

Визначені нами величини рКа нітрогеновмісних органічних основ, які відповідають їхній електронодонорній здатності у воді та органічних розчинниках, дозволили побудувати ряди основності. Ряд основності вивчених амінів у воді складає: анілін □ ГМТА □ піридин □ ТЕЛА □ морфолін □ ДЕЛА □ БА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин. Як встановлено нами, основність у етанолі відповідає послідовності: ГМТА □ ТЕЛА □ морфолін □ БА □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин. Основність у ацетоні: ГМТА □ БА □ ТЕЛА □ морфолін □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин, а основність у ацетонітрилі – наступна: ГМТА □ ТЕЛА □ морфолін □ БА □ ДЕЛА □ МЕЛА □ ОА □ піперидин.

Одержані нами результати можуть бути застосовані для створення простих титриметричних методик визначення вмісту нітрогеновмісних органічних основ у різних об'єктах, а також з метою моніторингу стану навколишнього середовища.

### РЕЗЮМЕ

Методом потенціометричного титрування визначені константи дисоціації деяких амінів, аміноспиртів у воді, органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, ацетонітрилі, N,N-диметилформаміді, 1,4-діоксані) і водно-органічних сумішах на їхній основі. Встановлені закономірності зміни величин рКа в залежності від електронодонорної здатності аміну та складу водно-органічного середовища.

### РЕЗЮМЕ

Методом потенциометрического титрования определены константы диссоциации некоторых аминов, аминоспиртов в воде, органических растворителях (этанол, ацетон, ацетонитрил, N,N-диметилформамид, 1,4-диоксан) и водно-органических смесях на их основе. Установлены закономерности изменения величин рКа в зависимости от электронодонорной способности амина и состава водно-органической среды.

### SUMMARY

Concentrative constants dissociation of some amines and amine alcohols have been determined through the method of potentiometric titration. Such mediums as water, organic solvent ( ethanol, acetone, acetonitrile, dimethylformamide, dioxane) and water organic mixtures on the base of the solvent have been chosen. The regularity of the value changes of pKa in dependence of electron-donor abilities of amine and composition of water-organic medium have been established.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Мчедлов-Петросян Н. О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах / Н. О. Мчедлов-Петросян. – Харьков: Изд. ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. – 326 с.
2. Денеш И. Титрование в неводных средах / И. Денеш. – М.: Мир, 1971. – 416 с.
3. Крешков А. П. Аналитическая химия неводных растворов / А. П. Крешков. – М.: Химия, 1982. – 256 с.
4. Альберт А. Константы ионизации кислот и оснований / А. Альберт, Е. Сергент – М., Л.: Химия, 1964. – 179 с.
5. Пальм В. А. Основы количественной теории органических реакций / В. А. Пальм. – Л.: Химия, 1967. – 356 с.
6. Титриметрические методы анализа неводных растворов / Под ред. В. Д. Безуглого. – М.: Химия, 1986. – 384 с.

*Поступило до редакції 03.04.2015 р.*

**Л. Я. Нечитайло, Г. М. Ерстенюк**  
**Івано-Франківський національний медичний університет**

УДК 543.3 + 628.161.2

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ВИКОРИСТАННЯ ПРИРОДНОГО СОРБЕНТУ ДЛЯ ОЧИЩЕННЯ ПИТНОЇ ВОДИ ВІД НІТРАТ-ЙОНІВ

Екологічна ситуація, що склалася сьогодні в Україні, зумовила значне забруднення природних джерел водопостачання різноманітними хімічними речовинами, зокрема нітратами. Дана проблема безперечно є гострою для України, де величезні площі зайняті сільськогосподарськими угіддями. Хімізація сільського господарства виявляється дуже небезпечною при порушеннях технологічних норм застосування та зберігання хімічних речовин [1]. Як наслідок, в багатьох сільських районах України з інтенсивним використанням мінеральних і органічних добрив, питна вода містить нітрати в кількостях, що перевищують гранично допустиму концентрацію [2].

