  растворе  $HCl$ . Правильность полученных результатов проверяли методом «введено-найдено» с использованием всех вышеописанных процедур. Объектом анализа являлись пробы питьевой воды г. Махачкала (таб. 8).

Таблица 8 - Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ТМ в питьевой воде (г. Махачкала,  $n = 5$ ,  $t = 95 \%$ ,  $F_{таб} = 6.4$ ;  $t_{таб} = 2.31$ )

Ион	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	ААС ПА		ААС ЭТА		$F_{экс}$	$t_{экс}$
		Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$s_r$		
$Pb^{2+}$	0.0	$4.6 \pm 0.5$	0.04	$4.7 \pm 0.2$	0.03	1.7	0.96
	10.0	$14 \pm 1$	0.02	$15 \pm 1$	0.02	1.0	0.10
	25.0	$29 \pm 2$	0.01	$30 \pm 1$	0.02	4.3	0.82
$Cd^{2+}$	0.0	$0.09 \pm 0.02$	0.02	$0.10 \pm 0.02$	0.02	1.0	0.8
	10.0	$10.0 \pm 0.3$	0.02	$10.1 \pm 0.2$	0.01	3.5	0.70
	25.0	$25 \pm 1$	0.02	$25 \pm 1$	0.03	2.3	0.44
$Zn^{2+}$	0.0	$79 \pm 2$	0.01	$80 \pm 2$	0.02	4.2	1.38
	50.0	$128 \pm 4$	0.03	$132 \pm 2$	0.03	1.1	1.99
	100.0	$177 \pm 4$	0.02	$180 \pm 3$	0.01	3.9	1.63
$Cu^{2+}$	0.0	$20 \pm 2$	0.04	$19 \pm 1$	0.03	1.9	2.03
	50.0	$70 \pm 1$	0.02	$69 \pm 1$	0.04	3.9	0.50
	100.0	$120 \pm 2$	0.03	$119 \pm 2$	0.02	2.3	0.72

Относительные стандартные отклонения ( $s_r$ ) результатов анализа проб воды составили 0.01 - 0.04; предел обнаружения и предел определения ТМ в питьевой воде соответственно составили, мкг/дм<sup>3</sup>: Cu<sup>2+</sup> 2.0, 6.0; Zn<sup>2+</sup> 0.6, 1.8; Cd<sup>2+</sup> 0.1, 0.3; Pb<sup>2+</sup> 0.7, 2.1. Сравнение величин относительных стандартных отклонений ( $s_r$ ) результатов определения ТМ двумя методами атомно-абсорбционной спектрометрии (табл. 9), табличных и экспериментальных коэффициентов Фишера ( $F$ ) и Стьюдента ( $t$ ) ( $F_{эксн} < F_{табл}$ ;  $t_{эксн} < t_{табл}$ ), свидетельствует об удовлетворительной сходимости результатов измерений.

Полученные результаты свидетельствуют, что Са-монтмориллонитовая глина с Левашинского района Республики Дагестан и ее модифицированные формы могут быть использованы как эффективные и дешевые сорбционные материалы для индивидуального и группового концентрирования Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> при анализе и очистке водных растворов от данных ТМ.

#### ***Очистка сточной воды гальванического производства от тяжелых металлов***

Для очистки СВ гальванического производства от ТМ применяют разнообразные методы - от химической очистки до ионообменных методов. Однако существующие технологии очистки хромсодержащих СВ от ТМ не обеспечивают должного уровня их очистки. Нами изучена возможность применения монтмориллонитовой глины для очистки такого типа вод. Сорбционную активность глины, обработанной 1 М раствором HCl, относительно Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, изучали на водных растворах моделирующих СВ гальванического производства, которые готовили растворением соответствующих нитратов в дистиллированной воде.

Изучение влияния pH и времени на степень сорбции ТМ из водных растворов глиной, обработанной 1М раствором HCl, показало, что для группового концентрирования исследуемых металлов данным сорбентом оптимален диапазон pH от 4 до 8.5, а величина сорбции металлов максимальна уже при 30 мин.

