

Шаповал В.М.

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова

Пилипенко О.І.

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова

Зайцева І.С.

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова

Панайотова Т.Д.

Харківський національний університет міського господарства
імені О. М. Бекетова

Смирнов О.О.

Національний науковий центр «Інститут судових експертиз
ім. Засл. проф. М. С. Бокаріуса»

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ ІОНІВ НІКЕЛЮ У СУЛЬФАТНИХ РОЗЧИНАХ

У представленій роботі показана важливість проблеми видалення зі стічних вод небезпечного класу забрудників – іонів важких металів. Наданий короткий огляд існуючих методів очищення води від цих іонів, їх переваги та недоліки. Показано, що перспективним методом очищення є іонообмінна сорбція. Вказано на важливість проведення поточного контролю сорбції та її кінцевого результату та запропоновано використати для цієї мети оптичний метод аналізу. Проведена експериментальна перевірка методики фотометричного визначення іонів нікелю з складі його комплексної сполуки з диметилгліоксимом у окиснювальному середовищі йоду. Для виконання роботи була підготовлена серія стандартних розчинів нікелю сульфату із заданою концентрацією іонів нікелю. До відібраної аліквоти стандартного розчину додавали розчин йоду та 1% лужний розчин диметилгліоксиму. У результаті утворення комплексної сполуки розчини забарвлювались; залежно від концентрації іонів нікелю колір забарвлення розчинів змінювався від вишневого до коричнево-вишневого. Після додавання реагентів та витримки проб розчинів протягом 10 хвилин проводили їх фотометрування за допомогою спектрофотометра Shimadzu UV-1800. За результатами вимірювань була отримана серія спектрів поглинання стандартних сульфатних розчинів. Максимум поглинання на оптичних спектрах відповідав довжині хвилі $\lambda = 466$ нм. Обробка одержаної серії спектрів (визначення величин максимумів поглинання) дозволила одержати залежність поглинання розчинів (їх оптичної густини D) від концентрації іонів нікелю у середовищі. Отриманий калібрувальний графік являє собою лінійну залежність, що вказує на придатність запропонованої методики спектрофотометричного аналізу для визначення концентрації іонів нікелю під час іонообмінної сорбції катіонітом з сульфатних розчинів на рівні мікрокілностей.

Ключові слова: нікель, іони важких металів, сорбція, іонообмінна смола, спектрофотометрія, диметилгліоксим.

Постановка проблеми. Ефективне використання результатів наукових досліджень з розробки новітніх технологій є невід’ємною рисою будь-якого високотехнологічного суспільства. Однак використання передових технологій супроводжується певними ризиками й має певну ціну. Відомо, що потреби сучасного суспільства

забезпечує використання значної кількості речовин та матеріалів на їх основі, які застосовуються для створення різноманітних пристроїв та виробів. Їх промислове виробництво супроводжується утворенням великої кількості відходів, у тому числі й токсичних, які мають негативний вплив на навколишнє середовище. До небезпечних

забрудників довкілля, зокрема, відносяться іони важких металів. Потрапляння важких металів у іонній формі у воду призводить до призводить до розповсюдження забрудника з високою швидкістю [1, с. 2]. Негативна дія іонів важких металів проявляється вже за наявності їх у воді в мікрокількостях [2, с. 5].

Джерелами утворення стічних вод, які містять ці іони, є насамперед проведення видобутку металічних руд та хімічні або електрохімічні процеси обробки металів [3, с. 1]. Відповідно основними забруднювачами навколишнього середовища важкими металами є видобувна, хімічна, металургійна та машинобудівна промисловість [4, с. 167].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Для вирішення проблеми очищення стічних вод від іонів металів запропонований ряд методів. Найбільш поширеним є метод хімічного очищення за допомогою додавання до забрудненої води реагентів, здатних утворювати з іонами металів важкорозчинні сполуки [5, с. 512]. Є перевагами є порівняно низька вартість, висока швидкість процесу та використання простої схеми очищення. Недолік методу – необхідність тривалого відстоювання обробленої води для осадження важкорозчинних сполук або її фільтрації; окрім цього виникає питання щодо подальшої переробки або захоронення отриманих сполук [6, с. 1502].

З метою вилучення іонів важких металів можна використовувати й метод екстракції [7, с. 3]. На даний час розроблені екстрагенти за допомогою яких можна проводити очищення та розділення майже всіх відомих металів з достатньо високою ефективністю. Однак така технологія потребує використання недешевих екстрагентів, спеціалізованого обладнання та кваліфікованого персоналу, оскільки вимагає ретельного контролю на всіх стадіях. Тому екстракція поки що не знайшла практичного застосування для очищення великих об'ємів промислових стічних вод [8, с. 14].