Аналіз стану питної води джерел Прикарпатського регіону [3, 4] показав, що частина жителів краю споживає воду, де вміст нітратів перевищує не тільки фізіологічні межі, а й гранично допустимі норми, що зумовлює зростання нітратного навантаження на живі організми. З літературних даних [5, 6] відомо, що токсична дія нітратів зумовлює порушення метаболічних процесів в організмі людини

та тварин. Доведено їх канцерогенну дію, особливо у разі тривалого і систематичного надходження в організм людини. Саме тому важливим є дослідження хімічного складу водойм регіону і аналіз чинників, які впливають на здоров'я населення та пошуки методів і засобів для покращення якості питної води.

В зв'язку з цим є доцільним знайти нові підходи до очищення водних систем. Природою створені безпечні методи очищення води, що полягають в адсорбції антропогенних забруднювачів при проходженні води через горизонти мінералів, що дозволяє зберегти її структуру та мінералізацію. Для очищення вод найбільш часто використовують природні сорбенти, зокрема цеоліти. Відомо [ 8, 9], що один з найкращих природних мінералів – адсорбентів, які очищають воду від йонів важких металів і при цьому не змінюють її хімічний склад є, зокрема цеоліти. Найпоширенішим представником цеолітів є клиноптилоліт Сокирницького родовища (Закарпатська область). Слід відмітити, що клиноптилоліт – це каркасний алюмосилікат, у внутрішньому кристалічному просторі якого розміщені обмінні катіони лужних та лужноземельних металів та молекули води. Особливістю каркасних цеолітів є пориста структура. Природні цеоліти проявляють йонообмінні, а після видалення з їхніх порожнин молекул води, адсорбційні властивості, що в свою чергу зумовлює широке застосування цеолітів у промисловості, сільському господарстві, медицині. Дослідження вітчизняної сировинної бази та створення технологій її ефективного використання, зокрема застосування сорбентів для водоочищення – актуальна проблема на даний час. Потужні геологічні запаси, дешеве виробництво, проста підготовка до транспортування, можливість використання відпрацьованих сорбентів у інших технологіях – основні переваги використання природних мінералів.

За даними ряду досліджень [7, 8] природний клиноптилоліт застосовують для дезактивації радіоактивних стічних вод. Його з успіхом використовують для видалення з розчинів катіонів різноманітних металів [10, 12]. Цеоліт виявляє достатньо високу спорідненість до йонів  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$ ,  $Cd^{+2}$ ,  $Pb^{+2}$ , що дає змогу застосовувати його для видалення цих йонів із стічних та природних вод [11, 12]. Досліджено можливість використання клиноптилоліту для очищення хромовмісних стоків поліграфічного виробництва [13], розроблена технологія очищення природної води від сполук амонію [14]. Запропоновано технології адсорбційного очищення купрумвмісних вод [15], а також природних підземних вод з наднормативними концентраціями флуорид-аніонів [16].

Однак, проведений аналіз літературних даних не дав змогу оцінити можливість застосування природного клиноптилоліту для очищення питної води від надмірного вмісту нітратів.

Мета роботи полягала у дослідженні адсорбційних властивостей клиноптилоліту та можливості використання його як перспективного адсорбенту для очищення питної води від надмірного вмісту нітратів.

Актуальність досліджень пояснюється перш за все пошуком нових методів очищення питної води в умовах постійного використання хімічних реагентів та погіршення екологічної ситуації в регіоні.