Статическую сорбционную емкость глины, обработанной 1М раствором HCl, по ТМ устанавливали по изотермам сорбции (рис.4). Емкость сорбента по Fe<sup>3+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup> и Cd<sup>2+</sup> составляет примерно 0.8 ммоль/г, а по Pb<sup>2+</sup> 0.7 ммоль/г. Следует отметить, что сорбционная емкость обработанной кислотой глины по всем исследуемым ионам увеличилась примерно в 2.8-2.9 раза по сравнению необработанной глиной.

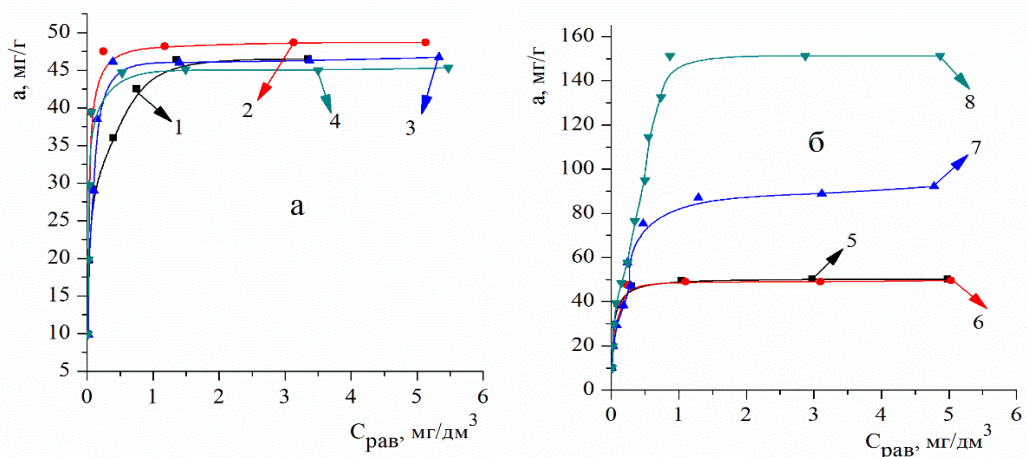


Рисунок 4 - Изотермы сорбции ТМ на глине, обработанной 1М HCl: а) Fe<sup>3+</sup> (1), Co<sup>2+</sup> (2), Ni<sup>2+</sup> (3), Cr<sup>3+</sup> (4); б) Cu<sup>2+</sup> (5), Zn<sup>2+</sup> (6), Cd<sup>2+</sup> (7), Pb<sup>2+</sup> (8) ( $V = 500 \text{ см}^3$ ;  $pH = 5.0 \pm 0.5$ ;  $m = 0.5 \text{ г}$ ;  $t = 293 \text{ К}$ ,  $\tau = 30 \text{ мин}$ )

С учетом высокой сорбционной активности полученного материала, сорбент опробован для доочистки хромсодержащих СВ ОАО «Завод Дагдизель», (г. Каспийск, Республика Дагестан). Исходное содержание исследуемых ТМ в СВ предприятия многократно превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) для вод, сброс которых разрешен в водные объекты питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного водопользования (ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00). Для предварительной очистки СВ использовали стандартный реагентный способ ее обработки: в 1000 см<sup>3</sup> исходной воды ввели 4 см<sup>3</sup> 1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 0.4 г NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub> для восстановления Cr<sup>6+</sup> до Cr<sup>3+</sup> и перемешивали в течение 45 минут. Затем добавили известковое молоко приблизительно до pH 8 (2.5 г CaO/1000 см<sup>3</sup>). После отстаивания в течение 120 минут воду отделяли от образовавшегося осадка декантацией и фильтрованием. Из табл. 10 следует, что реагентной технологией очистки хромсодержащих СВ невозможно достигнуть степень очистки воды от Cr<sup>3+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> до их содержания ниже ПДК для вод питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного назначения. Обработка 1000 см<sup>3</sup> СВ после реагентной очистки с pH 8.15 при 293 К в течение 30 минут 0.5 г сорбента позволило обеспечить доочистку воды по всем ТМ с учетом требований ПДК (табл. 9).

