

## Ультразвук в інтенсифікації концентрування свинцю та кадмію на сорбентах

*Роботу виконано на кафедрі охорони праці та інженерної педагогіки УІПА*

Показано, що використання одночасної дії ультразвуку високої та низької частот дає змогу покращити стабільність суспензії та метрологічні характеристики отриманих результатів. Розроблено безпечну (без використання токсичних розчинників) методику електротермічного атомно-абсорбційного визначення свинцю і кадмію із чутливістю визначення 0,05 і 0,001 мг/кг відповідно.

**Ключові слова:** ультразвук, свинець, кадмій, вугільний сорбент.

### **Бєлова О. А. Ультразвук в интенсификации концентрирования свинца и кадмия на сорбентах.**

Показано, что использование одновременного действия ультразвука высокой и низкой частот позволяет улучшить стабильность суспензии и улучшить метрологические характеристики полученных результатов. Разработано безопасную (без использования токсичных растворителей) методику электротермического атомно-абсорбционного определения свинца и кадмия с чувствительностью определения 0,05 и 0,001 мг/кг соответственно.

**Ключевые слова:** ультразвук, свинец, кадмий, угольный сорбент.

### **Belova O. A. Ultrasound in the Intensification of the Concentration of Lead and Cadmium on Sorbents.**

It is shown that the use of the simultaneous action of ultrasonic high-frequency and low Koi can improve the stability of the suspension and improve the metrological characteristics of the results. Designed without-Pasni (without the use of toxic solvents) method in electro-cal atomic-absorption determination of lead and cadmium sensitivity of the determination of 0.05 and 0.001 mg / kg, respectively.

**Key words:** ultrasound, lead, cadmium, carbon sorbent.

### **Постановка наукової проблеми та її значення. Аналіз останніх досліджень із цієї проблеми.**

Перспективним засобом підвищення селективності й чутливості електротермічного атомно-абсорбційного методу є його сполучення з попереднім сорбційним концентруванням [1]. Більш ефективно безпосереднє внесення сорбенту-концентрату в електротермічний атомізатор без стадії десорбції [2]. При цьому сорбенти повинні відповідати таким вимогам: вони мають бути селективними, коефіцієнт концентрування та швидкість установаження сорбційної рівноваги повинні бути порівняні з екстракційним концентруванням, метал, що сорбують, повинен кількісно десорбуватися невеликим об'ємом елюенту, сорбенти повинні бути технологічні й легко доступні [1–4].

Причиною, що стримує широке застосування гібридного сорбційно-атомно-абсорбційного методу, є нестабільність суспензій сорбентів-концентратів, неможливість використовувати автомати пробоподачі й погіршення відтворюваності результатів аналізу [4]. Для стабілізації суспензії сорбентів використовуються глицерин, поліетиленгліколь, желатин, карбоксиметилцелюлоза та ін. [3]. Однак додаткове внесення реагентів може призводити до забруднення проби домішками, а також до підвищення рівня неселективного поглинання [1].

Серед фізичних методів для стабілізації суспензій сорбентів найбільше поширеним є використання ультразвуку [5, 6]. Але дослідження проводилися у вузькому низькочастотному діапазоні [5]. Водночас відомо, що для того, щоб збільшити ступінь подрібнення часток суспензії, а відповідно і її стабільність найкращим є використання одночасної дії ультразвуку високих та низьких частот через зміну умов створення та схлопування кавітаційних пухирців, а для інтенсифікації сорбції найрацим є використання ультразвуку середніх частот через відповідні умови ультразвукового перемішування [6].

**Мета** статті – дослідити використання ультразвуку для стабілізації суспензії та інтенсифікації процесу концентрування.

**Матеріали і методи.** Застосовували атомно-абсорбційний спектрометр AAS-3 (Німеччина, фірма «Карл Цейс Йена»). Лампи з порожнистим катодом Nurva. Високочастотні та середньочастотні

ультразвукові коливання ініціювали стандартними п'єзоелектричними випромінювачами з робочими частотами УЗ від 100 кГц до 2,5 МГц типу ЦТС-19, підключеними до лампового генератора типу 24-УЗГИ-К-1,2, що дає змогу змінювати частоти УЗ від 50 кГц до 2,5 МГц. Використовували також низькочастотний ультразвуковий диспергатор УЗДН – 1М із набором магнітострикційних ультразвукових випромінювачів, що дає змогу змінювати частоти УЗ від 18 до 100 кГц. Досліди проводили в реакторі, описаному в роботі [6].