#### Експериментальна частина

Для проведення досліджень використовували клиноптилоліт Сокирницького родовища. Основні характеристики Сокирницького клиноптилоліту, відповідали ТУ У 14.5-00292540.001-2001 та були наступними: хімічна формула -  $Na [AlSi_5O_{12}] \cdot 6H_2O$ ; хімічний склад (у мас. %):  $SiO_2$  – 76.10;  $Al_2O_3$  – 12.4;  $K_2O$  – 2.3;  $CaO$  – 2.1;  $Na_2O$  – 2.2;  $Fe_2O_3 + FeO$  – 1.5;  $TiO_2$  – 0.1;  $P_2O_5$  – 0.1;  $MgO$  – 0.08;  $MnO$  – 0,04. Склад клиноптилолітового туфу з Сокирницького родовища в Закарпатській області такий:  $85 \pm 6$  % клиноптилоліту, домішки кварцу, слюди та польового шпату. У роботі використовували гранульовану фракцію з діаметром зерен 0.25 мм. Сорбент перед використанням промивали дистильованою водою і просушували на повітрі. Для проведення експерименту готувались модельні розчини шляхом розчинення солі  $KNO_3$  в дистильованій воді з такими концентраціями нітрат-йонів 31.2; 40.8; 109.4 мг/л. Діапазон концентрацій відповідав рівню нітрат-йонів в реальних умовах. Згідно з державним стандартом, граничнодопустима концентрація нітрат-йонів становить – 45 мг/л. Для визначення адсорбційних властивостей цеоліту відносно нітрат-йонів в скляні колби поміщали по 100 мл модельного розчину з різними концентраціями і додавали наважки цеоліту відповідно: 1, 2 та 4 г. Досліджуваний розчин перемішували протягом 10 хв., потім розчин через певні проміжки часу (0.5, 1, 2 та 24 год.) відбирали для аналізу на вміст нітрат-йонів. Попередньо пробу відфільтровували за допомогою фільтрувального паперу. Потенціометричним методом з використанням йонселективного електроду визначали концентрацію нітрат-йонів.

**Обговорення результатів**

Сорбція компонентів із розчину у великій мірі залежить від співвідношення кількості сорбенту та часу контактування фаз. Тому першим етапом нашої роботи було дослідження впливу маси сорбенту (1, 2, 4 г) на сорбційну здатність природного клиноптилоліту. На основі проведеного експерименту виявлено, що для модельних розчинів з концентрацією нітрат-йонів 31.2 та 40.8 мг/л найбільшу сорбцію спостерігали при масі сорбенту 1 г. Подальше збільшення маси сорбенту (2-4 г) призводить до поступового зростання сорбції нітрат-йонів, але дещо менше (табл. 1). Можливо, це пов'язано з встановленням найоптимальнішого співвідношення між сорбованою речовиною та поверхнею сорбенту для встановлення сорбційної рівноваги.

У модельних розчинах з концентрацією нітрат-йонів 109.4 мг/л при масі сорбенту 1-2 г ефективність вилучення нітрат-йонів значно нижча. Проте ефективність процесу адсорбції зростає при збільшенні кількості сорбенту до 4 г, що можливо пояснюється збільшенням поверхні, на якій проходить сорбція (табл. 1).

**Таблиця 1**

**Зміна концентрації нітрат-йонів у питній воді**

	Початкова концентрація нітрат-йонів мг/л		
	31.2	40.8	109.4
	Залишкова концентрація нітрат-йонів мг/л		
	Маса сорбенту – 1г		
Час год			
0.5	24.3	37.1	99.6
1	24.6	37.2	100.4
2	24.2	37.8	100.4
24	25.2	38.3	99.9
	Маса сорбенту – 2 г		
0.5	25.1	37.2	99.9
1	24.6	36.1	99.9
2	24.9	36.6	102.6
24	23.5	37.1	97.6
	Маса сорбенту – 4 г		
0.5	24.6	37.2	104.9
1	25.4	37.5	98.6
2	25.7	36.3	102.6
24	23.3	37.8	93.9

Наступним кроком було встановлення залежності вилучення нітрат-йонів з модельних розчинів від часу контакту клиноптилоліту з забрудненою водою.