Перспективними методами очищення є використання різноманітних сорбційних матеріалів, які використовуються у сорбційній технології [9, с. 4]. Для проведення сорбції використовують як природні, так й синтетичні речовини [10, с. 1]. Серед останніх найбільшого поширення знайшли іонообмінні смоли. Вони складаються з полімерної матриці з прикріпленими функціональними групами, які здатні до дисоціації та еквівалентного обміну на іони розчину. Перевагами іонообмінних смол (іонітів) є відносна дешевизна, можливість

регулювання властивостей та багаторазове використання. Сорбовані іони можна десорбувати та отримати розчин з вищим значенням концентрації іонів. Оскільки жодних хімічних змін з іонами під час сорбції та десорбції не відбувається це надає можливість виконувати очищення та розділення їх сумішей, а також повертати у промисловий процес цінні речовини [11, с. 383].

Вищесказане у повній мірі відноситься до такого небезпечного забрудника, як іони нікелю, наявність яких у воді має негативний вплив на організм людини [12, с. 221]. Нікель широко використовується у металургії, електроніці, машинобудуванні як легуючий компонент для створення хімічностійких сплавів, матеріал для виготовлення електродів або нанесення нікелевих покриттів. Саме ці виробництва є головними забруднювачами навколишнього середовища [13, с. 223].

Важливим моментом під час очищення стічних вод від іонів важких металів є контроль їх вилучення у процесі сорбції. Це дозволяє не лише вивчити кінетику сорбції, але й визначити час досягнення у системі сорбційної рівноваги та оптимальної тривалості контакту «сорбент – стічна вода» [14, с. 45]. Особливістю процесів очищення стічних вод є те, що іони важких металів знаходяться в них у мікрокількостях [15, с. 214], які важко визначати звичайним аналітичними методами або які потребують проведення попереднього концентрування.

Постановка завдання. Завдання роботи – експериментальна перевірка придатності методики спектрофотометричного визначення мікрокількостей іонів Ni^{2+} у комплексній сполуці з диметилгліоксимом без проведення попереднього концентрування нікелю.

Виклад основного матеріалу. Для індикації іонів нікелю використовували розчин диметилгліоксиму у лужному окислювальному середовищі (розчин йоду). У лужному середовищі (аміак, луги) за присутності окисників (Br_2 , I_2 , H_2O_2 , $(NH_4)_2S_2O_8$) іони Ni^{2+} утворюють з диметилгліоксимом комплекс червоно-коричневого забарвлення. Комплексна сполука, утворена у лужному середовищі, має інтенсивну смугу поглинання з $\lambda_{\text{макс.}} = 470$ нм та $\epsilon_{\text{макс.}} = 1,3 \cdot 10^4$. Співвідношення «нікель – диметилгліоксим» у комплексній сполуці дорівнює 1:3. Використання розчину йоду є бажаним, оскільки комплекс, утворений за його присутності, більш стійкий у часі. Надлишок йоду не викликає окиснення диметилгліоксиму; це забезпечує хорошу відтворюваність результатів вимірювань.

1% розчин диметилглюксиму готували розчиненням 1 г реактиву у 100 мл 20% розчину NaOH. Розчин 0,05 н йоду готували з відповідного фіксаналу.

Вимірювання проводили наступним чином. У 5 мірних колб об'ємом 50 мл наливали 20 мл води та 20 мл стандартних розчинів, які містили 0,02; 0,04; 0,06; 0,08 та 0,10 мг нікелю сульфату (у перерахунку на метал) та додавали 0,5 мл 0,05 н розчину йоду і 0,5 мл розчину диметилглюксиму. Колби доводили дистильованою водою до мітки. Після перемішування колби залишали у спокої на 10 хв, потім проводили спектрофотометричні визначення, використовуючи спектрофотометр Shimadzu UV-1800, та будували калібрувальний графік.

Аліквоту аналізованого розчину (20 мл) переносили у мірну колбу об'ємом 50 мл, додавали 20 мл води й далі проводили ті ж операції, що й під час приготування розчинів для градування. Через 10 хв розчини аналізували.

Вміст нікелю знаходили за калібрувальним графіком. Вимірювання для кожного розчину повторювали три рази. Розчини готували на дистильованій воді, використовуючи реактиви кваліфікації «хч».