Методика дослідження сорбції була такою: у конічну колбу вносили аліквоти розчинів Pb(II) і Cd(II), добавляли бідистильовану воду до об'єму 50 мл, вносили розчин 1 М КОН для створення оптимального середовища (рН = 7–9), добавляли наважку 0,1 г вугільного сорбенту. Розчини з концентрацією 1–100 мкг/л готували в день проведення аналізу. Діяли ультразвуком відповідних параметрів, фільтрували вугілля через фільтр «біла стрічка» або відділяли вугілля центрифугуванням, фільтри разом із вугіллям висушували за кімнатної температури. Розчини Pb(II) і Cd(II) готували шляхом відповідного розведення стандартних розчинів.

Відбирали з фільтра наважки сорбенту потрібної маси й готували суспензії вугілля (0,0125 г сорбенту на 5 мл бідистильованої води), ретельно перемішували. Діяли ультразвуком відповідних параметрів і вносили 20 мкл приготовленої суспензії у графітову кювету електротермічного атомізатора ЕА-3 атомно-абсорбційного спектрометра ААС-3. Роботу проводили за однопроменевою схемою з D<sub>2</sub> – коректором. Нагрівання атомізатора проводили за тристадійною програмою: сушіння за 130 °С (для Pb) і 125 °С (для Cd) упродовж 20 і 25 с відповідно, піроліз за оптимальної температури впродовж 25 с і атомізація за 2200 °С (для Pb) і 2100 °С (для Cd) упродовж 5 с. Потік аргону у внутрішній порожнині печі варіювали так, щоб абсорбційність не перевищувала 0,4. В області поглинання світла атомами свинцю і кадмію (283,3 нм і 228,8 нм відповідно) сорбент на основі активованого вугілля марки «Отаман» мав найменше неселективне поглинання [3].

Методика визначення свинцю та кадмію в кухонній солі та розсолах. Методика ґрунтується на попередньому концентруванні свинцю та кадмію і наступному їхньому визначенні в отриманому концентраті електротермічним атомно-абсорбційним методом. Методика придатна для визначення свинцю при вмісті від 0,5 до 10,0 мг/кг та для визначення кадмію при вмісті від 0,01 до 1,00 мг/кг. Наважку кухонної солі масою в 1,00 г розчиняють у мірній пробірці ємністю 50 мл у 10 мл бідистильованої води. Вставляють у трубчастий магнітострикційний випромінювач і впливають ультразвуком частотою 18–44 кГц, інтенсивністю 10–14 Вт/см<sup>2</sup> упродовж 1 хв. Добавляли 1 М розчин гідроксиду натрію до рН 8,0 і 1 мл суспензії сорбенту (25 мг/мл). На систему впливали ультразвуком частотою 160 КГц, інтенсивністю 1 Вт/см<sup>2</sup> упродовж 6–8 хв. Потім центрифугували при 20000 об/хв упродовж 5 хв, надсадочну рідину зливали, двічі промивали порціями по 5 мл бідистильованої води з наступним повторенням центрифугування. Далі доливали 5 мл бідистильованої води, впливали ультразвуком частотою 22 кГц, інтенсивністю 2 Вт/см<sup>2</sup> упродовж 25–30 с розбавляли суспензію бідистильованою водою до об'єму 10 мл і впливали ультразвуком для створення стійкої суспензії частотою 1 МГц і 22 кГц, інтенсивністю 4 Вт/см<sup>2</sup> упродовж 5 хв. Після припинення впливу ультразвуку, через 15–20 с відбирали мікропіпеткою 20 мкл отриманої суспензії й визначали вміст міді електротермічним атомно-абсорбційним методом згідно з температурно-тимчасовою програмою.

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.** Для вибору сорбенту, що сполучається з електротермічним атомно-абсорбційним визначенням оптимальним чином, було попередньо досліджене власне неселективне поглинання активованого вугілля (основа вугільних сорбентів), а також оксидів алюмінію й кремнію, які найчастіше виступають основою сучасних модифікованих сорбентів, у діапазоні 214–330 нм із використанням суцільного джерела – D<sub>2</sub> – лампи, чистоту сорбентів, ступінь сорбції свинцю та кадмію і було обрано сорбентом для дослідження – вугільний сорбент з абрикосових кісточок «Отаман» [1–3].