Як видно із графіків (рис. 1, 2), процес сорбції проходить за двома механізмами з різним перебігом в часі. В перші 30 хв., швидкість процесу зростає, можливо за рахунок того, що йони займають вільні активні центри на поверхні клиноптилоліту, після чого швидкість процесу помітно знижується і починається адсорбція в порах мінералу, яка має помірний характер до встановлення сорбційної рівноваги впродовж 60 хв.

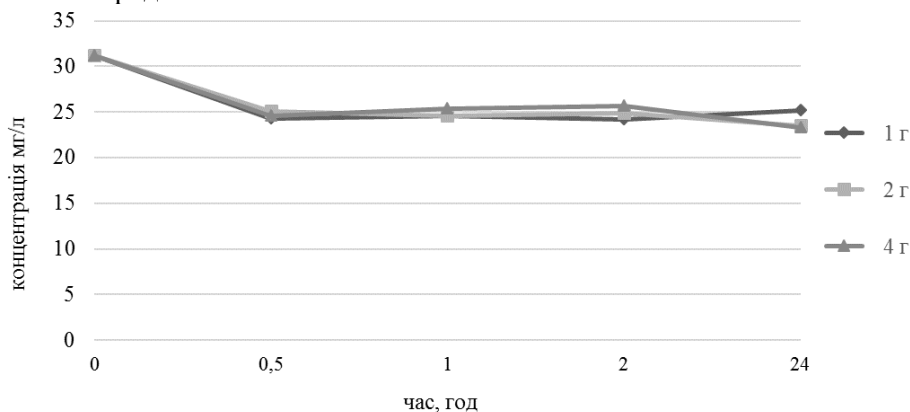


Рис. 1. Зміна концентрації нітрат - йонів від часу (початкова каонцентрація 31.2 мг/л)

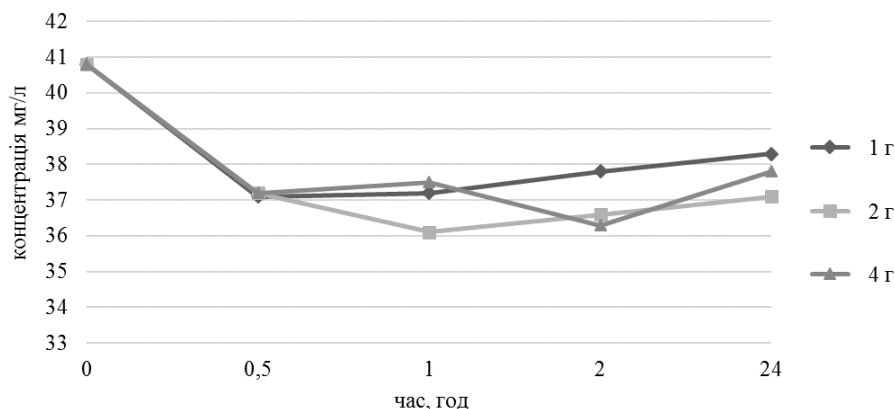


Рис. 2. Зміна концентрації нітрат - йонів від часу (початкова концентрація 40.8 мг/л)

Досліджуючи процес сорбції за рахунок збільшення часу контактування (24 год.), нами встановлено, що поглинаюча здатність сорбенту для розчинів з низьким вмістом нітрат-йонів (31.2 і 40.8 мг/л) відбувається рівномірно за часом з оптимальною масою сорбенту 1 г. Для розчинів з високою концентрацією нітратів ефективність процесу адсорбції значно краще відбувається за рахунок збільшення часу контактування і з оптимальною масою сорбенту – 4 г (рис. 3).

