

ГЕТЕРОГЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ДЕТОКСИКАЦИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

© 2024 г. Н. А. Скорик^{1,*}, О. А. Асочаков¹, А. А. Серегина²

¹ Национальный исследовательский Томский государственный университет,
Томск, 634000 Россия

² Главное управление Министерства чрезвычайных ситуаций России по Томской области, Томск, 634000 Россия
*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Поступило в редакцию 22 октября 2023 г.

После доработки 1 апреля 2024 г.

Принято к печати 7 апреля 2024 г.

Приведены условия синтеза малорастворимых солей свинца, кадмия, ртути(II), меди(II) и железа(II, III) с анионами некоторых органических кислот H_mL . По данным их растворимости (ионная сила $I = 0.1$) рассчитаны константы растворимости K_S , по соотношению $[M^{n+}]/ПДК_M$ сделаны выводы о применимости малотоксичных органических лигандов в качестве осадителей (антидотов) токсичных ионов металлов; показано, что дезактивация также возможна при окислительно-восстановительной реакции ртути(II), меди(II) с аскорбиновой кислотой. По данным адсорбции на активированном угле установлен ряд ионов по уменьшению сорбции (дезактивирующей способности): Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). Данные по адсорбции дополняют результаты реагентных методов исследования детоксикации ионов металлов.

Ключевые слова: токсиканты, дезактивация, осаждение, восстановление, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044460X24020161, **EDN:** GUABAO

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время загрязнение биосферы токсичными металлами представляет серьезную проблему для окружающей среды и здоровья человека. Отсюда возникает проблема дезактивации (детоксикации) ионов токсичных металлов в природных, питьевых, сточных водах и в живых организмах, а также проблема создания антидотов (антидот – противоядие), что снизит риск химической опасности для населения. Антидоты инактивируют яды посредством химического или физико-химического взаимодействия с ними в организме или устраняют последствия воздействия ядов на организм, антидоты разработаны лишь для ограниченной группы токсикантов. На современном этапе развития медицины, биохимии, химии, быстро развивающейся науки токсикологии, вычислитель-

ной техники возможен научно обоснованный поиск различных антидотов.

Поиск путей дезактивации в водных объектах и организмах таких металлов как кадмий, свинец, ртуть, медь, железо и др. может включать поиск малорастворимых соединений указанных металлов с малотоксичными лигандами; поиск нетоксичных, недорогих адсорбентов; малотоксичных лигандов, дающих прочные однолигандные и смешанно-лигандные комплексы с ионами-токсикантами; окислительно-восстановительных реакций, приводящих, например, к восстановлению токсиканта с образованием малорастворимого соединения или свободного металла (например, $Hg^{2+} \rightarrow Hg_2^{2+} \rightarrow Hg_2Cl_2 \rightarrow Hg$). Важным является изучение химических и физико-химических основ методов, применяемых при дезактивации ионов металлов.

Токсическое действие ионов металлов на организм обусловлено связыванием их с аминокислотами, пептидами, белками и вытеснением ионов металлов (кобальта, марганца, железа и др.) из биокмплексов организма с образованием более стойких комплексов [1]. Чаще всего используют три основных способа дезактивации токсичных металлов в водных объектах и живых организмах – осаждение, комплексообразование, сорбцию.

Загрязнение сточных вод токсичными металлами возникает из-за промышленных производств. Важен вопрос очистки сточных вод, установление ПДК токсичных веществ в них перед сбросом в водоемы различного назначения. Существуют разнообразные методы очистки сточных вод: механические, химические (реагентные), физико-химические (основаны на процессах коагуляции, экстракции, сорбции, электролиза, ионного обмена, обратного осмоса), биологические методы. При очистке обычно комбинируют несколько методов.

При очистке сточных вод, содержащих различные соединения ртути, хрома, кадмия, цинка, свинца, меди, никеля, мышьяка и другие вещества, наибольшее распространение получил реагентный метод, включающий в себя процессы нейтрализации, окислительно-восстановительные реакции, реакции комплексообразования, осаждения и переработку образующихся осадков. Реагентный метод позволяет довольно полно удалять из стоков ионы токсичных металлов, снижая их содержание до значений ПДК, позволяющих осуществлять возврат очищенной воды в производство.

Наиболее изучен метод осаждения. Реагенты-осадители переводят растворимые соединения металлов в нерастворимые осадки (гидроксиды, сульфиды, карбонаты и др.). Константа растворимости K_S или ПР (произведение растворимости) является одной из основных характеристик малорастворимого осадка. Пользуясь этой характеристикой, можно изменять растворимость осадка; рассчитывать оптимальные условия осаждения ионов-токсикантов; предвидеть, какими реакциями осаждения лучше пользоваться для их дезактивации. При восстановительной очистке используют сульфат железа(II), диоксид серы, гидросульфит натрия. Так, ртуть(II) можно удалить в виде малорастворимого сульфида ртути(II), восстановлением до металла, сорбционным методом

или методом ионного обмена. Катионы свинца удаляются сорбцией цеолитами, гидроксидами железа, концентратом глауконита при $pH = 5$ и 6 [2] и ионообменниками. Очистка стоков от кадмия осуществляется в виде малорастворимых сульфидов, медь осаждают известью в виде основного карбоната, для удаления железа используют аэрацию, реагентные методы (озон, известь, сода и др.), электродиализ, адсорбцию.

При сорбционных извлечениях ионов токсичных металлов используются синтетические смолы, активированный уголь, цеолиты, глины, отходы различных производств, углеродные волокнистые материалы.

В питьевую воду токсичные металлы попадают природными и антропогенными способами. Для удаления из воды ионов металлов используют обратноосмотические установки, фильтры на основе ионообменных смол, установки электродиализа. Большое число разнообразных работ посвящено вопросам удаления токсичных металлов из водных сред. Так, показано, что дождевые черви нейтрализуют токсичные металлы с помощью металлсвязывающего белка кишечника, богатого глутаминовой кислотой [3]. Кадмий поддается детоксикации в печени и гонадах диких белых присосок (*Catostomus commersonii*), связываясь с металлотионеинами [4]. Детоксикационной способностью к кадмию, цинку обладают пресноводные двусторчатые моллюски [5].

