

УДК 541.183;543:241

## **КОМБІНОВАНЕ СОРБЦІЙНО–АТОМНО-АБСОРБЦІЙНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Cu(II), Cd(II) ТА Pb(II) В АРТЕЗІАНСЬКІЙ ВОДІ МІСТА КИЄВА З ВИКОРИСТАННЯМ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО ЕТИЛЕНДІАМІНТРИАЦЕТАТНОЮ КИСЛОТОЮ**

© 2008 Пилипюк Н. М., Шевченко Н. В., Валкаріус А., Зайцев В. М.

Запропоновано використання кремнезему, хімічно модифікованого групами етилендіамінтриацетатної кислоти (СГ-ЕДЗА), як твердофазного екстрагенту для концентрування іонів Cu, Pb та Cd при проведенні комбінованого сорбційно–атомно-абсорбційного аналізу артезіанської води в динамічному варіанті. Показано, що за оптимальних умов (адсорбційне концентрування при рН=5 та елювання 1%-ним розчином тіосечовини в 0,1 М НСІ) досягається 100-кратне концентрування іонів із сумарною повнотою вилучення не менше 88% для Cu та 78% для Pb. За таких умов адсорбент придатний для багаторазового використання. З аналізу ізотерми адсорбції та залежності ступеня десорбції від кислотності розчину показано, що адсорбція іонів металів з розчину відбувається за рахунок утворення комплексів з іммобілізованими лігандами складу ML та ML<sub>2</sub>. Запропонована методика апробована при дослідженні вмісту Cu(II), Pb(II) та Cd(II) в артезіанській воді 10 бюветів м. Києва. Встановлено, що у вибраних об'єктах концентрація міді в 150-300 разів, а плюмбуму в 10 разів нижча за ГДК. Вміст кадмію для всіх зразків води виявився нижчим ГДК та межі визначення запропонованої методики.

Бюветне водопостачання у м. Києві розпочало свою розбудову в 1997 році і на даний момент є альтернативним джерелом питної води для багатомільйонного індустріального міста. Вважається, що артезіанські води, які добувають з глибин 90-340 м, захищені від техногенного та мікробного забруднення, тому їх можна споживати без додаткового очищення та знезараження. Однак, моніторинг артезіанських вод постійно здійснюється акредитованими лабораторіями м. Києва. За результатами цього моніторингу виданий збірник-брошура [1], у якому йдеться про властивості та хімічний склад води з бюветів м. Києва. Дані моніторингу засвідчують, що, залишаючись придатними для харчового споживання, за вмістом іонів важких металів бювети м. Києва все ж таки суттєво різняться. Це означає, що через експлуатаційні забруднення чи з інших причин хімічний склад артезіанської води з бюветів може змінюватися і потребує постійного моніторингу.

Достовірне визначення низьких концентрацій важких металів у водах питного призначення вимагає застосування аналітичних методів з високою чутливістю та собівартістю. З метою зменшення витрат і підвищення чутливості визначення часто використовують різноманітні методи концентрування, серед яких адсорбційне є одним із найбільш перспективних.

При визначенні вмісту іонів важких металів у природній воді доцільно використовувати сорбенти з іммобілізованими комплексонами, що дозволяє досягти умов групового концентрування цих іонів. Адсорбенти на органічній основі з іммобілізованими комплексонами найбільш широко застосовуються з цією метою [2-5]. Проте, вони поступово заміщуються в аналітичній практиці більш перспективними органічно-мінеральними гібридними матеріалами. Насамперед це хімічно модифіковані кремнеземи (ХМК) [6, 7]. Висока площа поверхні кремнеземної матриці, її однорідно-мезопорувата будова та можливість ковалентної іммобілізації різноманітність функціональних груп сприяє застосуванню ХМК в аналітичній практиці для селективного та групового концентрування мікродомішок органічної та неорганічної природи [8].