Таблица 9 - Очистка сточной воды от ТМ реагентным методом с последующей ее доочисткой глиной обработанной 1М раствором HCl в статистическом режиме

ТМ, мг/дм <sup>3</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>
Обработка СаО	2.12 ± 0.06	0.928 ± 0.02	0.111 ± 0.005	0.051 ± 0.005	0.079 ± 0.001	0.102 ± 0.006	0.014 ± 0.007	0.100 ± 0.004
Обработка глиной,	0.007 ± 0.001	0.0134 ± 0.0002	0.0042 ± 0.0001	0.0145 ± 0.0004	0.0018 ± 0.0006	0.0019 ± 0.0006	0.0005 ± 0.0001	0.0014 ± 0.0001

В табл. 10 приведены результаты доочищенной СВ глиной, обработанной 1М раствором HCl, в динамическом режиме в зависимости от объема пропущенной воды ( $V$ , см<sup>3</sup>) через колонку со слоем глины длиной 30 см, сечением 0.78 см<sup>3</sup>, насыпной массой 0.43 г/см<sup>3</sup>, со скоростью фильтрования 0.1 см/с, т.е. 13 объемов воды через 1 объем сорбента в час.

Таблица 10 - Доочистка сточной воды от ТМ (мг/дм<sup>3</sup>) глиной обработанной 1М раствором HCl в динамическом режиме

$V$ , см <sup>3</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>
0	0.102	0.079	0.014	0.100	0.051	0.111	0.928	2.124
50	0.001	0.002	0.0002	0.0002	0.005	0.0002	0.018	0.001
100	0.001	0.002	0.0002	0.0002	0.005	0.0004	0.022	0.004
150	0.002	0.002	0.0003	0.0003	0.005	0.0005	0.025	0.005
200	0.014	0.003	0.0006	0.0007	0.006	0.0005	0.026	0.005
250	0.015	0.003	0.0006	0.0008	0.006	0.0005	0.028	0.006
300	0.018	0.003	0.0006	0.001	0.007	0.0006	0.028	0.006
350	0.024	0.004	0.0007	0.002	0.008	0.0007	0.029	0.006
400	0.038	0.005	0.0007	0.002	0.008	0.001	0.032	0.006
450	0.046	0.012	0.0008	0.005	0.012	0.004	0.037	0.007
500	0.057	0.030	0.0009	0.008	0.017	0.006	0.064	0.007
550	0.070	0.047	0.001	<b>0.017</b>	<b>0.025</b>	0.010	0.105	0.015

Из данных табл. 10 видно, что при пропускании более 500 см<sup>3</sup> СВ наблюдается проскок выше ПДК для Pb<sup>2+</sup> и Ni<sup>2+</sup>, содержание остальных ТМ в очищенной СВ многократно ниже ПДК. Регенерацию насыщенного ТМ сорбента можно осуществить 1 М раствором HCl.

На основании проведённых исследований предложена технологическая схема очистки хромсодержащих СВ от ТМ с использованием монтмориллонитовой глины, обработанной 1 М раствором HCl (рис. 5).

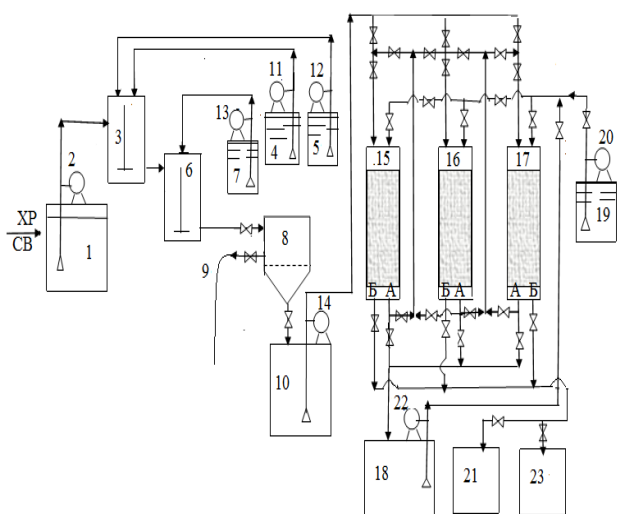


Рисунок 5 – Технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод от тяжёлых металлов: ХР/СВ – хромсодержащая сточная вода; А – выход очищенной воды; Б – выход регенерационного раствора и промывной воды; 1 – накопитель СВ; 2, 14, 22 – насосы для подачи воды; 3, 6 – реакторы; 8 – фильтр-отстойник; 4 – емкость для раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 5 – емкость для раствора NH<sub>4</sub>HSO<sub>3</sub>; 7 – емкость гашеной извести; 8 – фильтр-отстойник; 9 – слив осадка; 10 – емкость для очищенной воды; 11, 12, 13, 20 – насосы-дозаторы; 15, 16, 17 – сорбционные фильтры; 18 – емкость очищенной воды; 19 – емкость раствора HCl; 21 – емкость регенерационного раствора и 23 – емкость промывной воды.