В настоящее время разрабатываются эффективные методы детоксикации металлов (Pb^{2+} , Hg^{2+}) с помощью растений и их отходов: биосорбция растениями включает ионный обмен, хелатирование, адсорбцию и захват ионов [6]. Кальций-альгинатные гранулы из отходов подсолнечника служат адсорбентом для удаления кадмия из сточных вод [7]. Разнообразны способы обезвреживания ртути. Исходные и модифицированные гидрогели альгината кальция $(C_{12}H_{14}O_{12}Ca)_n$ обладают способностью адсорбировать ионы ртути из водных и ферментных сред [8]. Шарики из альгината кальция могут применяться для спасения людей, отравившихся соединениями ртути. Показано эффективное (134.9 мг/г при $pH = 5$) удаление ртути из водного раствора с использованием недорогого биосорбента – макрогрибов *Lactarius acerrimus macrofungus* [9]. Биодобриение биочар (Biochar – древесный уголь, который произ-

водят пиролизом биомассы в отсутствие кислорода), модифицированный Na_2S , показал высокую сорбционную способность по отношению к ртути(II) за счет образования осадка HgS [10]. Активированный гидроксидом калия уголь, приготовленный из кукурузных початков, использован для удаления Hg^{2+} из водного раствора [11]. Исследована адсорбция иона ртути(II) из водного раствора с использованием модифицированной топливной золы пальмового масла [12]. В работе [13] приведены характеристики сорбции ртути и кадмия волокнистым слабокислотным ионообменником (К-4) и гранулированным активированным углем на основе древесины, поглощение металла увеличивается с увеличением pH.

В организм токсичные металлы попадают из питьевой и сточных вод, промышленных отходов, выбросов топлива, пестицидов из сельхозпродуктов и др. Детоксикация организма (естественная, искусственная, антидотная) – комплекс лечебных мероприятий по прекращению воздействия токсичных веществ и удалению их из организма. В детоксикации важное место занимает получение и применение антидотов (адсорбенты; химические реагенты – окислители, восстановители, осадители, хелатообразователи и т. д.; биохимические и иммунологические антидоты). Систематизация антидотов условна, механизм их действия сложен и разнообразен. При хронической интоксикации кадмием, ртутью и свинцом при лечении применяют модифицированные и композиционные сорбенты на основе активированных углей [14].

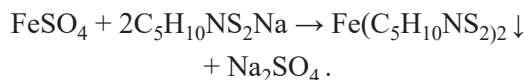
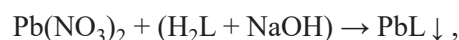
Цель настоящей работы состояла в исследовании гетерогенных равновесий в модельных системах (водные растворы с определенной ионной силой), в которых определяли растворимость синтезированных малорастворимых осадков ионов токсичных металлов с анионами органических кислот для нахождения констант растворимости K_S осадков и определения по величине K_S природы аниона-осадителя для иона металла; а также определяли дезактивацию (%) иона-токсиканта при окислительно-восстановительных реакциях с образованием осадков и при процессах сорбции.

В работе решены следующие задачи: изучено взаимодействие ионов ртути(II), кадмия, свинца, меди(II) и железа(II, III) с малотоксичными и чаще всего применяемыми в биохимической, медицинской

практике органическими кислотами, такими как аскорбиновая ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, H_2Asc), лимонная ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, H_3Cit), винная ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$, H_2Tar), глутаровая ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$, H_2Glut), аспарагиновая ($\text{C}_4\text{H}_7\text{NO}_4$, H_2Asp), миндальная ($\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$, HMind), янтарная ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4$, H_2Suc), никотиновая ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, HNic) и с диэтилдитиокарбаматом натрия $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$. Для синтезированных солей ионов указанных металлов (M^{n+}) с анионами кислот H_mL изучена растворимость, по данным которой определены константы растворимости K_S солей; проведены реакции восстановления ионов ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой и адсорбция ионов металлов (Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+}) на активированном угле.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для синтеза солей взяты нитраты, хлориды, сульфаты токсичных металлов и органические кислоты H_mL или их соли:



Синтезированные соли анализировали на содержание металла, оксида металла и воды (табл. 1).

Расчет константы растворимости соли $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2$ (табл. 2) проводили по формуле (1):

$$K_S(\text{FeДДК}_2) = 4c_{\text{Fe}}^3/\omega f^2 . \quad (1)$$

Здесь f – функция протонизации аниона, $f = 1 + \sum B_i h_i$; B_i – общая константа протонизации аниона кислоты, $B_1(\text{ДДК}^-) = 2.95 \cdot 10^3$; $h = [\text{H}^+]$; $\omega = 1 + K_{h1}/h$ – функция гидролиза иона металла, $K_{h1} = [\text{MOH}^{n-1}]h/[\text{M}^{n+}]$ – константа гидролиза иона металла по первой ступени (по данным табл. 2, для ионов Pb^{2+} , Fe^{2+} $\omega \approx 1$).

При взаимодействии с никотиновой кислотой нитраты Cd^{2+} , Pb^{2+} и Hg^{2+} дают смешанно-лигандные соединения, их величину K_S рассчитывали (табл. 2) по формуле (2):

$$K_S = c_M^3/\omega f . \quad (2)$$

Здесь f – функция протонизации аниона никотиновой кислоты.

Таблица 1. Данные анализа солей на содержание иона, оксида металла и воды.