Серед комплексоутворюючих ХМК, для концентрування мікродомішок іонів токсичних металів з води, найбільш широко застосовується кремнезем з ковалентно іммобілізованою імінодіоцтовою кислотою (ІДК) [7]. Аналітичне застосування кремнеземів модифікованих групами ЕДТА було описано лише в кількох роботах [9-11] для концентрування важких металів з морської води та з фруктового соку. Відсутність публікацій з використання ХМК з іммобілізованою ЕДТА пов'язана зі складністю його синтезу. На сьогодні ця проблема вирішена дякуючи появи комерційно доступного органосилану – N-[(3-триметоксисиліл)-пропіл]етилендіамін триацетату натрію.

Дане дослідження присвячене вивченню сорбційних властивостей силікагелю із ковалентно іммобілізованою етилендіамінтриацетатною кислотою (СГ-ЕДЗА) до іонів Cu(II), Pb(II) та

Cd(II) з метою використання СГ-ЕДЗА для аналізу артезіанської води на вміст цих металів комбінованим сорбційно–атомно-абсорбційним методом.

### Експериментальна частина

Розчини солей Cu(II), Pb(II) та Cd(II) з концентрацією 0.01 моль/л готували з відповідних нітратів марки «х.ч.» та «ч.д.а.».

Концентрацію іонів металів у розчинах встановлювали методом комплексометричного титрування. Розчини металів інших концентрацій готували розведенням вихідних. Розчини трилону Б (0.05 н розчин), HCl та HNO<sub>3</sub> (0.1 М) готували з фіксаналів. Розчини кислот з нижчими концентраціями готували розведенням вихідних. Ацетатний буферний розчин з рН=5.0 готували шляхом змішування 73.4 мл 1.0 н розчину оцтової кислоти з 50.0 мл 1.0 н розчину NaOH із подальшим розведенням до 500 мл дистильованою водою. Ацетатні буферні розчини з нижчими значеннями рН отримували, підкислюючи буфер з рН = 5.0 розчином хлоридної кислоти. Елюент для десорбції металів готували шляхом розчинення наважки тіосечовини «х.ч.» в 0.1 М HCl. Кислотність розчину, необхідну для дослідження процесів адсорбції, створювали азотною кислотою. Вимірювання рН розчинів виконували на Іономірі И-160 М з комбінованим Н-електродом ЭСК-10014.

Рівноважні концентрації іонів металів визначали за резонансними смугами поглинання (228,8; 324,7 та 283,3 для Cd, Cu та Pb, відповідно) на атомно-абсорбційному спектрометрі „Сатурн” з полуменевою атомізацією з використанням пропан-бутан-повітряного полум'я. Джерелом світла слугували лампи з порожнистим катодом, виготовленим із досліджуваного металу.

Для синтезу СГ-ЕДЗА використовували силікагель Merck 60; S=490м<sup>2</sup>/г, дпор=6 нм та модифікатор – N-[(3-триметоксисиліл)-пропіл]етилендіамін триацетат натрію (Petrarch Systems). Методика синтезу: 2.0 г відмитого від домішок металів силікагелю заливали 20 мл водно-метанольної суміші (1:1), перемішували 20-30 хв, потім поступово додавали 1.8 мл модифікатора, розчиненого в 20 мл водно-метанольної суміші. Отриману суспензію перемішували протягом 3 діб при кімнатній температурі. Тверду фазу відфільтровували, промивали дистильованою водою і висушували на повітрі при 100 °С протягом однієї доби. Концентрація іммобілізованих груп (0.178 ммоль/г) була розраховувана за даними елементного аналізу на нітроген. Ізотерми сорбції-десорбції азоту вивчали при температурі 77К та відносному тиску від 10<sup>-5</sup> до 0.99 за допомогою аналізатора БЕТ Coulter instrument (модель SA 3100).

Сорбційні властивості синтезованого сорбенту вивчали у динамічному режимі з використанням колонки, заповненої 0.75 г СГ-ЕДЗА, діаметром 10 мм та висотою шару адсорбенту 17 мм.

Вплив рН розчину на умови адсорбції Cu(II), Cd(II), Pb(II) вивчали наступним чином: колонку із адсорбентом промивали розчином кислоти з відомим значенням рН, доки кислотність розчину на вході і виході з колонки не співпадали. Потім крізь колонку зі швидкістю 1 мл/хв пропускали 25 мл розчину з тим же значенням рН, що містив 1мг іонів досліджуваного металу. Весь розчин, що пройшов крізь колонку, збирали та визначали в ньому вміст металу. Для вивчення впливу швидкості пропускання розчину на ефективність сорбції іонів, її змінювали в інтервалі 0.5 - 10 мл/хв.