Следует отметить, что сорбенты на основе исследуемой глины механически устойчивы, практически не разбухают при контакте с водой или раствором кислоты, и могут быть успешно использованы в качестве высокоэффективных сорбционных материалов для очистки природных и сточных вод от ТМ в статическом и динамическом режимах.

#### **Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде спектроскопией диффузного отражения**

Для разработки методики определения ТМ в водных растворах изучали сорбцию металлов на глине, модифицированной родамином Б. Сорбционная емкость модифицированной глины по  $Pb^{2+}$  составила 0.96,  $Cd^{2+}$  – 2.2,  $Zn^{2+}$  – 1.6 и  $Cu^{2+}$  – 1.5 ммоль/г. Как видно, емкость глины, модифицированной родамином Б, по сравнению с природной увеличивается в 3.7 – 7.8 раза в зависимости от природы сорбируемого ТМ.

На рис. 6 представлены спектры диффузного отражения родамина Б твердого, родамина Б, иммобилизованного на глине, и окрашенных комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, представленные в виде изменения функции Гуревича-Кубелки-Мунка ( $F$ ). Коэффициент диффузного отражения ( $R$ ) модифицированной глины близок к 0.102 при  $\lambda = 595$  нм, а функция  $F$  – к 4.0. На спектрах наблюдаются максимумы: при 585 нм для твердофазных комплексов  $Cd^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  и при 575 нм для комплексов  $Cu^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ .

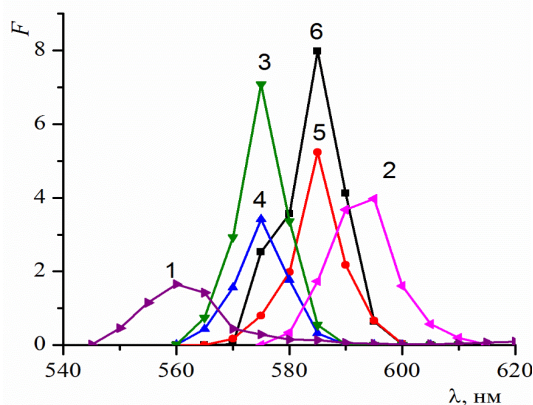


Рисунок 6 - Спектры диффузного отражения: родамина Б (1); родамина Б иммобилизованного на глине (2); комплексов ТМ с родамином Б иммобилизованным на глине:  $Cu^{2+}$  (1.27 мг/г) (3);  $Zn^{2+}$  (2.62 мг/г) (4);  $Cd^{2+}$  (3.37 мг/г) (5);  $Pb^{2+}$  (8.28 мг/г) (6)

Сравнение значений функции  $F$  (рис. 6) показало, что максимум на спектре родамина Б, иммобилизованного на глине, bathochромно сдвинут относительно чистого реагента на 35 нм, тогда как на спектрах комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, он сдвинут гипсохромно относительно модифицированного сорбента на 10 нм для  $Pb^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  и 20 нм для  $Zn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

Установлено, что цветовые различия комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, по разнооттеночности -  $\Delta E$  и другим цветометрическим характеристикам (светлоте -  $L$ , насыщенности -  $S$ ), имеют область линейности практически в том же интервале концентраций ТМ, что и функция Гуревича-Кубелки-Мунка -  $\Delta F$ . Функция  $\Delta E$  является



более чувствительной характеристикой окрашенных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б иммобилизованным на глине, чем функция  $\Delta F$  (табл. 11).