З експериментальних даних, наведених у табл. 1, видно, що використання ультразвуку (УЗ) для одержання суспензії вугілля з абрикосових кісточок дає змогу:

- зменшити розмір часток суспензії від 1,95–2,55 мкм до 0,35–0,40 мкм за використання низькочастотного ультразвуку й до 0,05–0,10 мкм за використання одночасного впливу ультразвуку високих і низьких частот;
- підвищити стійкість суспензії (час осідання 10 % часток суспензії), стійкість зросла в 10–60 разів (із 3 хв до 30 і 180 хв відповідно) (табл. 1);
- прискорити процес одержання суспензії в три рази (з 30 до 10 хв).

## Вплив УЗ на розмір часток суспензії вугілля та її стійкість

Параметр ультразвуку			Розмір часток суспензії*, мкм	Стійкість суспензії*, хв	Умови поділу системи
частота, кГц	Інтенсивність, Вт/см <sup>2</sup>	Час впливу, хв			
Без УЗ, час перемішування 30 хв**			1,95–2,55	3	Фільтр Шота
18	10	1	0,8–1,0	8	-//-
18	10	2	0,65–0,75	15	2000 об/хв, 3 хв
18	10	3	0,55–0,60	15	2000 об/хв, 6 хв
18	10	5	0,45–0,50	25	3000 об/хв, 5 хв
18	10	8	0,35–0,40	30	4000 об/хв, 6 хв
18	10	8	0,35–0,40	30	4000 об/хв, 6 хв
44	12	3	0,65–0,70	18	4000 об/хв, 3 хв
44	12	5	0,55–0,60	20	4000 об/хв, 3 хв
44	12	10	0,40–0,45	35	6000 об/хв, 3 хв
18кГц і 1МГц	12	1	0,10–0,20	60	8000 об/хв, 3 хв
18кГц і 1МГц	12	2	0,10–0,15	120	10000 об/хв, 5 хв
18кГц і 1МГц	12	5	0,05–0,10	160	20000 об/хв, 5 хв
18кГц і 1МГц	12	10	0,05	180	25000 об/хв, 5 хв
44кГц і 1МГц	12	5	0,10–0,15	140	15000 об/хв, 5 хв
44кГц і 1МГц	12	10	0,05–0,10	160	20000 об/хв, 5 хв

Примітка: у таблиці представлені усереднені результати шести дослідів.

\*Визначення розміру часток суспензії проводили з використання седиментаційного лічильника (СС-22), що складається з гідрокласифікатора й скануючого мікроскопа. Представлені розміри близько 90 % часток суспензії з похибкою визначення близько  $40 \pm 5$  від.%. Стійкість суспензії визначалася за часом осідання 10 % суспензії. При використанні ультразвуку високої інтенсивності повного осідання суспензії без центрифугування досягти не вдалося впродовж 4 годин.

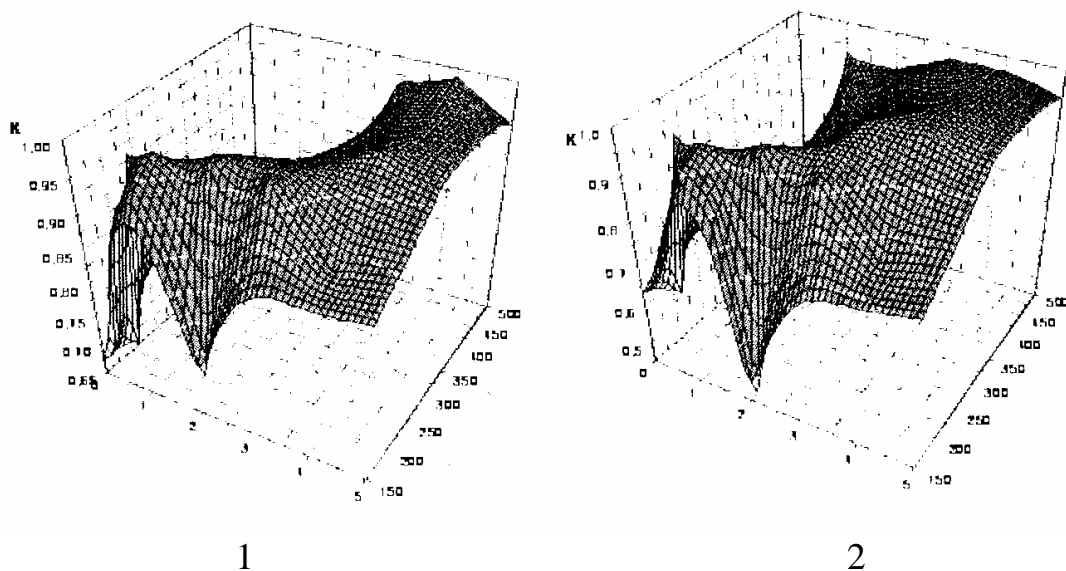
\*\* Під час перемішування з використанням мішалки зі швидкістю 1000 об/хв спостерігалось злипання окремих часток.