Для визначення повної динамічної ємності колонки (ПДЄ) розчин міді з концентрацією 5.0·10<sup>-3</sup> моль/л та рН=4.4 пропускали крізь колонку зі швидкістю 1 мл/хв. На виході з колонки розчин збирали в порції по 2 мл, та визначали в них вміст металу. З отриманих даних визначали ємність колонки до проскоку.

Умови десорбції іонів міді з поверхні СГ-ЕДЗА вивчали шляхом її градієнтного елюювання кислотою. Для цього через колонку, що поглинула 0.1·10<sup>-3</sup> моль/г міді, пропускали розчин хлоридної кислоти зі змінною концентрацією в межах 0.0 -1.0 М.

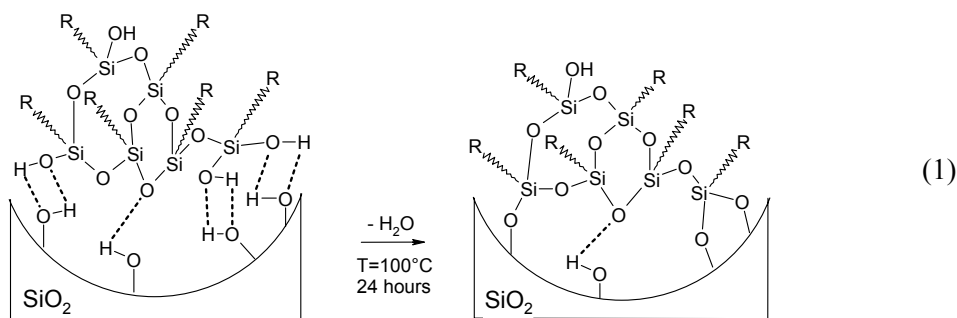
При аналітичному визначенні вмісту металів у артезіанській воді та в модельних розчинах їх десорбцію проводили шляхом пропускання через колонку 1% розчину тіосечовини в 0.1 М HCl. Для визначення мінімального об'єму елюенту, потрібного для повної десорбції металів, елюент пропускали зі швидкістю 0.5 мл/хв та збирали порції по 1 мл.

Концентрування Cu(II), Cd(II), Pb(II) методом випарювання з концентрованою HCl проводили на водяній бані, випарюючи воду до об'єму 25 мл, але не доводячи до кипіння.

Методика визначення вмісту іонів Cu, Pb та Cd в артезіанській воді. Крізь колонку діаметром 10 мм, заповнену СГ-ЕДЗА, з висотою адсорбційного шару в 17 мм, зі швидкістю 5 мл/хв пропускають 500 мл шойно відібраної проби артезіанської води, в яку попередньо додавали 10 мл ацетатного буферного розчину з рН=5. Потім крізь колонку пропускають 5 мл 1%-ого розчину тіосечовини в 0.1 М НСІ із швидкістю 0.5 мл/хв. Елюат збирають і визначають в ньому концентрацію іонів металів методом атомно-абсорбційної спектроскопії із полуменевою атомізацією. Адсорбційна колонка придатна для повторного використання після її промивання 10 мл буферного розчину з рН=5.

### Результати та обговорення

Насамперед було досліджено властивості синтезованого СГ-ЕДЗА. Силанізація кремнезему похідним етилендіамінтриоцтової кислоти має певні особливості [12], пов'язані з природою цього модифікатора. Він існує у вигляді 50% водного розчину і є розчинним частково гідролізованим олігомером. Вважається, що іммобілізація силану відбувається за рахунок його адсорбції кремнеземом з утворенням водневого зв'язку між силанольними групами силікагелю та гідроксо- і оксогрупами силану (схема 1). Термічна обробка такого матеріалу призводить до утворення ковалентних зв'язків Si-O-Si між силаном та кремнеземом, тобто, до його ковалентної іммобілізації.