Таблица 11 - Уравнения зависимостей функции  $\Delta F$  и цветометрических характеристик комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине ( $V = 100$  мл,  $m = 0.3$  г,  $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$ ,  $t = 293 \pm 2$  К,  $\tau = 30$  мин)

	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Cd}^{2+}$	$\text{Pb}^{2+}$
$\Delta F$	$y = (5.2 \pm 0.9) x - (0.04 \pm 0.02)$ $R^2 = 0.994$	$y = (2.0 \pm 0.1) x - (0.012 \pm 0.004)$ $R^2 = 0.997$	$y = (7 \pm 1) x - (0.09 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.988$	$y = (5.9 \pm 0.3) x - (0.12 \pm 0.03)$ $R^2 = 0.997$
$\Delta E$	$y = (429 \pm 3) x + (13.46 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.999$	$y = (110 \pm 7) x + (11.2 \pm 0.1)$ $R^2 = 0.991$	$y = (389 \pm 19) x + (10 \pm 1)$ $R^2 = 0.987$	$y = (70 \pm 6) x + (9.9 \pm 0.6)$ $R^2 = 0.994$
$\Delta S$	$y = (459 \pm 10) x + (7 \pm 1)$ $R^2 = 0.998$	$y = (73 \pm 5) x + (12 \pm 1)$ $R^2 = 0.996$	$y = (158 \pm 8) x + (9 \pm 1)$ $R^2 = 0.984$	$y = (66 \pm 5) x + (5.1 \pm 0.4)$ $R^2 = 0.987$
$\Delta L$	$y = (247 \pm 8) x + (5.2 \pm 0.4)$ $R^2 = 0.998$	$y = (69 \pm 5) x + (22.3 \pm 0.2)$ $R^2 = 0.995$	$y = (152 \pm 17) x + (6 \pm 1)$ $R^2 = 0.988$	$y = (29 \pm 3) x + (6.7 \pm 0.2)$ $R^2 = 0.988$

При определении  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  методом СДО не мешают  $n \cdot 10^4$ -кратные избытки  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ,  $n \cdot 10^3$ -кратные избытки  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  (табл. 12).

Таблица 12 - Характеристики методики определения ТМ в водном растворе родамином Б иммобилизованным на глине \*

Ион	$C_{min}$ , мг/дм <sup>3</sup>	$C_{lim}$ , мг/дм <sup>3</sup>	Диапазон линейности, мг/дм <sup>3</sup>	$D$ , $n \cdot 10^4$ , см <sup>3</sup> /г	Не мешают, кратные количества
$\text{Cu}^{2+}$	0.0006	0.0018	0.0018–0.1	$1.8 \pm 0.3$	$\text{Na}^+$ 1:11000; $\text{K}^+$ 1: 35000; $\text{Mg}^{2+}$ 1: 1500; $\text{Ca}^{2+}$ 1: 1500
$\text{Zn}^{2+}$	0.0016	0.0048	0.0048–0.1	$1.1 \pm 0.2$	$\text{Na}^+$ 1:11000; $\text{K}^+$ 1: 35000; $\text{Mg}^{2+}$ 1: 1500; $\text{Ca}^{2+}$ 1: 1500
$\text{Cd}^{2+}$	0.0005	0.0015	0.0015–0.1	$3.3 \pm 0.4$	$\text{Na}^+$ 1: 25000; $\text{K}^+$ 1:70000; $\text{Mg}^{2+}$ 1:2500; $\text{Ca}^{2+}$ 1:2500
$\text{Pb}^{2+}$	0.005	0.015	0.015–0.6	$3.1 \pm 0.4$	$\text{Na}^+$ 1:45000; $\text{K}^+$ 1:10000; $\text{Mg}^{2+}$ 1:4000; $\text{Ca}^{2+}$ 1:4000

Примечание: \* — характеристики методики определения ТМ в воде представлены по  $\Delta E$ .

Избирательному определению аналитов мешают не только совместное присутствие  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , но и наличие в растворе  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  в эквивалентных количествах, которые при  $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$  также образуют окрашенные комплексы с родамином Б, иммобилизованным на глине. Для устранения мешающего влияния этих металлов при их совместном присутствии в растворы сложного состава необходимо вводить маскирующие реагенты.