Состав соли	M ²⁺ , M ³⁺ , %		M _x O _y , %		H ₂ O, %	
	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено	Найдено	Вычислено
Pb ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·3H ₂ O	58.8	58.98	63.1	63.54	4.8	5.13
Cd ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·H ₂ O	46.2	45.98	17.0	17.51	2.2	2.46
Hg ₃ (C ₆ H ₅ O ₇) ₂ ·2H ₂ O	59.1	59.23	–	–	3.3	3.55
PbC ₄ H ₄ O ₆	58.9	58.32	62.7	62.82	–	–
CdC ₄ H ₄ O ₆ ·0.5H ₂ O	41.4	41.71	47.5	47.65	3.1	3.34
HgC ₄ H ₄ O ₆	57.2	57.53	–	–	–	–
PbC ₄ H ₄ O ₄ ·0.5H ₂ O	62.6	62.35	67.5	67.17	2.9	2.71
CdC ₄ H ₄ O ₄ ·3H ₂ O	40.2	39.78	45.8	45.45	18.9	19.13
HgC ₄ H ₄ O ₄ ·5H ₂ O	49.4	49.32	–	–	21.9	22.15
Pb(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃	53.1	52.95	56.8	57.04	–	–
Cd(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃ ·2H ₂ O	34.2	33.80	38.2	38.61	10.7	10.84
Hg(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃	52.0	52.14	–	–	–	–
PbC ₆ H ₆ O ₆ ·H ₂ O	51.7	51.89	55.7	55.89	4.3	4.51
CdC ₅ H ₇ NO ₄ ·5H ₂ O	32.6	32.34	37.1	36.94	25.4	25.92
PbC ₅ H ₇ NO ₄ ·3H ₂ O	51.2	50.99	54.5	54.93	13.5	13.30
PbC ₄ H ₅ NO ₄ ·5H ₂ O	48.1	48.37	52.3	52.10	21.5	21.03
Fe(C ₅ H ₁₀ NS ₂) ₂	15.7	15.85	22.3	21.90	–	–
Fe ₂ (C ₄ H ₄ O ₄) ₃ ·3H ₂ O	21.6	21.73	30.2	30.03	10.5	10.52
CuC ₄ H ₄ O ₄ ·2H ₂ O	29.9	29.47	36.6	36.89	16.2	16.71

Таблица 2. Данные по растворимости и расчету константы растворимости солей Pb(C₆H₄NO₂)NO₃, Fe(C₅H₁₀NS₂)₂.^a

Pb(C ₆ H ₄ NO ₂)NO ₃			
pH	<i>f</i>	<i>c</i> _M ·10 ³ , моль/л	–lg <i>K</i> _S
5.86	1.14	1.240	8.78
5.59	1.17	1.400	8.62
5.80	1.11	1.368	8.63
5.54	1.19	1.307	8.73
4.93	1.79	1.583	8.40
4.83	1.99	1.645	8.65
4.72	2.29	1.720	8.65
4.57	2.82	1.980	8.56
lg <i>K</i> _S = –8.56±0.23			
Fe(C ₅ H ₁₀ NS ₂) ₂			
2.42	149.33	5.88	14.26
2.23	351.94	9.00	14.08
2.12	546.16	8.50	14.35
2.02	850.31	12.5	14.04
lg <i>K</i> _S = –14.18±0.10			

^a 25°C, *I* = 0.1, *K*_{h1}(Pb²⁺) = 1.7·10^{–8}, *K*_{h1}(Fe²⁺) = 7.9·10^{–11}.

Для одновременного расчета по данным растворимости соли состава M_mL_n·*x*H₂O константы растворимости $K_S = m[M^{n+}] \cdot n[L^{m-}]$ ([Mⁿ⁺], [L^{m–}] – равновесные концентрации ионов металла и аниона в насыщенном растворе соли) и константы устойчивости $\beta_1 = [ML^{n-m}]/([M^{n+}][L^{m-}])$ комплекса состава 1:1, образующегося в насыщенном растворе, использовали авторскую программу Растворимость [15]. В программе для равновесной гетерогенной системы раствор–малорастворимый осадок соли учтены следующие равновесия с их соответствующими константами равновесия:

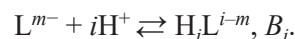
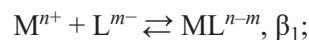
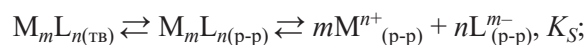


Таблица 3. Данные по растворимости и расчету $\lg K_S$ солей $\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и $\lg \beta_1$ комплексов $[\text{HgC}_6\text{H}_5\text{O}_7]^-$, $[\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6]$ при 25°C ($I = 0.1$).

$\text{Hg}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$			$\text{PbC}_6\text{H}_6\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$		
pH	$c_M \cdot 10^4$, моль/л	$-\lg K_S$	pH	$c_M \cdot 10^3$, моль/л	$-\lg K_S$
3.57	8.14	34.30	4.82	2.05	12.67
3.5	9.23	34.16	4.63	1.96	12.79
3.32	9.60	33.52	4.56	2.29	12.75
3.25	8.10	33.42	4.53	2.24	12.78
2.88	7.90	33.21	4.37	2.74	12.77
2.63	8.07	33.17	4.09	4.78	12.64
2.56	2.10	33.41	3.93	5.90	12.66
2.40	13.86	33.23	3.85	7.17	12.61
2.35	16.00	33.99	3.63	7.92	12.85
$\lg K_S = -33.61, \lg \beta_1 = 10.44, s^2 = 1.0 \cdot 10^{-2}$			$\lg K_S = -12.72, \lg \beta_1 = 9.55, s^2 = 7.5 \cdot 10^{-3}$		

В насыщенных растворах соли, содержащих сильную кислоту, ее соль (HX, NaX), и имеющих постоянную ионную силу, измеряли общую аналитическую концентрацию иона металла (c_M) и pH. С использованием уравнений материального баланса и закона действующих масс, литературных значений K_{hl} и общих констант протонизации лиганда B_i рассчитывали константы равновесия K_S и β_1 . Программа Растворимость построена так, что в качестве оптимального выбирается значение β_1 , приводящее к минимальной дисперсии усреднения $\lg K_S$ и к минимальному стандартному отклонению s^2 . В табл. 3 для примера приведены данные по растворимости солей разной стехиометрии и результаты расчета по этим данным K_S цитрата ртути(II), аскорбата свинца и констант устойчивости комплексов $[\text{ML}]^{2-m}$ по программе Растворимость.

Для решения вопроса о возможности дезактивации ртути(II) также было проведено ее осаждение раствором тиосульфата натрия в виде нестехиомет-

ричных соединений, при этом в осадок связывалось 64% ртути(II).