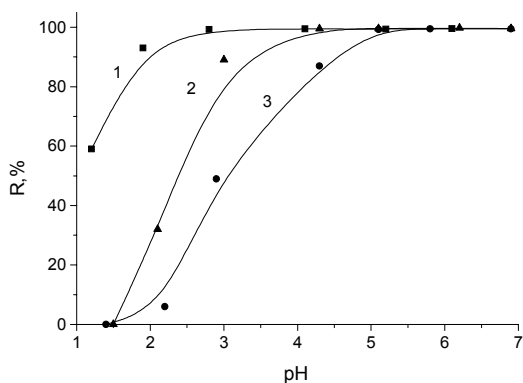


Загально прийнята схема іммобілізації вибраного силану підтверджується і нашими дослідженнями. Зокрема, було встановлено, що отриманий ХМК має високу гідролітичну стабільність. Навіть після проведення 15 сорбційно-десорбційних циклів, концентрація іммобілізованих груп зменшується лише на 7% і становить 0.165 ммоль/г. Крім того, за результатами розрахунків ізотерм сорбції азоту на СГ-ЕДЗА встановлено, що після модифікування силікагелю його площа поверхні та діаметр пор дещо зменшується (табл. 1). Це підтверджує запропоновану вище схему іммобілізації з утворенням полімолекулярного шару полісиліоксану в порах кремнезему.

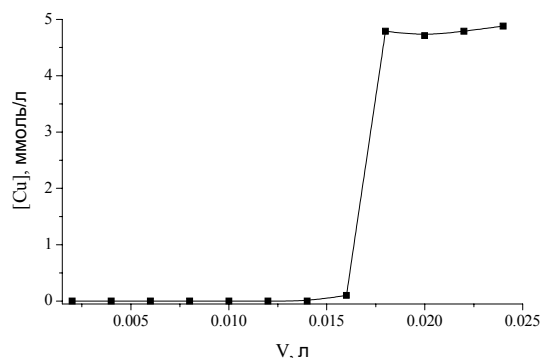
**Таблиця 1.** Площа поверхні та діаметр пор немодифікованого силікагелю та силікагелю з іммобілізованими групами ЕДЗА

Матеріал	$S_{\text{пов}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
Силікагель	447.8	6.76
СГ-ЕДЗА	363.7	5.45

Вплив кислотності розчину на сорбцію металів (рис. 1) досліджували з метою знаходження оптимальних умов для їх вилучення з розчину. Межі кислотності, в яких визначали іони металів варіювали від рН=1.0 (нижче якого кремнезем може руйнуватися) до рН=5.0 для Cu(II) і рН=7 для Cd(II) і Pb(II). Вище зазначених величин рН метали неселективно адсорбуються матріцею кремнезему за рахунок їх співосадження.



**Рис. 1.** Залежність ступеня вилучення іонів металів (R, %) на сорбенті СГ-ЕДЗА від рН розчину: 1 – Cu(II), 2 – Pb(II), 3 – Cd(II) ( $C_{\text{металу}}=40$  мг/л;  $V = 25$  мл;  $v = 1.0$  мл/хв)



**Рис. 2.** Залежність концентрації іонів купруму в елюаті від об'єму розчину, що пропущено через колонку з СГ-ЕДЗА. ( $C_{\text{Cu}} = 5.0 \cdot 10^{-3}$  М; рН=4.4;  $v=1.0$  мл/хв;  $m_{\text{СГ-ЕДЗА}} = 0.75$  г;  $d \varnothing = 10$  мм,  $h = 17$  мм)

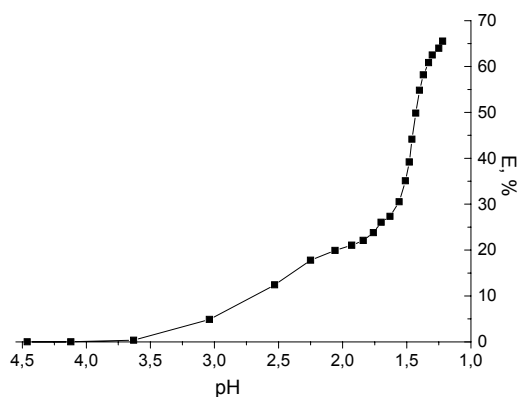
Дослідження показали, що найкраще з вивчених металів на СГ-ЕДЗА адсорбується Cu(II). Вже при рН = 1 його вилучення становить 60%, а при рН $\geq$ 2 воно кількісне. Іони Pb(II) і Cd(II) починають вилучатися з розчину при рН $\geq$ 2. Максимальна сорбція усіх трьох металів спостерігається в інтервалі рН = 4.5-7. Ці дані добре корелюють із величинами констант стійкості цих металів з ЕДТА у розчині. Враховуючи умови адсорбції, для концентрування металів з води її кислотність доводили до рН=5 ацетатним буфером. За тих же умов сорбція Cu(II) на немодифікованому кремнеземі не перевищує 1%.