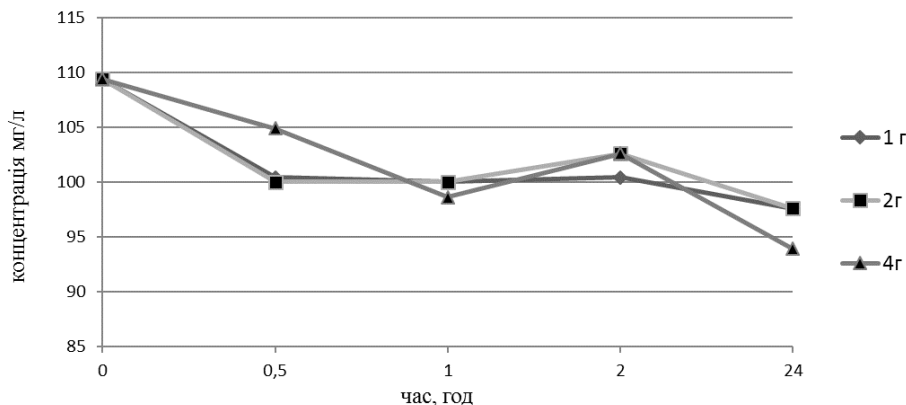


Рис. 3. Зміна концентрації нітрат - йонів від часу (початкова концентрація - 109.4 мг/л)

Таким чином, експериментальні дослідження дозволили встановити, що для розчинів з низьким вмістом нітрат-йонів у воді максимальне поглинання відбувається на поверхні адсорбенту з масою – 1 г з встановленням адсорбційної рівноваги впродовж перших 30 хв. експерименту. При збільшенні концентрації нітрат-йонів ефективність процесу сорбції зростає за рахунок збільшення маси сорбенту до 4 г і з встановленням адсорбційної рівноваги впродовж першої доби.

### Висновки

Досліджено адсорбційні властивості природного мінералу Сокирицького родовища щодо нітрат-йонів. Здатність клиноптилоліту адсорбувати як низькі, так і високі концентрації нітрат-йонів у модельних розчинах, дають підстави пропонувати цей природний адсорбент, як ефективний засіб для вилучення їх з водних об'єктів.

Одержані нами результати вказують на необхідність продовження експериментальних досліджень, зокрема щодо ефективності застосування клиноптилоліту за умов забруднення питної води нітратами та солями важких металів.

### РЕЗЮМЕ

Експериментально досліджено процес сорбційного очищення води природним мінеральним сорбентом клиноптилолітом від вмісту нітрат-йонів. Встановлена залежність між кількістю адсорбенту та залишковою концентрацією нітрат-йонів у питній воді. Досліджено час встановлення сорбційної рівноваги на природному клиноптилоліті.

### РЕЗЮМЕ

Экспериментально исследован процесс сорбционной очистки водных объектов природным минеральным сорбентом клиноптилолитом от избыточного содержания нитрат - ионов. Установлена

зависимость между количеством адсорбента и остаточной концентрацией нитрат - ионов в питьевой воде. Исследовано время сорбционного равновесия на природном клиноптилолите.

### SUMMARY

Experimental researches the sorption purification of water bodies natural sorbent mineral clinoptilolite from excessive nitrate content - ions. The dependence between the amount of adsorbent and the residual concentration of nitrate - ions in water. Investigated the installation equilibrium sorption on natural clinoptilolite.