Однак для поділу системи використання УЗ вимагає використання центрифугування при 20000 об/хв і більше. Під час одержання суспензії вищу ефективність застосування одночасного впливу УЗ високих і низьких частот порівняно з використанням УЗ тільки однієї частоти можна пояснити так [6]. У кавітаційному полі утворюються пухирці двох типів: великі деформовані пухирці (ВДП), які зумовлюють фізико-хімічні ефекти: очищення поверхні, масобмін, ерозію тощо, і дрібні сферичні пухирці (ДСП), під час розщеплення яких виникають звукохімічні реакції й сонолюмінесценція. Під час використання спільної дії УЗ високої (1 МГц) і низької частот (18–47 кГц) за рівних інтенсивностей низькочастотного й високочастотного УЗ утворюється оптимальне співвідношення маси ДСП і маси ВДП, що зумовлює вищу ефективність диспергування, перемішування й утворення суспензій [5].

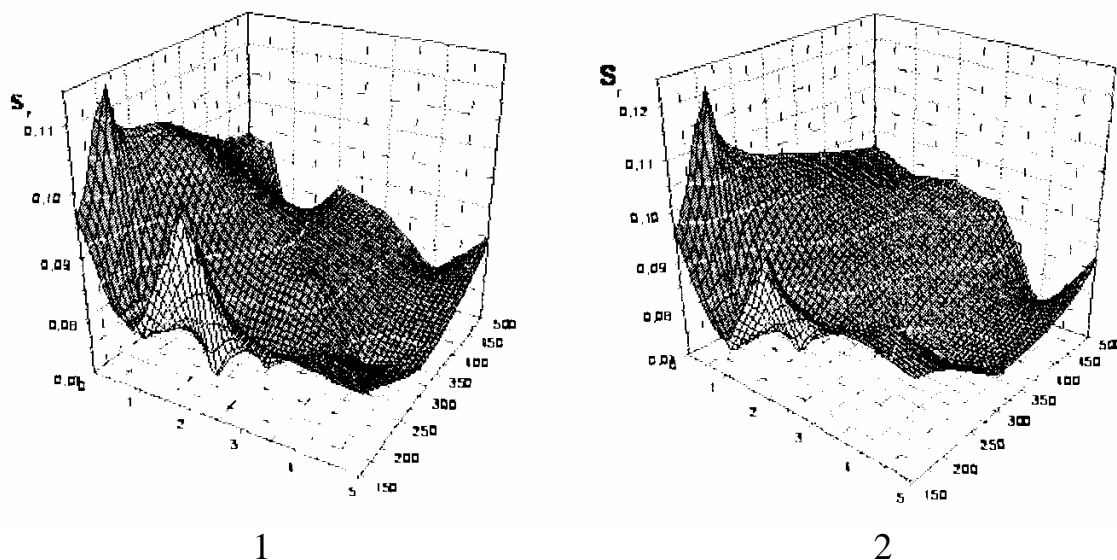
З експериментальних даних, наведених у табл. 1, видно, що для одержання суспензії вугілля з абрикосових кісточок найбільш оптимальним є використання одночасного впливу ультразвуку частотою 18 кГц і 1 МГц за інтенсивності 12 Вт/см<sup>2</sup> упродовж 10 хв. При цьому одержувана суспензія має розміри  $\leq 0,05$  мкм і стійка упродовж 180 хв.