Для з'ясування оптимальних умов динамічного концентрування металів на колонці з обраною геометрією попередньо вивчали її характеристики. Зокрема, було встановлено, що максимальна швидкість пропускання розчину, якої вдається досягти за допомогою перистальтичного насоса становить 10 мл/хв. Відповідно до цього, умови вилучення іонів Cu(II), Cd(II) та Pb(II) вивчали при швидкості пропускання 0.5-10 мл/хв. Виявилось, що ступінь сорбції кожного з металів при рН=5 залишався максимальним при всіх швидкостях у вказаному діапазоні. Тому при дослідженні ємності сорбенту розчини пропускали зі швидкістю 1 мл/хв, а для концентрування іонів металів з реальних об'єктів її збільшували до 5 мл/хв.

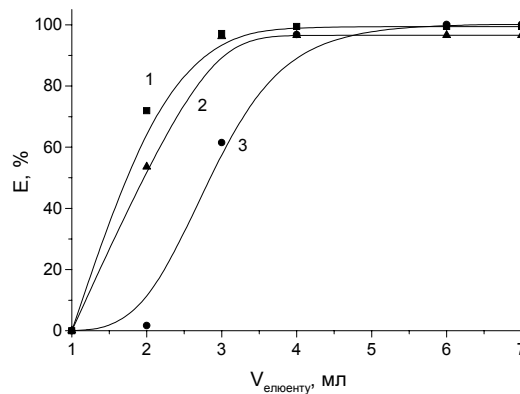
Повну динамічну адсорбційну ємність (ПДС) та динамічну ємність колонки до проскоку (ДС) розраховували із залежності концентрації іонів купруму в елюаті від об'єму розчину, що пропущено, рис. 2.

З рис. 2 видно, що за умов експерименту повне вилучення іонів міді на колонці досягається при пропусканні 16 мл розчину солі міді. Звідси, з урахуванням концентрації розчину та наважки адсорбенту, ДС становить 6,8 мг/г. ПДС колонки визначали за умов, коли концентрація металу в елюаті досягала максимальної сталої величини. Як видно з рис. 2 це спостерігається при пропусканні 18 мл розчину. Тобто ПДС колонки становить 7.7 мг/г, що всього на 11% більше за ДС. Незначна різниця між зазначеними величинами свідчить про велику спорідненість поверхні СГ-ЕДЗА до іонів міді і вказує на можливість використання колонки з цим адсорбентом для концентрування іонів металів із сильно розведених розчинів. ПДС СГ-ЕДЗА за Cu(II) становить 0.11 ммоль/г, що складає 60% від концентрації закріплених груп етилендіамінтриацетатної кислоти. Так як вилучення міді відбувається за рахунок його комплексоутворення з іммобілізованими групами, це може свідчити про те, що на поверхні СГ-ЕДЗА в основному утворюється комплекс складу  $ML_2$ .

Оптимізацію умов десорбції, зокрема знаходження складу елюенту і його мінімальної кількості, необхідної для повного вилучення металу у розчин, було проведено у два етапи. На першому етапі методом градієнтного елюювання було встановлено оптимальну кислотність елюенту (рис. 3). На другому мінімізували об'єм і склад елюенту, необхідний для максимально повної десорбції металів у розчин.