### ЛІТЕРАТУРА

1. Коваль В. В. Динаміка забруднення вод сільськогосподарського призначення нітратами в умовах Полтавської області / В. В. Коваль, В. О. Наталочка, С. К. Ткаченко // Вісник Полтавської державної аграрної академії. – 2011. – № 2. – С. 32 – 36.
2. Вашкулат М. П. Актуальні гігієнічні аспекти застосування пестицидів, мінеральних та органічних добрив у сільському господарстві / М. П. Вашкулат // Актуальні питання гігієни та екологічної безпеки України. Збірка тез доповідей науково-практичної конференції. – Київ, 2008. – Вип. 8. – С. 21, 22.
3. Нечитайло Л. Я. Аналіз сезонної динаміки змін рівня нітратів у водоймах Прикарпаття та їх вплив на мікроелементний склад печінки та нирок експериментальних тварин / Л. Я. Нечитайло, Г. М. Ерстенюк // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія. – 2011. – Вип. № 1 (25). – С. 102 – 106.
4. Нечитайло Л. Я. Порівняльний аналіз хімічного складу води рівнинної зони Прикарпаття / Л. Я. Нечитайло, Г. М. Ерстенюк // Вісник національного університету «Львівська політехніка». Серія хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2011. – № 700. – С. 282 – 287.
5. Горішна О. В. Екологія довкілля і стан здоров'я дітей. Антропогенна дія нітратів / О. В. Горішна // Перинатологія та педіатрія. – 2001. – № 1. – С. 60 – 63.
6. Пікуль К. В. Стан здоров'я школярів, які мешкають в умовах нітратного навантаження організму / К. В. Пікуль // Педіатрія, акушерство та гінекологія. – 2004. – № 2. – С. 39 – 43.
7. Самаріна М. О. Порівняльна оцінка впливу цеоліту натурального та модифікованого на зниження вмісту  $^{137}\text{Cs}$  у молоці дійних корів / М. О. Самаріна // Збірник наукових праць. Проблеми зооінженерії та ветеринарної медицини. – Вип. 17(42). – Ч.1. – С. 66 – 75.
8. Сорокіна К. Б. Застосування природних дисперсних мінералів і їх модифікованих аналогів для покращення процесів очищення та доочищення питної води / К. Б. Сорокіна // Научно – технический сборник. Коммунальное хозяйство городов. – 2006. – № 74. – С. 158 – 160.
9. Слободяник М. С. Перспективи застосування Сокирицького клиноптилоліту для очищення забрудненої природної води та стічної води / М. С. Слободяник, О. В. Петренко, Е. С. Яновська [та ін.] // 4-я Международная конференция «Сотрудничество для решения проблемы отходов». – Харьков, 2007. – С. 273, 274.
10. Безденежних Л. Я. Можливості адсорбційного очищення стічних вод від іонів важких металів / Л. Я. Безденежних, Т. М. Алексєєва // Екологічна безпека. – 2009. – № 2(6). – С. 54 – 57.
11. Васильченко В. О. Сорбція Zn (II) на Закарпатському клиноптилоліті / В. О. Васильченко, Г. В. Гришук, М. М. Сухнацький // Вісник Львівського університету. Серія хімічна. – 2011. – Вип. 52. – С. 148 – 158.
12. Денисова Т. И. Сорбционное концентрирование ионов тяжелых металлов природными сорбентами / Т. И. Денисова, Т. Г. Шрамкова, Д. И. Швец [та ін.] // Тези доповідей VIII Української конференції з аналітичної хімії з міжнародною участю. 8 – 12 вересня 2008. – Одеса. – С. 43.
13. Василечко В. Адсорбція Cr(III) на Закарпатському клиноптилоліті / В. Василечко, Г. Гришук, А. Белікова // Вісник Львів. УН-ТУ Серія хім. – 2005. – Вип.46. – С. 148 – 156.
14. Мальований М. С. Дослідження екологічних та технологічних аспектів очищення питної води від іонів амонію природними дисперсними сорбентами / М. С. Мальований, Г. В. Сакалова, Н. Ю. Черномаз [та ін.] // Экология и промышленность. – 2011. – № 1. – С. 47 – 51.
15. Иванов В. М. Сорбция ионов меди (II) висмутом I, иммобилизованным на природном цеолите / В. М. Иванов, Р. А. Полянский, А. А. Седова. // Вестн. Моск. Ун-та. Серия 2. Химия. – 2005. Т.46, – № 1. – С. 61 – 65.
16. Волошин М. Д. Реагентне очищення стічних вод від фосфатів хлоридами алюмінію, заліза та кальцію / М. Д. Волошин, А. В. Іванченко // Вопросы химии и химической технологи. – 2009. – № 1. – С. 127, 128.

*Поступило до редакції 11.03.2015 р.*