Важливим моментом під час проведення сорбції є визначення оптимальної тривалості контакту іонообмінної смоли з розчином електроліту [16, с. 109]. Таке визначення можна провести за допомогою декількох методів. Фотометричний контроль процесу сорбції іонів нікелю є зручним

способом, оскільки дозволяє швидко проводити контроль поточного стану сорбції. Використання методу дає можливість проводити визначення концентрації іонів Ni^{2+} на рівня десятих долів міліграма на літр, що є близьким до величини ГДК(Ni^{2+}) у питній воді (0,1 мг/л). Для проведення подібних вимірювань під час роботи використовували спектрофотометр Shimadzu UV-1800; прилад має програмне забезпечення, яке дозволяє проводити запис експериментальних даних у поточному режимі. Загальний вигляд приладу та калібрувальні розчини, що містять комплексну сполуку диметилглюксиму з нікелем, наведений на рисунку 1; на рисунку 2 показаний знімок загального вигляду програмного забезпечення від розробника.

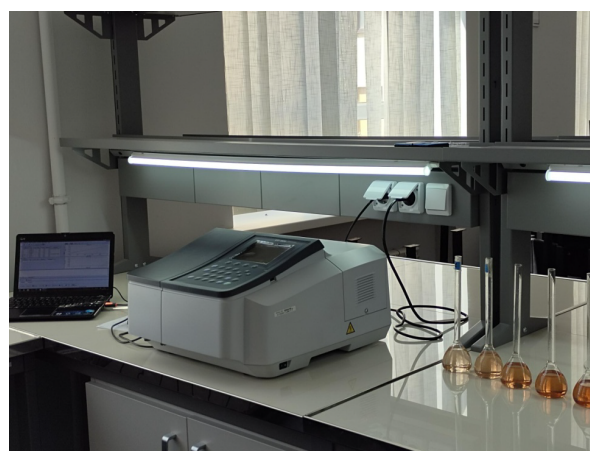


Рис. 1. Загальний вигляд спектрофотометра Shimadzu UV-1800 та лінійки калібрувальних розчинів