**Рис. 3.** Залежність ступеня елюювання Cu(II) (E,%) з СГ-ЕДЗА в динамічному режимі від рН елюенту ( $C(\text{Cu(II)}) = 0.11 \cdot 10^{-3}$  моль/г;  $v = 0.5$  мл/хв



**Рис. 4.** Залежність ступеня елюювання (E,%) іонів металів з СГ-ЕДЗА від об'єму елюенту (1% тіосечовина з рН=1) при  $v=0.5$  мл/хв, для: 1 – Cu(II), 2 – Cd(II), 3 – Pb(II) (умови адсорбції металів  $C_{\text{Cu}} = C_{\text{Cd}} = 1.0$  мг/л;  $C_{\text{Pb}} = 10$  мг/л;  $V = 100$  мл; рН=5.0)

З залежності, наведеної на рис. 3, видно, що зростання кислотності елюенту призводить до немонотонного збільшення ступеня десорбції міді, досягаючи свого максимуму (65%) при рН < 1. В межах рН 3.5-1.5 у розчин елююється близько 25% адсорбованого металу, решта (45%) десорбується у вузьких межах рН (1.5-1). Тобто, десорбція Cu(II) з поверхні СГ-ЕДЗА відбувається у два етапи. Причину такої поведінки адсорбенту ми бачимо у наступному: функціональна група іммобілізованого ЕДЗА, на відміну від ЕДТА, є п'ятидентатним лігандом, тому цей ліганд може утворювати комплекси як складу  $ML$ , так і складу  $ML_2$ . Відомості про переважне утворення комплексу  $ML_2$  на поверхні СГ-ЕДЗА було отримано із залежності наведеної на рис. 2. Проте, на поверхні СГ-ЕДЗА утворюються і комплекси складу  $ML$ . Дійсно, значення ПДЕ для СГ-ЕДЗА становить не 50%, а 67% від загальної концентрації закріпленого ліганду. Припустивши утворення на поверхні СГ-ЕДЗА комплексів двох типів, та порівнюючи значення ПДЕ з  $C_L$ , було розраховано концентрацію комплексів кожного типу, що утворюються на поверхні СГ-ЕДЗА за умови надлишку металу у розчині. Розрахунки показали, що 76% закріплених груп (0.136 ммоль/г) утворюють комплекси з міддю складу  $ML_2$ , а 24% (0.042 ммоль/г) комплекси складу  $ML$ . Це добре узгоджується із положенням перегину на графіку залежності десорбції міді від рН розчину (рис. 3). Комплекси еквімолярного складу менш стійкі, ніж  $ML_2$  і тому вони руйнуються легше. Це призводить до того, що мідь, адсорбована на СГ-ЕДЗА за рахунок утворення комплексів складу  $ML$ , десорбується у розчин з кислотністю, нижчою за необхідну для руйнування комплексів  $ML_2$ . Залежність умов елюювання Cu(II) від кислотності розчину вказує на те, що комплекси складу  $ML$  повністю руйнуються при рН=2, в той час як комплекси складу  $ML_2$  лише на 50% руйнується при рН < 1.5 (рис. 3).

Як видно з рис. 3 повної десорбції іонів міді у розчин шляхом промивання адсорбенту розчином кислоти з рН > 1 досягти не вдається. Кислотність, нижчу цього значення, створювати недоцільно, оскільки сорбент є придатним для багаторазового використання, а його тривалий контакт з концентрованими кислотами може призвести до руйнування кремнеземної матриці. Тому застосували підхід, що за звичай використовують для підвищення ступеня десорбції – в елюат додали тіосечовину. Було встановлено, що 1% розчин тіосечовини з рН=1 кількісно десорбує метали з СГ-ЕДЗА без руйнування ХМК.

Як видно з рис. 4, для кількісної десорбції іонів металів з СГ-ЕДЗА достатньо 3-5 мл такого елюенту. Із збільшенням вмісту металу на сорбенті об'єм елюенту, необхідний для його десорбції дещо збільшується (3 мл для металів в концентрації 1.0 мг/л і 5 мл - в концентрації 10 мг/л). Враховуючи таку залежність, у подальших експериментах застосовували 5 мл елюенту.

Придатність СГ-ЕДЗА для концентрування мікрокількостей металів з реальних об'єктів досліджували на прикладі артезіанської води з бювету у парку імені Т. Шевченка, м. Київ. Правильність результатів перевіряли, співставляючи їх з відомими [1] та отриманими нами після кон-

центрування проб шляхом випарювання (табл. 2). Для дослідження відтворюваності результатів проби відбирали тричі з одного і того ж бювету в один день о 8:00, 14:00 та 18:00 години.