Изучение адсорбции ионов металлов проведено на фармацевтическом активированном угле (АУ) марки Медисорб. Из табл. 4 на примере адсорбции ионов свинца из раствора его нитрата ($c_{\text{Pb}}^0 = 4.95 \cdot 10^{-3}$ моль/л) видно, что оптимальной массой адсорбента АУ для максимальной сорбции можно считать 0.3 г.

Результаты сорбции ионов металлов из нитратов свинца, кадмия, ртути(II), хлорида железа(III) в течение 30 мин при максимально возможной массе адсорбента 0.5 г (при более высокой массе АУ наблюдается помутнение раствора) приведены в табл. 5.

Дезактивацию ионов ртути(II) и меди(II) можно провести, восстанавливая их аскорбиновой кислотой в хлоридном растворе с образованием малорастворимых каломели и хлорида меди(I). Из табл. 6 видно, что с увеличением массы восстановителя до 2 г дезактивацию ртути(II) можно довести до

Таблица 4. Зависимость адсорбции ионов Pb^{2+} от массы адсорбента АУ ($\tau = 30$ мин).

c_{Pb}^0 , моль/л	V_{Pb}^0 , мл	$m_{\text{АУ}}$, г	$[\text{M}^{2+}]$, моль/л	Сорбция Pb^{2+} , %
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.1	$2.5 \cdot 10^{-3}$	49.5
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.3	$2.0 \cdot 10^{-4}$	96.0
$4.95 \cdot 10^{-3}$	10	0.5	$2.0 \cdot 10^{-4}$	96.0

Таблица 5. Данные по сорбции ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} и Fe^{3+} на АУ.^a

Ион	c_M^0 , моль/л	$[M^{n+}]$, моль/л	a , ммоль/г	Сорбция M^{n+} , %
Hg^{2+}	$5.40 \cdot 10^{-3}$	$1.05 \cdot 10^{-3}$	0.087	80.6
Cd^{2+}	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.88 \cdot 10^{-3}$	0.042	42.4
Pb^{2+}	$4.95 \cdot 10^{-3}$	$1.83 \cdot 10^{-4}$	0.095	96.6
Fe^{3+}	$5.00 \cdot 10^{-3}$	$2.30 \cdot 10^{-4}$	0.095	95.4

^a $m_{AU} = 0.5$ г, $V_M^0 = 10$ мл, $\tau_{встрях} = 30$ мин, a , ммоль/г – величина сорбции иона.

~50%. За восстановлением меди(II) можно следить по изменению оптической плотности в системе $CuCl_2-NaCl-H_2Asc$ (2 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л $CuCl_2$ и 2 мл 0.9% $NaCl$, 0.1 г H_2Asc , $pH = 1.7$), которая через 20 мин понижается до постоянного значе-

ния, соответствующего содержанию оставшейся меди(II) $3.57 \cdot 10^{-3}$ моль/л, дезактивация меди(II) составила 85.7%. Образовавшийся осадок $CuCl$ сразу же необходимо отфильтровывать из-за его растворения [происходит окисление кислородом воздуха меди(I) до меди(II)].

τ , мин	1	2	3	4	5	10	15	20
D_{750}	↓	↓	0.070	0.055	0.050	0.040	0.040	0.040

Для нейтрализации и выведения из организма токсичных металлов и радионуклидов применяются три основных способа: осаждение, реакции комплексообразования, сорбция. По первому способу токсичные металлы чаще всего осаждают в виде малорастворимых сульфатов и сульфидов, используя в качестве антидотов растворы сульфата, тиосульфата или сульфида натрия. Второй способ основан на том, что комплексообразующие агенты (униитол, цистеин, димеркаптоянтарная кислота, пеницилламин, тетацин-кальций и др.) образуют с катионами металлов более прочную связь, чем SH-группы белков в организме. Образующиеся комплексы малотоксичны, водорастворимы и легко выводятся из организма. Осаждение и детоксикацию с помощью комплексообразователей (хелатотерапия) применяют

для скорой или неотложной помощи в случае острых или хронических отравлений ионами токсичных металлов. Связывание ионов металлов при осаждении и комплексообразовании практически необратимо в отличие от адсорбции. Поэтому детоксикацию с помощью адсорбции рассматривают как способ постепенного выведения металлов и радионуклидов путем применения энтеросорбентов (например, пероральное применение активированного угля).

Результаты изучения растворимости синтезированных солей. Для модельных растворов (насыщенный водный раствор малорастворимой соли) расчетами можно показать, каким значением должна обладать константа растворимости K_S соли определенного состава M_nL_n , чтобы в ее насыщен-

Таблица 6. Данные по восстановлению в физиологическом растворе ртути(II) аскорбиновой кислотой.^a

№ опыта	$m_{аск}$, г	c_{Hg}^0 , моль/л	$[Hg^{2+}]$, моль/л	Дезактивация Hg^{2+} , %
1	0.2	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.95 \cdot 10^{-3}$	23.8
2	0.4	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	29.5
3	0.6	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.50 \cdot 10^{-3}$	30.8
4	0.8	$6.5 \cdot 10^{-3}$	$4.25 \cdot 10^{-3}$ (↓)	34.6
5	2.0	$5.0 \cdot 10^{-3}$	$2.45 \cdot 10^{-3}$ (↓)	49.0

^a $V_{Hg} = 5$ мл, $\tau_{встрях} = 30$ мин, $pH_{смеси} = 1.9$.

ном растворе равновесная концентрация $[M^{n+}]$ была меньше или сравнима с ПДК металла. Для солей двухвалентных металлов состава M_3L_2 , ML_2 , ML равновесная концентрация иона металла $[M^{2+}]$ в насыщенном растворе соли равна $(K_S)^{1/5}/0.45$, $(K_S)^{1/3}/4$, $(K_S)^{1/2}$ соответственно. Для соли трехвалентного ме-

талла состава M_2L_3 (например, Fe_2Suc_3) равновесная концентрация иона металла $[M^{3+}]$ равна $(K_S)^{1/5}/3.375$. Как видно на примере солей свинца состава $PbL \cdot nH_2O$ только при значении $K_S \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ можно достичь концентрации иона $[Pb^{2+}]$, меньшей чем величина ПДК_{Рв} [16] (в табл. 7 приведены значения ПДК_в для водных объектов, выраженные в мг/л и моль/л).