Однак правильність та відтворюваність результатів сорбційного атомно-абсорбційного аналізу під час визначення свинцю та кадмію залежить не тільки від стабільності суспензії та розміру її часток, а й від процесів на стадії сорбції. Досліджено вплив параметрів УЗ на стадії сорбційного концентрування, на величину відносних характеристичних мас і на відтворюваність результатів виміру абсорбційності під час атомізації концентрату. Варіювали частоту й інтенсивність УЗ за постійного оптимального часу сорбції 10 хв. Вимірювали аналітичний сигнал кадмію та свинцю у водній суспензії сорбенту-концентрату (2,5 мг/мл), розраховували відносну характеристичну масу (коефіцієнт К) і відтворюваність результатів (S<sub>r</sub>). Отримані дані обробляли з використанням програмного пакета Origin 6.1 та подавали у вигляді відповідних поверхонь (рис. 1, 2). Отримані дані дали змогу сформулювати тенденції зміни параметрів, що характеризують правильність та відтворюваність за

зміни частоти й інтенсивності УЗ на стадії сорбційного концентрування. Зниження величини коефіцієнта  $K$ , що характеризує вихід аналітів у концентрат, і величини  $S_r$  за збільшення інтенсивності й частоти УЗ пов'язано, імовірно, із ростом часток суспензії та втратою деякої частини сорбенту за рахунок мікророзбризкування, а також через десорбцію. Слід також зазначити, що покращення відтворюваності результатів аналізу при збільшенні частоти УЗ може бути пов'язане і з більшою стабільністю роботи п'єзоелектричного випромінювача УЗ порівняно з магнітострикційним (використовується на частотах УЗ  $\geq 100$  кГц). Із даних рис. 1, 2 видно, що оптимальними параметрами УЗ є частота 200–300 кГц при інтенсивності 2–4 Вт/см<sup>2</sup> і часі дії 10 хв. Час дії УЗ – 10 хв є оптимальною величиною часу дії, що попередньо експериментально встановлювалася.



**Рис. 1.** Вплив інтенсивності ( $I$ , Вт/см<sup>2</sup>) та частоти УЗ ( $X$ , кГц) на величину відносної характеристичної маси свинцю(1) та кадмію (2).  $K = m_{\text{в концентраті}} / m_{\text{у водному розчині}}$



**Рис. 2.** Вплив інтенсивності ( $I$ , Вт/см<sup>2</sup>) та частоти УЗ ( $X$ , кГц) на величину відносного стандартного відхилення результатів вимірювання абсорбційності свинцю(1) та кадмію (2) ( $n = 6$ ,  $P = 0,95$ ).

Крім того, за використання УЗ з оптимальними параметрами, хлорид натрію фактично не впливає на вихід аналітів у концентрат і на відтворюваність результатів аналізу до 100 г/л включно, що дає переваги під час аналізу кухонної солі, розсолів та мінеральних вод (табл. 2).

Таблиця 2

**Вплив концентрації хлориду натрію\* на результати визначення свинцю й кадмію**  
**а) концентрація суспензії 2,50 мг/мл**

Концентрація NaCl, г/л	Свинець		Кадмій	
	К	Sr	К	Sr
0,0	0,98	0,070	0,98	0,073
10,0	0,99	0,072	0,96	0,073
20,0	0,98	0,073	0,96	0,075
20,0*	0,99	0,075	0,97	0,073
50,0	0,97	0,075	0,93	0,077
50,0*	0,91	0,085	0,84	0,087
70,0	0,95	0,079	0,93	0,079
70,0*	0,90	0,099	0,73	0,101
100,0	0,93	0,086	0,92	0,084
100,0*	0,79	0,104	0,60	0,112

\*Використовували суспензію вугілля, приготовлену без застосування УЗ. Під час концентрування використовували струшування на механічному струшувачі ВМ-31 упродовж 1,5 год.

**б) концентрація суспензії 1,25 мг/мл**

Концентрація NaCl, г/л	Свинець		Кадмій	
	К	Sr	К	Sr
0,0	0,99	0,089	0,94	0,091
10,0	0,95	0,097	0,92	0,104
20,0	0,93	0,106	0,90	0,109
50,0	0,81	0,112	0,69	0,114

Отримані дані ми використали під час розроблення гібридної атомно-абсорбційної методики визначення свинцю та кадмію у водах, розсолах та кухонній солі. Правильність методики було перевірено аналізом одних і тих самих проб за стандартною методикою (табл. 3). Порівняно зі стандартною методикою, наша методика вдвічі експресніша, не потребує використання токсичних реактивів, при цьому розроблена методика забезпечує майже такі самі метрологічні характеристики результатів аналізу, як і стандартна (табл. 3).