**Таблиця 2.** Вміст Cu(II), Cd(II) та Pb(II) (µг/л) у бюветній воді парку імені Т. Шевченка

№ зразка	Час відбору зразка	Адсорбційне концентрування на СГ-ЕДЗА*			Випарювання**			Літературні данні [1]		
		Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd	Cu	Pb	Cd
1	8:00	7.2	2.7	<1	8.9	3.5	<1	1	<1	<0.1
2	14:00	7.7	3.0	<1	8.5	3.8	<1			
3	18:00	7.9	2.6	<1	8.4	3.3	<1			
Середнє значення		7.6±0.9	2.8±0.5	<1	8.6±0.7	3.6±0.6	<1			

\* V (води, що пропустили крізь колонку) = 500мл; V(елюенту) = 5.0 мл

\*\* Об'єми проб (л), відібраних для концентрування випарюванням: 1) 1.5; 2) 1.2; 3) 1.0.

Як видно з даних Таблиці 2, застосування СГ-ЕДЗА дає можливість проводити 100-кратне концентрування іонів визначувальних металів. Відтворюваність комбінованої адсорбційної методики не поступається одностадійному методу концентрування іонів шляхом випарювання, маючи при цьому безумовні переваги перед останнім у часі проведення експерименту та його простоті. Методика аналізу артезіанської води на вміст іонів купруму, плюмбуму та кадмію, шляхом їх сорбційного концентрування на СГ-ЕДЗА із наступним їх атомно-абсорбційним визначенням в елюаті, дозволяє отримати достовірні дані, в інтервалі концентрацій іонів, що у 140 (для Cu) – 10 (для Pb) разів нижчі за ГДК цих металів. Про це свідчить їх кореляція з даними, отриманими іншими незалежними методами (табл. 2). Порівняння даних аналізу води, отриманих методом випарювання та методом адсорбційного концентрування на СГ-ЕДЗА, показує, що останній має систематично занижені дані. Це означає, що повного вилучення всіх форм металів на СГ-ЕДЗА не відбувається. Порівнявши значення вмісту металів, визначене запропонованим методом із еталонним можна встановити, що загальний (адсорбція плюс десорбція) ступінь вилучення металів з артезіанської води становить не менше ніж 88% для купруму та 78% для плюмбуму. Вміст іонів Cd(II) у відібраних зразках був менший за межу визначення (1 µг/л) запропонованою комбінованою методикою (адсорбційно–атомно-абсорбційною).

Запропоновану методику визначення вмісту іонів металів було апробовано на аналізі артезіанської води з 10 бюветів м. Києва. Результати наведено в таблиці 2 та 3.

**Таблиця 3.** Вміст Cu(II), Pb(II) та Cd(II) (µг/л) в артезіанській воді з бюветів м. Києва.

№ зразка	Адреса бювету	Cu		Pb		Cd	
		A*	Л**	A	Л	A	Л
4	вул. Жиланська, 95	45.2	1	2.7	<1	<1	<0.1
5	вул. Старокиївська, 25	3.2	1	2.4	<1	<1	<0.1
6	вул. Печенізька, 16	5.3	6	2.6	<1	<1	<0.1
7	вул. Б. Хмельницького, 16-а	4.0	3	2.1	<1	<1	<0.1
8	вул. Дегтярівська-Зоологічна	2.9	<1	2.4	<1	<1	<0.1
9	вул. Артема-Кудрявська	4.0	2	2.3	<1	<1	<0.1
10	вул. Герцена-Овруцька	3.2	<1	2.4	<1	<1	<0.1
11	вул. Артема-Полтавська	4.5	3	2.5	<1	<1	<0.1
12	вул. Ольжича, 10-а	3.4	<1	2.9	<1	<1	<0.1

\* Адсорбційне концентрування на СГ-ЕДЗА

\*\* Літературні дані [1]

Як видно з наведених таблиць, в жодному з бюветів вміст іонів важких металів не перевищує ГДК. Вміст купруму для всіх (крім зразка №4) відібраних зразків 150-300 разів нижчий за ГДК. У зразку №4 спостерігається найбільший вміст купруму, що у 10 разів перевищує його вміст у всіх інших зразках. Вміст плюмбуму в усіх відібраних зразках у 10 разів нижчий за ГДК.