K_S	10^{-6}	10^{-8}	10^{-10}
$[Pb^{2+}]$, моль/л	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}

10^{-12}	10^{-14}	10^{-15}	10^{-16}
10^{-6}	10^{-7}	$\sim 3 \cdot 10^{-8}$	10^{-8}

Из табл. 8, в которой приведены результаты по определению констант растворимости синтезированных солей и рассчитанные соотношения $[M^{n+}]/ПДК_{в}$, видно, что растворимость солей металлов с анионами различных кислот уменьшается в ряду Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} . Из этого ряда катионов ион кадмия обладает наиболее основным характером, для него характерно образование соединений с большей долей ионности связи, которая уменьшается при переходе к свинцу, а в соединениях ртути(II) (катион Hg^{2+} – мягкий 18-электронный катион) преобладает ковалентный тип связи. В связи с этим в указанном ряду ионов наблюдается уменьшение растворимости их солей в воде – полярном растворителе.

Если ПДК_в (моль/л, табл. 7) ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} в водных системах сравнить с равновесными концентрациями указанных ионов в насыщенных растворах синтезированных солей (табл. 8), то можно установить, что достижение значений ПДК_в при $[M^{n+}]/ПДК \sim 1 \cdot 10^{-6} - 3.3$ осуществляется в случае солей диэтилдитиокарбаминовой (ДДК) (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{2+}) [17], миндальной (Pb^{2+}) и янтарной кислот (Fe^{3+}). Величина ПДК_в ниже на 1–2 порядка равновесной концентрации иона металла ($[M^{n+}]/ПДК \sim$

5–90) в случае солей лимонной (Hg^{2+}), аскорбиновой (Pb^{2+}) и янтарной (Cu^{2+}) кислот. Это может служить основанием для применения диэтилдитиокарбомата натрия, натриевых солей миндальной, янтарной, лимонной, аскорбиновой кислот в качестве осадителей-антидотов для указанных ионов металлов

Таблица 8. Значения констант растворимости солей свинца(II), кадмия, ртути(II), меди(II), железа(II, III) при 23–25°C ($I = 0.1$) и соотношение $[M^{n+}]/ПДК_{в}$.

Состав соли	$-\lg K_S; [M^{2+}]$, моль/л	$[M^{2+}]/ПДК_{в}$
$Cd_3Cit_2 \cdot H_2O$	21.80; $8.11 \cdot 10^{-5}$	$9.1 \cdot 10^3$
$Pb_3Cit_2 \cdot 3H_2O$	24.57; $1.43 \cdot 10^{-5}$	$3.0 \cdot 10^2$
$Hg_3Cit_2 \cdot 2H_2O$	33.61; $2.22 \cdot 10^{-7}$	8.9·10
$CdTar \cdot 0.5H_2O$	4.35; $6.68 \cdot 10^{-3}$	$7.5 \cdot 10^5$
$PbTar$	7.95; $1.06 \cdot 10^{-4}$	$2.2 \cdot 10^3$
$HgTar$	8.01; $9.89 \cdot 10^{-5}$	$4.0 \cdot 10^4$
$PbAsc \cdot H_2O$	13.24; $2.40 \cdot 10^{-7}$	5.0
$Pb(Mind)_2$	13.61; $1.57 \cdot 10^{-7}$	3.3
$PbAsp \cdot 5H_2O$	4.14; $8.51 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^5$
$CdGlut \cdot 5H_2O$	4.23; $7.67 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^5$
$PbGlut \cdot 3H_2O$	4.98; $3.23 \cdot 10^{-3}$	$6.7 \cdot 10^4$
$CdSuc \cdot 3H_2O$	5.19; $2.54 \cdot 10^{-3}$	$2.9 \cdot 10^5$
$PbSuc \cdot 0.5H_2O$	6.52; $5.50 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^4$
$HgSuc \cdot 5H_2O$	7.18; $2.57 \cdot 10^{-4}$	$1.0 \cdot 10^5$
$CdNicNO_3 \cdot 2H_2O$	6.94; $3.39 \cdot 10^{-4}$	$3.8 \cdot 10^4$
$PbNicNO_3$	8.56; $4.84 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^3$
$HgNicNO_3$	10.84; $3.80 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^3$
$CuSuc \cdot 2H_2O$	7.59; $1.60 \cdot 10^{-4}$	10.2
$Fe_2Suc_3 \cdot 3H_2O$	27.74; $2.22 \cdot 10^{-6}$	0.4
$Fe(ДДК)_2$	14.18; $1.27 \cdot 10^{-5}$	2.4
$Cd(ДДК)_2$	22.0 [18]; $2.92 \cdot 10^{-8}$	3.3
$Pb(ДДК)_2$	21.73 [18]; $3.6 \cdot 10^{-8}$	0.8
$Hg(ДДК)_2$	43.50 [18]; $1.99 \cdot 10^{-15}$	$8.0 \cdot 10^{-7}$

Таблица 7. Данные ПДК_в ионов металлов в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.

Ион металла	ПДК _в , мг/л	ПДК _в , моль/л
Pb^{2+}	0.0100	$4.83 \cdot 10^{-8}$
Cd^{2+}	0.0010	$8.90 \cdot 10^{-9}$
Hg^{2+}	0.0005	$2.49 \cdot 10^{-9}$
Cu^{2+}	1.0000	$1.57 \cdot 10^{-5}$
Fe^{3+}, Fe^{2+}	0.3000	$5.37 \cdot 10^{-6}$

при их пероральном поступлении. Такие лиганды $\{[M^{2+}]/ПДК \sim (1-9) \cdot 10^3\}$, как цитрат-ион (для Cd^{2+} , Pb^{2+}), гартрат-ион (Pb^{2+}), никотинат-нитрат-ионы (Pb^{2+} , Hg^{2+}), могут служить для частичной дезактивации указанных ионов металлов.