Таблиця 3

**Результати сорбційно-електротермічного –атомно-абсорбційного визначення свинцю (II) та кадмію (II)**

Об'єкт аналізу	Pb		Cd	
	C±d	Sr	C±d	Sr
<b>Запропанована методика</b>				
Вода річки «Бахмут»	0,23 ± 0,02 мкг/л	0,075	0,091 ± 0,007 мкг/л	0,0072
Кухона сіль (ДВО «Артемсіль»)	0,010 ± 0,001 мг/кг	0,077	0,0021 ± 0,0002 мг/кг	0,074
Розсіл (оз. Джакси-Клич, Казахстан)	0,62 ± 0,05 мкг/л	0,076	0,089 ± 0,007 мкг/л	0,075
<b>*Стандартна методика</b>				
Вода річки «Бахмут»	0,23 ± 0,01 мкг/л	0,060	0,092 ± 0,005 мкг/л	0,0052
Кухона сіль (ДВО «Артемсіль»)	0,010 ± 0,001 мг/кг	0,067	0,0023 ± 0,0001 мг/кг	0,060
Розсіл (оз. Джакси-Клич, Казахстан)	0,61 ± 0,04 мкг/л	0,068	0,080 ± 0,006 мкг/л	0,069

\*Використовували комбінований полум'яний атомно-абсорбційний метод після екстракції діетилдитіокарбаматів свинцю (II) та кадмію (II) чотирихлористим вуглецем із такою реекстракцією.

**Висновок.** Досліджено використання УЗ для інтенсифікації сорбції свинцю та кадмію, а також для стабілізації суспензії. Показано, що найкращі результати можуть бути отримані під час використання одночасної дії УЗ високих та низьких частот.

Розроблено методику визначення свинцю та кадмію в кухонній солі, розсолах та річковій воді. Правильність методики перевірена аналізом одних і тих самих проб стандартним методом.

*Список використаної літератури*

1. Алемасова А. С. Улучшение метрологических характеристик электротермического атомно-абсорбционного определения свинца (II) и кадмия (II) в шахтных водах / А. С. Алемасова, Е. А. Белова, А. К. Трофимчук и др. // Вопр. химии и хим. технологии. – 2007. – № 4. – С. 9–11.
2. Алемасова А. С. Модифицирование концентратов в комбинированных и гибридных атомных и молекулярных абсорбционных методах анализа : монография / А. С. Алемасова, Т. Н. Симонова, А. Н. Рокун и др. – Донецк : Вебер, Донец. отд.ние. – 2009. – 181 с.
3. Алемасова А. С. Эффективность стабилизаторов суспензий угольных сорбентов в электротермическом сорбционно-атомно-абсорбционном методе определения Pb(II) и Cd(II) / А. С. Алемасова, Е. А. Белова, В. Л. Басенкова, Т. Г. Шендрик // Наук. вісн. Волин. нац. ун-ту ім. Лесі Українки. Сер. Хімічні науки. – 2009. – № 24. – С. 36–39.
4. Alemasova A. S. The use of ultrasonic treatment for improvement of metrological performance of sorption atomic absorption determination of lead (II) and cadmium (II) traces / Antonina S. Alemasova, Elena A. Belova // Central European Journal of chemistry– 2009. – Vol. 7. – № 2. – P. 107–114.
5. Бакланов О. М. Аналітична хімія кухонної солі та розсолів : монографія / О. М. Бакланов, А. П. Авдєнко, Ф. О. Чмиленко, Л. В. Бакланова. – Краматорськ : ДДМА, 2011. – 284 с.
6. Чмиленко Ф.О. Використання ультразвукового випромінювання у хімічному аналізі / Ф. О. Чмиленко, О. М. Бакланов. – Горлівка : Вид-во «ПП Ліхтар», 2009. – 172 с.

Адреса для листування:

84500, м. Артемівськ, Донецької області  
вул. Горбатова 54-33. Бакланову О. М.

Стаття надійшла до редколегії  
12.04.2012 р.