С целью разработки методики СДО определения ТМ при совместном присутствии анализировали следующие модельные растворы (табл. 13): № 1 раствор, содержащий один определяемый ТМ с концентрацией 0.05 мг/л; № 2 раствор, содержащий все определяе-



мые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л без маскирования; № 3 раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/л с применением соответствующих маскирующих реагентов: при определении  $\text{Cu}^{2+}$  – унитиола;  $\text{Zn}^{2+}$  – ДЭДКNa;  $\text{Cd}^{2+}$  – винной кислоты;  $\text{Pb}^{2+}$  – глицина. Из результатов расчета функции  $\Delta E$ , представленных в табл. 13, видно, что при использовании маскирующего реагента можно селективно определить каждый металл в водном растворе в присутствии других ТМ.

Таблица 13 - Результаты определения  $\Delta E$  комплексов ТМ с родамином Б иммобилизованным на глине ( $V = 100$  мл,  $m = 0.3$  г,  $\tau = 30$  мин,  $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$ )

Ион	$\lambda, \text{нм}$	№ 1	№2	№ 3
$\text{Cu}^{2+}$	575	$34 \pm 3$	$92 \pm 8$	$35 \pm 3$
$\text{Zn}^{2+}$	575	$17 \pm 1$	$92 \pm 8$	$17 \pm 1$
$\text{Cd}^{2+}$	585	$26 \pm 3$	$88 \pm 8$	$27 \pm 3$
$\text{Pb}^{2+}$	585	$13.5 \pm 0.4$	$88 \pm 8$	$13.9 \pm 0.4$

**Определение  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в воде с использованием родамина Б, иммобилизованного на монтмориллонитовую глину**

Глина, модифицированная родамином Б, опробована для концентрирования и определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в воде методом «введено-найдено». В пробы водопроводной воды объемом 1 дм<sup>3</sup> вводили ТМ определенной концентрации, добавляли 6 мл разведенной водой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1:1), 0.5 г пероксодисульфата аммония для разрушения комплексов ТМ с органическими примесями и окисления марганца(II) до перманганата, хрома(III) до дихромата и ванадия(IV) до ванадия(V), анионные формы которых с родамином Б, иммобилизованным на глине не образуют устойчивых комплексов. Избыток пероксодисульфата аммония разрушали путем кипячения растворов в течение 10–15 мин. После охлаждения анализируемых проб до комнатной температуры избыток кислоты нейтрализовали 10 % раствором NaOH до  $\text{pH} 5.5 \pm 0.5$ . Затем к пробам воды добавляли 0.5 г  $\text{NH}_4\text{F}$  для маскирования  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  и по 0.5 г маскирующего реагента – унитиола для маскирования  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  при определении  $\text{Cu}^{2+}$ ; ДЭДКNa для маскирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  при определении  $\text{Zn}^{2+}$ ; винную кислоту для маскирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  при определении  $\text{Cd}^{2+}$ ; глицин для маскирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  при определении  $\text{Pb}^{2+}$ , перемешивали в течение 5 мин. В подготовленные пробы воды добавляли 0.3 г сорбента и перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Контроль процесса сорбции показал, что только при максимальном содержании ТМ в исследуемой воде pH системы уменьшался не более чем на 0.3 единицы. Поэтому для поддержания pH в системе не вводили фосфатный буфер.

Твердофазные комплексы ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и переносили в кювету с  $l = 1$  мм для измерения коэффициента диффузного отражения ( $R$ ) относительно модифицированного

сорбента. Коэффициенты  $R$  твердофазных комплексов  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  измеряли при 585 нм, комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  - при 575 нм. Содержание  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в пробах воды рассчитывали по уравнениям градуировочных зависимостей  $\Delta E$  (табл. 11). Для сравнения дисперсий результатов СДО анализа содержание ТМ в пробах воды параллельно определяли атомно-абсорбционной спектрометрией в элюатах, полученных обработкой окрашенных твердофазных комплексов 10 мл 1 М раствора  $\text{HCl}$  (табл.14).