Путем расчета растворимости в водных растворах из известных констант растворимости солей железа(II, III), кадмия, меди(II), свинца(II), ртути(II) с анионами некоторых органических кислот (аскорбиновая, лимонная, винная, глутаровая, янтарная, никотиновая и др.), сопоставления растворимости со значениями предельно-допустимых концентраций ионов металлов в водных средах, можно установить, осаждение каких солей с использованием эндогенных лигандов не превысит в растворе значений ПДК иона-токсиканта. В работе это показано на примере аскорбатов, цитратов свинца, кадмия и ртути, а также малорастворимых диэтилдитиокарбонатов металлов.

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что по найденным константам растворимости K_S солей свинца, кадмия, ртути(II), меди(II) и железа(II, III) с анионами некоторых органических кислот, по данным соотношения равновесной концентрации ионов металлов в насыщенном растворе солей с их ПДК в водных системах ($[M^{n+}]/ПДК_v$) можно сделать вывод о возможности применения определенных органических лигандов в качестве дезактиваторов (антидотов) ионов металлов в водных объектах или в организмах животных и человека за счет процесса осаждения.

Осаждение ртути(II) раствором тиосульфата натрия в виде нестехиометричных соединений может быть использовано для ее частичной дезактивации (64%). Нетоксичный тиосульфат натрия используется как антидот при отравлении свинцом, ртутью, мышьяком, цианидами и др.

Результаты изучения адсорбции ионов металлов на активированном угле. Сорбция молекул, ионов на сорбенте приводит к снижению концентрации токсиканта, взаимодействующего с биоструктурами, к ослаблению токсического эффекта. Поверхность адсорбентов в растворах электролитов обладает электрическим зарядом вследствие диссоциации ионогенных групп адсорбента или вследствие избирательной адсорбции на нем ионов из раствора. На активных центрах, несущих положительный заряд, адсорбируются анионы, на отрицательных – кати-

оны. Адсорбция возрастает с увеличением заряда и с уменьшением радиуса гидратированного иона [18] (исключение составляет ион водорода). Так, ионные радиусы двухвалентных элементов при координационном числе 4 в ряду Pb^{2+} (0.119 нм), Hg^{2+} (0.102 нм), Cd^{2+} (0.095 нм) уменьшаются, поэтому в этом ряду должно наблюдаться увеличение радиуса гидратированных катионов и уменьшение их адсорбции. Из табл. 5 видно, что при времени адсорбции 30 мин ряд по уменьшению адсорбции ионов (следовательно, по уменьшению и их дезактивации) имеет вид: Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). В ряду двухзарядных ионов Pb^{2+} , Hg^{2+} , Cd^{2+} с увеличением радиуса гидратированного катиона адсорбция уменьшается, а высокая сорбция иона Fe^{3+} (95.4%) обусловлена его более высоким зарядом.

С помощью программы Origin экспериментальные данные по адсорбции ионов свинца, кадмия из их нитратов, ртути(II) из нитрата в среде физраствора, железа(III) из хлорида в физрастворе, меди(II) из хлорида на активированном угле были аппроксимированы уравнением Фрейндлиха (3). Уравнение применимо при начальных концентрациях адсорбата, лежащих в интервале $1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-2}$ моль/л. Для примера на рис. 1 представлена изотерма адсорбции ионов железа(III) из раствора хлорида:

$$a = kc^n. \quad (3)$$

Здесь a – величина сорбции, ммоль/г; c – равновесная концентрация иона металла в адсорбтиве (время достижения равновесия ~ 8 ч); k – константа Фрейндлиха; n – эмпирическая константа, характерная для определенного процесса ($0.1 \leq n \leq 0.6$).

Из большого числа адсорбентов наиболее широкое применение нашел активированный уголь, обладающий пористой структурой, большой площадью поверхности, наличием на ней большого числа функциональных групп. В определенных условиях адсорбции на активированном угле в работе установлен ряд по уменьшению адсорбции ионов-токсикантов, дано объяснение такой последовательности. Показано, что активированный уголь как адсорбент для ионов свинца (96.6%), железа(III) (95.4%), ртути(II) (80.6%), кадмия (42.4%) может

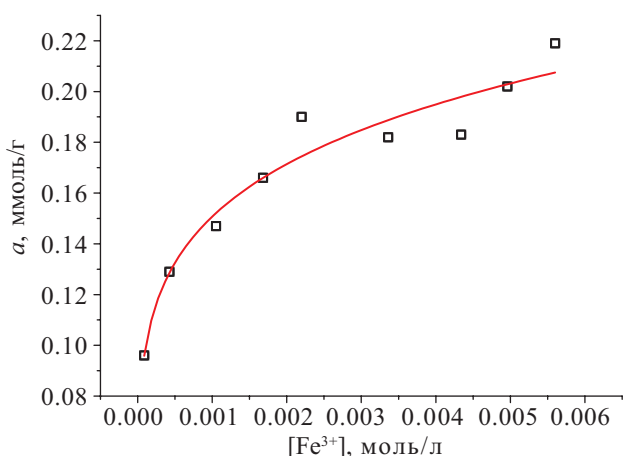


Рис. 1. Зависимость величины сорбции от равновесной концентрации ионов Fe^{3+} ($m_{\text{АУ}} = 0.2$ г, 0.9% NaCl, $V = 10$ мл). Результаты расчета: $R^2 = 0.943$; $k = 0.543$; $n = 0.186$.

быть использован в качестве дезактиватора указанных ионов металлов.

Реагентные методы дезактивации токсикантов не противопоставляются адсорбционным. Высокая стоимость и сложность получения различных химических реагентов делают реагентную очистку водных растворов дорогой. Чтобы добиться наилучших результатов следует также использовать углеродсодержащие сорбенты. Сорбционное извлечение металлов из сточных вод получило достаточно широкое распространение вследствие высокой эффективности и отсутствия вторичных загрязнений. В работе [19] изучена возможность очистки технологических растворов, содержащих катионы токсичных металлов (медь, цинк, никель, свинец, кадмий, железо) и мышьяка с использованием методов осаждения и сорбции. В качестве реагента-осадителя использован $\text{Na}_2\text{S}_n \cdot \text{H}_2\text{O}$, образующий с указанными катионами металлов и мышьяка малорастворимые соединения. Однако из-за введения избыточного количества осадителя возникает опасность вторичного загрязнения очищаемых растворов сульфид-ионом. С целью предотвращения вторичного загрязнения изучен вариант комбинированного извлечения катионов токсичных металлов и мышьяка – сульфидное осаждение и сорбционная доочистка.