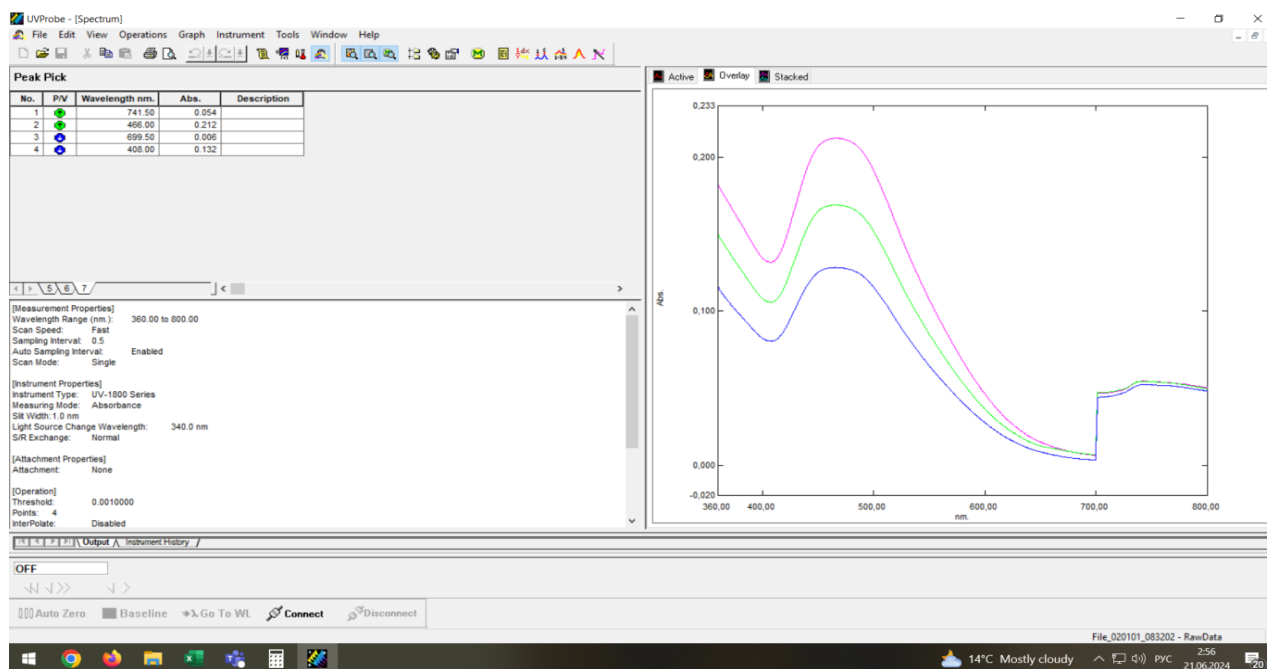


Рис. 2. Знімок загального вигляду програми від розробника

З метою експериментальної перевірки методики визначення мікрокількостей іонів нікелю у комплексній сполуці з диметилгліоксимом була використана серія стандартних калібрувальних розчинів, яка містила іони Ni^{2+} відомої концентрації. Концентрація іонів нікелю у калібрувальних розчинах знаходилась у межах 0,19–0,95 мг/л. Додавання до аліквоти калібрувальних розчину фіксаналу йоду та диметилгліоксиму обумовлювало їх вишневе забарвлення (рисунок 1, праворуч). Зменшення концентрації іонів металу викликало перехід забарвлення у коричнево-вишневе. Залежність інтенсивності забарвлення стандартних розчинів від концентрації іонів металу обумовлює можливість їх фотометричного визначення.

Результати перевірки вищеописаної методики фотометричного визначення іонів Ni^{2+} показані на рисунках 3 та 4. Зокрема, на рисунку 3 наведена серія спектрів, одержаних за результатами вимірювань стандартних розчинів. Вона дозволяє зробити висновок про те, що максимальне поглинання (оптична густина) розчинів, які містять комплекс нікелю з диметилгліоксимом, відповідає довжині хвилі $\lambda = 466$ нм. Отриманий за результатами фотометрування калібрувальний графік (рисунок 4) вказує на лінійну залежність між концентрацією іонів Ni^{2+} у розчинах та інтенсивністю їх поглинання.

Визначення величин максимумів поглинання одержаних спектрів дозволяє одержати залежність поглинання розчину (його оптичної

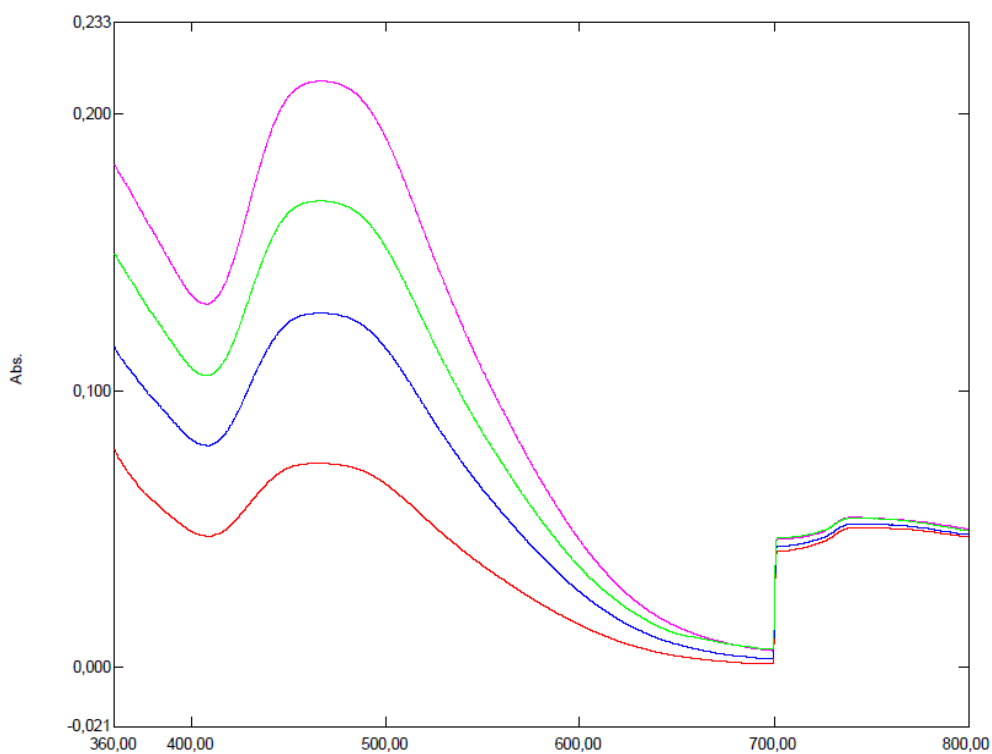


Рис. 3. Спектри поглинання стандартних розчинів комплексу іонів Ni^{2+} з диметилгліоксимом за окиснювальному середовищі йоду