Таблица 14 - Результаты определения ТМ в питьевой воде г. Махачкала методами СДО и ААС ( $n = 5$ ;  $P = 95\%$ ;  $F_{таб} = 6,4$ ;  $t_{таб} = 2,31$ )

Ион	Введено, мкг/дм <sup>3</sup>	СДО		ААС ПА		$F_{экс}$	$t_{экс}$
		Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$s_r$	Найдено, мкг/дм <sup>3</sup>	$s_r$		
$\text{Pb}^{2+}$	0.0	$4.9 \pm 0.1$	0.02	$4.7 \pm 0.2$	0.03	2.1	2.08
	10.0	$15.0 \pm 0.2$	0.01	$14.9 \pm 0.2$	0.01	1.7	1.55
	20.0	$25 \pm 1$	0.04	$25 \pm 1$	0.04	1.4	0.02
$\text{Cd}^{2+}$	0.00	$0.10 \pm 0.03$	0.08	$0.08 \pm 0.01$	0.06	2.8	0.56
	1.0	$1.10 \pm 0.06$	0.04	$1.09 \pm 0.07$	0.05	1.5	0.32
	2.0	$2.08 \pm 0.05$	0.03	$2.08 \pm 0.04$	0.03	1.0	0.51
$\text{Zn}^{2+}$	0.0	$80 \pm 4$	0.04	$80 \pm 2$	0.03	1.8	0.12
	10.0	$90 \pm 3$	0.03	$90 \pm 2$	0.05	2.8	0.07
	20.0	$100 \pm 3$	0.05	$98 \pm 2$	0.07	1.9	0.50
$\text{Cu}^{2+}$	0.0	$18 \pm 2$	0.07	$19 \pm 1$	0.04	2.7	1.82
	10.0	$28 \pm 2$	0.01	$29 \pm 2$	0.02	4.3	2.09
	20.0	$38 \pm 2$	0.04	$39 \pm 2$	0.03	1.7	0.95

Сравнение величин относительных стандартных отклонений ( $s_r$ ) результатов определения ТМ методами СДО и ААС (табл. 14), табличных и экспериментальных коэффициентов Фишера ( $F$ ) и Стьюдента ( $t$ ) ( $F_{экс} < F_{таб}$ ;  $t_{экс} < t_{таб}$ ), свидетельствует о близости результатов полученных разными методами, и «дисперсии однородны» для обеих методик.

Полученные результаты показывают возможность использования данной методики для определения ТМ в воде путем измерения коэффициентов диффузного отражения твердофазных комплексов. В результате проведенных исследований разработана высокочувствительная СДО методика определения  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в воде, в которой в качестве матрицы использована Са-монтмориллонитовая глина, проявляющая высокую сорбционную активность по отношению к ТМ и химическую стойкость. Модифицирование данной глины родамином Б привело к увеличению емкости сорбента по определяемым ТМ в несколько раз и образованию окрашенных комплексов ТМ с модифицированным сорбентом для их СДО определения в воде.

## Выводы

1. Изучены структурные характеристики, фазовый и химический состав глинистого материала с месторождения бентонитовых глин Левашинского района Республики Дагестан. Исследованная глина относится к кальциевой разновидности монтмориллонита, способной к сорбции различных ионов (в основном, катионов), и при этом она обладает механической устойчивостью и практически не разбухает в водной среде.

2. Исследована сорбция  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов на монтмориллонитовую природную глину, рассчитаны значения кинетических и термодинамических функции сорбции тяжелых металлов на исследуемую глину в интервале температур 288–313 К. Сорбция металлов на природной глине протекает по ионообменному механизму, является эндотермическим и описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с некоторым преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. На основании полученных результатов предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в водах.

3. Определены сорбционные характеристики обработанной 1 М раствором соляной кислоты монтмориллонитовой глины в статических и динамических условиях по отношению к тяжелым металлам. Предложена и апробирована технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод от тяжелых металлов с использованием исследуемой глины, показано, что данный материал обеспечивает доочистку сточных вод по всем тяжелым металлам до требований ПДК.

4. Иммобилизацией родамина Б на глинистый минерал получен высокоэффективный сорбционный материал для индивидуального и группового концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  для целей анализа и очистки водных растворов. Полученный материал по сравнению с природным характеризуется сорбционной емкостью, которая увеличивается в 3.7 – 7.8 раза, в зависимости от природы тяжелого металла.