Результаты изучения восстановления ртути(II) и меди(II). За счет окислительно-восстановительной

реакции ионов ртути(II), меди(II) с аскорбиновой кислотой в физрастворе и образования малорастворимых осадков каломели ($\lg K_S = -14.55$) и хлорида меди(I) ($\lg K_S = -6.74$) содержание ионов Hg^{2+} , Cu^{2+} в растворе можно снизить приблизительно до 50 и 86% соответственно, т. е. восстановление ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой может быть использовано как предварительная дезактивация указанных ионов.

ВЫВОДЫ

Защита населения страны от различных химических атак состоит в совершенствовании системы антидотной терапии и разработке новых антидотов. В настоящее время сформированы основные направления разработки антидотов, которые используются в качестве антидотов целевого назначения, антидотов широкого спектра действия [20]. Учитывая опасность токсичных металлов для экосистем и живых организмов, необходимы поиски подходящих методов очистки промышленных стоков, питьевой воды, поиски антидотов. Важным является изучение химических и физико-химических основ методов, применяемых при детоксикации металлов. Так, исследования физико-химических закономерностей гетерогенных процессов (осаждение, адсорбция, окислительно-восстановительные реакции) в водных системах с соответствующими объектами (Hg^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+}) могут служить основой поиска антидотов для них.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, анализ и изучение растворимости солей. Растворимость синтезированных солей ионов токсичных металлов и анионов некоторых органических кислот изучали в 0.1 моль/л растворах (H, Na)(NO₃, Cl), выдерживая соли в термостате (25°C) до наступления гетерогенного равновесия (~8 ч). Измерение pH в насыщенных растворах солей проведены на pH-метре марки pH-673, стеклянный электрод которого калибровали по буферным растворам с pH в интервале 3.56–6.86. Фотометрические измерения проводили на фотоэлектроколориметре КФК-2-УХЛ 4.2 при толщине поглощающего слоя $l = 10$ мм. Термогравиметрический анализ солей осуществлен на приборе марки NETZSCH STA 449 C.

Содержание в солях ионов металлов определяли методом прямого трилометрического титрования: ионов Cd^{2+} , Hg^{2+} с индикатором эриохромом черным ЕТ (буфер с $\text{pH} = 8-10$), ионов Pb^{2+} – с ксиленоловым оранжевым и ацетатным буфером с $\text{pH} 5.5$, ионов железа(III) – в присутствии сульфасалициловой кислоты, ионов меди(II) – с индикатором пирокатехиновым фиолетовым. Содержание воды и оксида металла (при величине доверительного интервала $\pm(0.1-0.4)$) находили гравиметрически прокаливанием соли при $120-130$ и $800-900^\circ\text{C}$, соответственно [соли ртути(II) прокачивали не выше 140°C], а также термогравиметрически.

Соли кадмия, свинца и меди, как соли слабогидролизующих катионов, синтезированы при $\text{pH} = 4-6$, а соли ртути(II), железа(II, III) – при $\text{pH} = 1.5-3$. Так, например, нитраты свинца и кадмия растворяли в воде, к раствору приливали раствор соответствующей кислоты, в которой была нейтрализована такая часть протонов щелочью, чтобы pH конечной смеси находился в интервале $4-6$. Во избежание гидролиза иона ртути навеску соли ртути вносили в водный раствор органической кислоты, осадки солей ртути выпадали при $\text{pH} = 1.5-2$. Полученные соли промывали водой, сушили на воздухе.

Синтез диэтилдитиокарбамата железа(II) по реакции сульфата железа(II) с диэтилдитиокарбаматом натрия проведен следующим образом: 2.56 г $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2\text{Na}$ растворяли в воде, pH доводили до 6 , полученный раствор сливали с 50 мл раствора сульфата железа(II) (1.58 г соли в $2 \cdot 10^{-2}$ н. растворе H_2SO_4), pH смеси составил ~ 2.9 . При определении константы растворимости диэтилдитиокарбамата железа(II) $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{NS}_2)_2$ в насыщенных растворах соли определяли pH и содержание железа(II) фотометрически (400 нм) по окраске его комплекса с фенантролином. Закон Бера соблюдается в интервале концентраций железа(II) $(2-6) \cdot 10^{-5}$ моль/л ($R^2 = 1.00$, R – коэффициент корреляции между C_{Fe} и D_{400}).

Для синтеза аскорбата свинца(II) 1.39 г аскорбиновой кислоты растворяли в 15 мл воды и приливали 4.8 мл 2 моль/л раствора NaOH , полученный раствор сливали с 15 мл раствора нитрата свинца(II) (2.61 г $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), pH смеси составил ~ 4.1 . В полученной соли свинец определяли трилометрически, аскорбат-анион – перманганатометрически в 2 н. растворе H_2SO_4 , используя эмпирический титр H_2Asc .

Ионы ртути(II) осаждаются раствором тиосульфата натрия, что можно использовать для дезактивации Hg^{2+} . В растворах, получаемых сливанием раствора нитрата ртути(II) в физрастворе и раствора тиосульфата натрия, проверяли полноту осаждения ионов ртути(II). Для этого сливали по 15 мл $5 \cdot 10^{-3}$ моль/л растворов $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (в смеси $c_i = 2.5 \cdot 10^{-3}$ моль/л), смесь оставляли стоять 1 ч, центрифугировали, трилометрически определяли содержание ртути(II) в смеси ($[\text{Hg}^{2+}] = 0.9 \cdot 10^{-3}$ моль/л), в осадок связывалось 64% ртути(II).

Адсорбция ионов металлов на активированном угле. Для используемого в работе активированного угля марки Медисорб определена мера кислотности поверхности, характеризующаяся значением pH изоионного состояния водных суспензий – pH_0 (для разных партий АУ лежит в интервале $7.3-7.6$) и силой кислотно-основных центров – $\text{p}K_{\text{a}1} = 8.1-9.6$, т. е. на поверхности АУ доминируют слабые основные центры [21]. Исследование адсорбции ионов металлов при контакте раствора с адсорбентом в течение 30 мин (встряхивание) связано со временем, которое в среднем необходимо для оказания первой помощи при пероральном отравлении токсичными металлами.