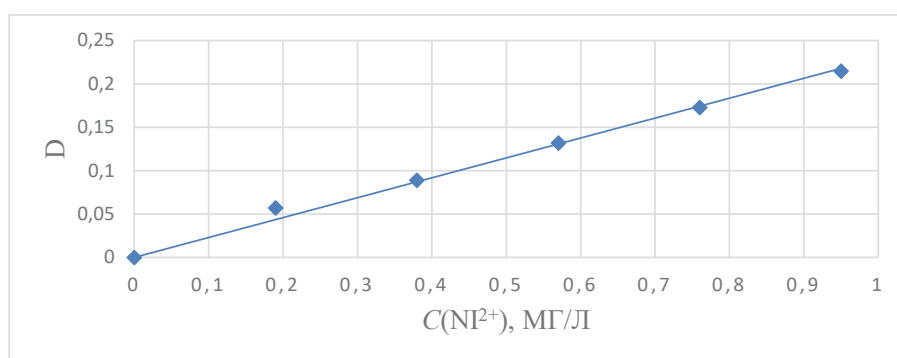


Рис. 4. Калібрувальний графік, отриманий обробкою спектрів з рисунка 3

густини D) від концентрації нікелю; дані показані на рисунку 4.

Таким чином, проведене дослідження вказує на придатність фотометричної методики визначення мікрокількостей іонів нікелю.

Висновки. Проведена експериментальна перевірка придатності спектрофотометричної методики визначення мікрокількостей іонів нікелю. За результатами проведених визначень

показано, що комплексна сполука нікелю з диметилпліоксимом у окиснювальному середовищі йоду характеризується максимумом поглинання за довжини хвилі $\lambda = 466$ нм. Одержані спектри поглинання дозволили отримати калібрувальний графік у вигляді лінійної залежності оптичної густини розчинів від концентрації іонів Ni^{2+} , що дозволяє вважати обрану аналітичну методику коректною.

Список літератури:

1. Mitra S., Chakraborty A.J., Tareq A.M., Emran T.B., Nainu F., Khusro A., Idris A.M., Khandaker M.U., Osman H., Alhumaydhi F.A., Simal-Gandara J. Impact of Heavy Metals on the Environment and Human Health: Novel Therapeutic Insights to Counter the Toxicity. *Journal of King Saud University – Science*. 2022. Vol. 34. Iss. 3. 101865. <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2022.101865>
2. Singh V., Ahmed G., Vedika S., Kumar P., Chaturvedi S.K., Rai S.N., Vamanu E., Kumar A. Toxic Heavy Metal Ions Contamination in Water and Their Sustainable Reduction by Eco-friendly Methods: Isotherms, Thermodynamics and Kinetics Study. *Scientific Reports*. 2024. Vol. 14. 7595. <https://doi.org/10.1038/s41598-024-58061-3>
3. Rajoria S., Vashishtha M., Sangal V.K. Heavy Metal Ions in Wastewater: A Review on Detection and Toxicity. *Chemical Engineering and Process Techniques*. 2023. Vol. 8. Iss. 3. <https://doi.org/10.47739/2333-6633/1082>
4. Jomova K., Alomar S.Y., Nepovimova E., Kuca K., Valko M. Heavy Metals: Toxicity and Human Health Effects. Review Article. *Archives of Toxicology*. 2025. Vol. 99. P. 153–209. <https://doi.org/10.1007/s00204-024-03903-2>
5. Nishat A., Yusuf M., Qadir A., Ezaier Y., Vambol V., Khan M.I., Moussa S.B., Kamyab H., Sehgal S.S., Prakash C., Yang H.-H., Ibrahim H., Eldin S.M. Wastewater Treatment: A Short Assessment on Available Techniques. *Alexandria Engineering Journal*. 2023. Vol. 76. P. 505–516. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.06.054>
6. Malik L.A., Bashir A., Qureashi A., Pandith A.H. Detection and Removal of Heavy Metal Ions: A Review. *Environmental Chemistry Letters*. 2019. Vol. 17. P. 1495–1521. <https://doi.org/10.1007/s10311-019-00891-z>
7. Saleh T.A., Mustaqeem M., Khaled M. Water Treatment Technologies in Removing Heavy Metal Ions from Wastewater: A Review. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* 2022. Vol. 17. 100617. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2021.100617>
8. Hegazy I., El-Sheikh R., Gouda A.A., Ali H.H., Hassanin M.A., Salem A.R. Extraction of Some Heavy Metal Ions from Aqueous Solutions with New Eco-friendly Solvents. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* Received. 2025. <https://doi.org/10.1080/03067319.2024.2445101>
9. Alqahtani Z., Alghamdi N., Robshaw T.J., Dawson R., Ogden M.D., Buckely A., Grell M. Water-Gated Transistor Using Ion Exchange Resin for Potentiometric Fluoride Sensing. *Micromachines*. 2020. Vol. 11. 923. <https://doi.org/10.3390/mi11100923>
10. Lyu Y., Gan S., Bao Y., Zhong L., Xu J., Wang W., Liu Z., Ma Y., Yang G., Niu L. Solid-Contact Ion-Selective Electrodes: Response Mechanisms, Transducer Materials and Wearable Sensors. *Membranes*. 2020. Vol. 10. 128. <https://doi.org/10.3390/membranes10060128>
11. Pylypenko O., Zaitseva I., Panayotova T. “Smart” Sorbents Based on Iminodiacetic Acid for Selective Sorption of Heavy Metal Ions. *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2023. Vol. 80. P. 382–390. http://dx.doi.org/10.1007/978-3-031-46877-3_34
12. Булавина Д.А., Зайцева І.С., Пилипенко О.І. Нікель – прихована хімічна небезпека. Сталій розвиток міст: поствоєнний період : матеріали конференції. Харків, 2024. С. 221–223.
13. Шаповал В.М., Зайцева І.С., Пилипенко О.І. Очищення стічних вод від іонів нікелю методом іонної сорбції. Сталій розвиток міст: поствоєнний період : матеріали конференції. Харків, 2024. С. 223–225.
14. Jasim A.Q., Ajjam S.K. Removal of Heavy Metal Ions from Wastewater Using Ion Exchange Resin in a Batch Process with Kinetic Isotherm. *South African Journal of Chemical Engineering*. 2024. Vol. 49. P. 43–54. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2024.04.002>
15. Silval D.L., Brunner G. Desorption of Heavy Metals from Ion Exchange Resin with Water and Carbon Dioxide. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2006. Vol. 23. No. 02. P. 213–218. <https://doi.org/10.1590/S0104-66322006000200008>
16. Зайцева І.С., Комихов С.О., Чебанов В.А., Десенко С.М. Спектроскопія ядерного магнітного резонансу в аналізі об'єктів довкілля. Комунальне господарство міст. 2017. Вип. 135. С. 108–111.

Shapoval V.M., Pylypenko O.I., Zayceva I.S., Panayotova T.D., Smirnov O.O.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICROQUANTITY OF NICKEL IONS IN SULPHATE SOLUTIONS

The presented work shows the importance of the problem of removing a dangerous class of pollutants – heavy metal ions – from wastewater. A brief overview of existing methods of water purification from these ions, their advantages and disadvantages is provided. It is shown that ion-exchange sorption is a promising purification method. The importance of conducting current control of sorption and its final result is indicated and it is proposed to use an optical analysis method for this purpose. An experimental verification of the method of photometric determination of nickel ions from the composition of its complex compound with dimethylglyoxime in the oxidizing medium of iodine was carried out. To perform the work, a series of standard solutions of nickel sulfate with a given concentration of nickel ions was prepared. An iodine solution and a 1% alkaline solution of dimethylglyoxime were added to a selected aliquot of the standard solution. As a result of the formation of a complex compound, the solutions were colored; depending on the concentration of nickel ions, the color of the solutions changed from cherry to brown-cherry. After adding reagents and holding the solution samples for 10 minutes, their photometry was carried out using a Shimadzu UV-1800 spectrophotometer. According to the measurement results, a series of absorption spectra of standard sulfate solutions was obtained. The maximum absorption in the optical spectra corresponded to the wavelength $\lambda = 466$ nm. Processing the obtained series of spectra (determination of the values of the absorption maxima) made it possible to obtain the dependence of the absorption of solutions (their optical density D) on the concentration of nickel in the medium. The obtained calibration graph is a linear dependence, which indicates the suitability of the proposed spectrophotometric analysis method for determining the concentration of nickel ions during ion-exchange sorption by a cation exchanger from sulfate solutions at the level of microquantities.

Key words: nickel, heavy metal ions, sorption, ion exchange resin, spectrophotometry, dimethylglyoxime, functional group.