5. Определены условия концентрирования  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  из водных растворов с использованием глины, модифицированной родамином Б и цветометрические характеристики окрашенных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  с родамином Б, иммобилизованным на глине. Рассчитаны коэффициенты распределения тяжелых металлов, установлены граничные концентрации макрокомпонентов воды, не мешающих определению исследуемых металлов с родамином Б, иммобилизованного на глине. Предложены маскирующие реагенты для устранения мешающего влияния определяемых металлов при их совместном присутствии в воде. Предложена методика определения меди, цинка, кадмия

и свинца в питьевой воде спектроскопией диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения ( $s_r$ ) результатов анализа проб воды составили 0.01–0.08; предел обнаружения тяжелого металла в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/дм<sup>3</sup>: Cu<sup>2+</sup> 0.6, 1.8 – 100; Zn<sup>2+</sup> 1.6, 4.8 – 100; Cd<sup>2+</sup> 0.5, 1.5 – 100; Pb<sup>2+</sup> 5.0, 15 – 600.

б. Методики сорбционно-атомно-абсорбционного и твердофазного спектроскопического определения Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> в водных объектах апробированы на образцах реальных вод.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Рамазанов, А. Ш. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной / А. Ш. Рамазанов, **Г. К. Есмаил** // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2014. – Вып. 1. – С. 179-183.
2. Пат.2563011 РФ, МПК В01И20/12, В01И20/30. Способ получения сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и сорбент / А. Ш. Рамазанов, **Г. К. Есмаил**, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет». – № 2014108835/05. Заявл. 06.03 2014, Опубл. 10.09. 2015, Бюл. № 25. – 1с.
3. Рамазанов, А. Ш. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения / А. Ш. Рамазанов, **Г. К. Есмаил** // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 3. С. 259-267. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.002.
4. Рамазанов, А. Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине / А. Ш. Рамазанов, **Г. К. Есмаил**, Д. А. Свешникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15. – Вып. 5. – С. 672-682.
5. Рамазанов, А. Ш. Очистка сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов с использованием монтмориллонитовой глины / А. Ш. Рамазанов, **Г. К. Есмаил** // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 12. – С. 11-15. DOI: 10.18412/1816-039-2015-12-11-15.
6. **Есмаил, Г. К.** Сорбция ионов кадмия и свинца природным сорбентом / **Г. К. Есмаил**, А. Ш. Рамазанов, С. Д. Татева // Материалы VII Международной научно-практической конференции для молодых ученых. – Астрахань. – 2013. – С. 74-75.
7. **Есмаил, Г. К.** Сорбция ионов цинка и меди из водного раствора природной глиной / **Г. К. Есмаил**, А. Ш. Рамазанов // Материалы VII Всероссийской конференции «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов российских вузов». – Томск. – 2014. – Т.2. – С. 205-208.
8. **Есмаил, Г. К.** Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водного раствора прокаленной глиной / **Г. К. Есмаил**, А. Ш. Рамазанов // Материалы IV

- Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»: тезисы докладов. – Краснодар. – 2014. – С. 35.
9. **Есмаил, Г. К.** Определение Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) в водных объектах с применением модифицированного глинистого материала / **Г. К. Есмаил, А. Ш. Рамазанов** // Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии»: тезисы докладов. – Краснодар. – 2014. – С. 34.
10. **Есмаил, Г. К.** Концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природным модифицированным сорбентом / **Г. К. Есмаил, А. Ш. Рамазанов**// Материалы Международной научно-практической интернет-конференции «Современные актуальные проблемы естественных наук». – Казахстан. – 2014. – Т.1. – С. 128-129.
11. **Есмаил, Г. К.** Очистка сточных вод от тяжелых металлов природной глиной / **Г. К. Есмаил, А. Ш. Рамазанов** // Материалы IX Международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии». Астрахань. – 2015. – С. 10-13.
12. **Есмаил, Г. К.** Определение некоторых тяжелых металлов в воде спектроскопией диффузного отражения применением модифицированной глины / **Г. К. Есмаил, А. Ш. Рамазанов** // Материалы II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием: тезисы докладов. - Краснодар. – 2015. – С. 80.

**Автореферат**

**Есмаил Гамил Касим Мохаммед**

**Са-МОНТМОРИЛЛОНИТОВАЯ ГЛИНА И ЕЕ МОДИФИКАЦИИ  
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

---

Подписано в печать 02.03.2016 г.  
Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.  
Бумага офсетная. Гарнитура «Таймс»  
Усл. печ.л –1,5. Заказ № 095 Тираж 100 экз.

Отпечатано в типографии Радуга  
г. Махачкала, ул. Коркмасова, 11 “а”