Восстановление ртути(II) и меди(II) аскорбиновой кислотой. Для нахождения величины дезактивации ртути(II) с использованием других химических методов проведена ее окислительно-восстановительная реакция в физиологическом растворе с аскорбиновой кислотой, в результате которой образуется осадок каломели.

Хлорид меди(II) аскорбиновой кислотой восстанавливается до хлорида меди(I), выпадающего в осадок. В равновесном растворе оставшуюся не восстановленную медь(II) определяли фотометрически ($\lambda = 750$ нм). При внесении 0.1 г аскорбиновой кислоты в смесь 2 мл $5 \cdot 10^{-2}$ моль/л раствора CuCl_2 и 2 мл 0.9% -ного раствора NaCl сразу же выпадает белый осадок CuCl , оптическая плотность раствора понижается до постоянного значения [дезактивация меди(II) достигает $\sim 86\%$].

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тарасенко Ю.А., Геращенко И.И., Картель Н.Т. // Поверхность. 2014. Вып. 6(21). С. 110.
2. Вигдорovich В.И., Цыганкова Л.Е., Николенко Д.В., Протасов А.С. // Сорбц. хроматограф. процессы. 2013. Т. 13. № 3. С. 402.
3. Hussain N., Chatterjee S.K., Maiti T.K., Goswami L., Das S., Deb U., Bhattacharya S.S. // J. Hazard. Mater, 2021. Vol. 401. P. 123357. doi 10.1016/j.jhazmat.2020.123357
4. Urien N., Cooper S., Caron A., Sonnenberg H., Rozon-Ramilo L., Campbell P.G.C., Couture P. // J. Aqua. Tox. 2018. Vol. 202. P. 105. doi 10.1016/j.aquatox.2018.07.001
5. Arini A., Daffe G., Gonzalez P., Feurtet-Mazel A., Baudrimont M. // Environ. Pollut. 2014. Vol. 192. P. 74. doi 10.1016/j.envpol.2014.04.012
6. Kumar B., Smita K., Flores L.C. // Arab. J. Chem. 2017. Vol. 10. P. S2335. doi 10.1016/j.arabjc.2013.08.010
7. Jain M., Garg V.K., Kadirvelu K. // Bioresour. Technol. 2013. Vol. 129. P. 242. doi 10.1016/j.biortech.2012.11.036
8. Sarkar K., Ansari Zarina, Sen K. // Int. J. Biol. Macromol. 2016. Vol. 91. P. 165. doi 10.1016/j.ijbiomac.2016.05.049
9. Naeemullah, Tuzen M., Sari A., Turkekul I. // Mater. Chem. Phys. 2020. Vol. 249. P. 123168. doi 10.1016/j.matchemphys. 2020.123168
10. Tan G., Sun W., Xu Y., Wang H., Xu N. // Bioresour. Technol, 2016. Vol. 211. P. 727. doi 10.1016/j.biortech.2016.03.147
11. Liu Z., Sun Y., Xu X., Meng X., Qu J., Wang Z., Liu C., Qu B. // Bioresour. Technol. 2020. Vol. 306. P. 123154. doi 10.1016/j.biortech.2020.123154.
12. Imla Syafiqah M.S., Yussof H.W. // ISO4 Materials Today: Proceed. 2018. Vol. 5. N 10. Pt 2. P. 21690. doi 10.1016/j.matpr.2018.07.020
13. Rangel-Mendez J.R., Streat M. // Proc. Saf. Environ. Prot. 2002. Vol. 80. N 3. P. 150. doi 10.1205/095758202317576256
14. Тарасенко Ю.А., Багреев А.А., Берестецкий В.И. // Сб. докл. Междунар. симп. «Эндогенные интоксикации». Санкт-Петербург, 1994. 248 с.
15. Скорик Н.А., Чернов Е.Б. Расчеты с использованием персональных компьютеров в курсе химии комплексных соединений. Томск: Изд-во ТГУ, 2007. 90 с.
16. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.1315-03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования.
17. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. М.: Мир, 1979. 376 с.
18. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1975. 512 с.
19. Иваненко В.И., Корнейков Р.И., Кесарев К.А., Жаров Н.В. // Цветные металлы. 2018. № 1(901). С. 33. doi 10.17580/tsm.2018.01.04
20. Глотов Е.Н., Иванов Е.В., Рыбаков А.В. // Вестн. НЦ БЖД. 2019. № 2(40). С. 80.
21. Скорик Н.А., Харламова Т.С., Вострецова Е.Н., Дюкарев Н.Н. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2022. Т. 58. № 3. С. 252. doi 10.31857/S0044185622030214

Heterogeneous Processes in Detoxification of Metal Ions

N. A. Skorik^{a,*}, O. A. Asochakov^a, and A. A. Seregina^b

^a National Research Tomsk State University, Tomsk, 634000 Russia

^b Main Directorate of the Ministry of Emergency Situations of Russia for the Tomsk Region, Tomsk, 634000 Russia

*e-mail: skorikninaa@mail.ru

Received October 22, 2023; revised April 1, 2024; accepted April 7, 2024

The conditions for the synthesis of sparingly soluble salts of lead, cadmium, mercury(II), copper(II) and iron(II, III) with anions of some organic acids H_mL were given. Based on their solubility data (ionic strength $I = 0.1$), the solubility constants K_S were calculated; based on the $[M^{n+}]/MPC_M$ ratio, conclusions were drawn about the applicability of low-toxic organic ligands as precipitators (antidotes) of toxic metal ions. It was shown that deactivation is also possible during the redox reaction of mercury(II), copper(II) with ascorbic acid. According to adsorption data on activated carbon, a number of ions were established to reduce sorption (deactivation ability): Pb^{2+} (96.6%), Fe^{3+} (95.4%), Hg^{2+} (80.6%), Cd^{2+} (42.4%). Adsorption data complemented the results of reagent methods for studying the detoxification of metal ions.

Keywords: toxicants, decontamination, precipitation, reduction, adsorption