Порівняння отриманих нами даних з наведеними в [1], свідчить про малу достовірність останніх. І це зрозуміло, дані з визначення вмісту купруму в артезіанській воді були отримані в

[1] без стадії адсорбційного концентрування, методами атомної абсорбції з полуменевою атомізацією чи фотометричним методом, чутливість яких не дозволяє коректно визначати вміст металів на рівні сотих частин ГДК.

Таким чином, доведено перспективність використання СГ-ЕДЗА як адсорбенту для концентрування мікрокількостей Cu(II), Cd(II), Pb(II) і визначення їх в об'єктах, де їх вміст не дозволяє прямого визначення відомими фізико-хімічними методами, зокрема у питній воді. На основі цього розроблено методику сорбційного концентрування Cu(II), Cd(II), Pb(II) за допомогою СГ-ЕДЗА з подальшим визначенням атомно-абсорбційним методом. Проаналізовано ряд бюветів Шевченківського району м. Києва на вміст Cu(II), Cd(II), Pb(II) у питній воді.

### Література

1. Бювети Києва. Якість артезіанської води. За ред. Гончарука В.В.-К.: Геопринт, 2003.-110с.
2. Suzuki T. M., Yokoyama T., Matsunaga H. and Kimura T. (1986) Bulletin of the Chemical Society of Japan 59, 865-868.
3. Menoud P, Cavin L., Renken A. (2000) Chemical Engineering & Technology 23, 441-447.
4. Vigneau O., Pinel C., Lemaire M. (2001) Analytica Chimica Acta 435, 75-82
5. Chuh-Yean Chen, Chuh-Yung Chen (2002) Journal of Applied Polymer Science 86, 1986-1994.
6. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997.
7. Химия привитых поверхностных соединений. Под ред. Т.В. Лисичкина.-М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.-597с.
8. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K., (2004) Talanta 62 1005-1028.
9. Ohshima K., Watanabe H., Haraguc K., (1986) Analytical Science 2 131-135.
10. Guedes da Mota M. M., Griepink B., (1978) Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 290 317-318.
11. Guedes da Mota M. M., Jonker M. A., Griepink B., (1979) Fresenius' Journal of Analytical Chemistry 296 345-349.
12. Чуйко А.А., Горлов Ю.И. Химия поверхности кремнезема: строение поверхности, активные центры, механизмы сорбции. К.: Наукова думка, 1992. 248 с.

*Поступила в редакцию 20 мая 2008 г.*

Kharkov University Bulletin. 2008. № 820. Chemical Series. Issue 16(39). Pylypiuk N. M., Shevchenko N. V., Valkarius A., Zaitsev V. M. Sorption extraction coupled with atomic absorption spectrometry (SE-AAS) using silica modified with ethylenediaminetriacetic acid for determination of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in Kiev artesian water.

Application of silica with covalently bonded groups of ethylenediaminetriacetic acid (SG-ED3A) was offered as a solid-phase extracting agent for Cu(II), Pb(II) and Cd(II) dynamic pre-concentration in SE-AAS analysis of artesian water. Working in optimum conditions (using pH 5 for sorption extraction and 1% thiourea in 0.1 M HCl as an eluent solution) leads to 100-fold concentration of the ions and total recovery not less than 88% and 78% for Cu(II) and Pb(II) respectively. In such conditions SG-ED3A is of nonexpendable use. Studying the adsorption isotherm and the dependence of desorption rate versus pH revealed the adsorption of metal ions from the solution by forming ML and ML<sub>2</sub> complexes with ED3A groups. The proposed method was approved by studying contents of Cu(II), Pb(II) and Cd(II) in artesian waters of Kiev 10 deep wells. It was fixed that concentrations of copper and lead were 150-300 and 10 times lower than their maximal exposure limits (MEL) correspondingly. In every sample, cadmium content was found to be lower than its MEL and limit of detection (LOD) of the proposed method.