



УДК 544.723.2: 547.556.9

Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаповыми группировками

Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В.,
Мельник Т.А., Липунов И.Н.

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 24.03.2009 г.

Аннотация

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированных гетарилформазаповыми сорбентов на основе силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА по отношению к ионам Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) и установлены основные количественные характеристики сорбируемости ионов металлов. Предложен сорбент на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазапована для селективного извлечения ионов Pb(II), а также сорбент, имеющий в составе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазапован, – для извлечения ионов Zn(II), Cd(II) из смешанных растворов в статических условиях. Установлены оптимальные условия сорбируемости ионов металлов: pH среды, концентрация извлекаемого металла, кинетические зависимости.

Ключевые слова: модифицированные сорбенты, формазапован, сорбируемость, степень извлечения, комплексообразование, хромогенная реакция.

The sorption and complexforming properties in relation to ions Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) and Pb(II) of sorbents on a basis of silica gel DEASORB-100-TA modified by hetarylformazanes are investigated, and the general quantitative characteristics of metal ion sorbtive capacity are determinated. It has been suggested that the sorbent with 1-(4-sulfophenyl)-3-metyl-5-(benzoxazol-2-yl)formazane be used for selective extraction of ions Pb(II) and the sorbent having 1-(4-sulfophenyl)-3-metyl-5-(benzthiazol-2-yl)formazane - for extraction ions Zn(II) and Cd(II) from mixed solutions in static conditions. The optimum conditions for metal ion sorbtive capacity (pH, concentration of extrected metal ion, kinetic dependences) are established.

Key words: modified sorbents, formazane, sorbtive capacity, extraction ratio, complexforming, chromogenic reaction

Введение

В последнее время в практике анализа жидких сред широко используются комбинированные аналитические методы, которые позволяют сочетать сорбционное концентрирование и последующее определение в твердой фазе с помощью предварительно иммобилизованных реагентов [1-6]. Для модификации твердофазных матриц перспективно использование таких хелатообразующих систем, как гетарилформазапованы. Благодаря наличию определенных функционально-аналитических

групп, обуславливающих взаимодействие формазанов с определяемым элементом, они являются универсальными хромофорными реагентами. Возможность введения заместителей аналитико-активных групп в структуру формазановой молекулы позволяет целенаправленно воздействовать на химико-аналитические характеристики создаваемых модифицированных сорбентов с целью повышения избирательности извлечения ионов металлов, а также контрастности хромогенного эффекта при реакции комплексообразования в фазе сорбента [7, 8]. Кроме того, модифицированный сорбент может быть использован в качестве готовой аналитической формы для визуально-тестовых методов анализа и чувствительного элемента в оптических сенсорах.

В данной работе изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированных гетарилформазанами сорбентов на основе силикагеля по отношению к ионам Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) с целью их использования в качестве твердофазных реагентов для извлечения и последующего аналитического определения металлов.

Эксперимент

Растворы и реагенты. В работе использованы реактивы марки «х.ч.». Растворы солей металлов ($100 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$) готовили растворением в дистиллированной воде точных навесок нитратов меди (II), никеля (II), свинца(II), хлоридов цинка(II), кадмия (II) и кобальта (II).

В качестве твердой фазы использовали силикагель с триметиламониевыми группировками (далее по тексту ДИАСОРБ-100-ГА).

Электронные спектры поглощения комплексных соединений фиксировали на спектрофотометре UV-5260 фирмы «Beckman». Спектры диффузного отражения измеряли на приборе Specord M-40, оснащенного приставкой в виде фотометрического шара. Для оценки аналитического сигнала в спектроскопии диффузного отражения использовали функцию Кубелки-Мунка.

Методика сорбции ионов металлов в статических условиях модифицированным силикагелем. 0.1 г исследуемого сорбента помещали в стеклянную плоскодонную колбу объемом 100 мл заливали 50 мл раствора соли соответствующего металла с установленной исходной концентрацией $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ и оптимальном значении pH. Кислотность растворов контролировали на иономере АНИОН-4100 со стеклянным электродом. Приготовленный раствор периодически перемешивали 15 мин до установления равновесия концентрации ионов металла во внешнем растворе электролита и в фазе сорбента. Остаточную концентрацию металла в равновесном растворе определяли методами комплексонометрического титрования и инверсионной вольтамперометрией. Для регистрации вольтамперограмм использовали вольтамперометрический анализатор «ИВА» (НПВП «ИВА», г. Екатеринбург). Вольтамперограммы регистрировали в трехэлектродной ячейке: рабочим электродом служил модифицированный толстопленочный углеродсодержащий электрод, вспомогательным электродом – стеклоуглеродный стержень; электродом сравнения – хлордисеребряный электрод в насыщенном RCl.

Величину сорбции (A , моль/г), константу сорбции (k , $\text{дм}^3/\text{моль}$) рассчитывали по формулам:

$$A = (c_0 - [c])V/m,$$

где c_0 и $[c]$ – исходная и равновесная концентрации адсорбата в растворе, М; V – объем раствора, дм^3 ; m – масса сорбента, г;

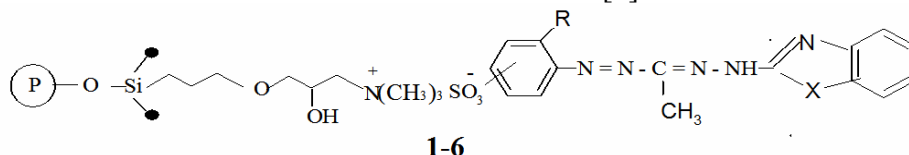
$$k = 1/ba_{\text{max}},$$

где a_{\max} – максимальная емкость сорбента, моль/г; b – отрезок, который отсекает прямая, построенная в координатах $[c]/a - [c]$.

Методика десорбции ионов металлов. К 0,1 г модифицированного сорбента прибавляли 25 мл буферного раствора с различным значением pH, перемешивали в течение 10 мин, отбирали аликвоту 5 мл и определяли остаточное содержание металла.

Результаты и их обсуждение

В работе использовались сорбенты 1-6, полученные по ионному механизму за счет сил электростатического взаимодействия по методике [7]:



№, X, R: **1**, O, H; **2**, O, OH; **3**, NCH₂C₆H₅, H; **4**, NCH₂C₆H₅, OH; **5**, S, H; **6**, S, OH;

Исходный сорбент ДИАСОРБ-100-ТА обладает сорбционными свойствами только по отношению к ионам Cu(II) и Zn(II), максимальная сорбционная емкость составляет $1 \cdot 10^{-6}$, $3 \cdot 10^{-6}$, моль/г, соответственно (табл. 1). Модифицированные сорбенты **1-6** были исследованы на сорбционную способность по отношению к ионам Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II).

Таблица 1. Сорбционные свойства модифицированных силикагелей

Сорбент	Zn(II)			Cd(II)			Pb(II)		
	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %
Исх.	3	0,43	1,1	-	-	-	-	-	-
1	88	0,90	33	-	-	-	154	1,07	41
2	45	0,92	15	-	-	-	101	0,86	38
3	87	1,50	30	-	-	-	-	-	-
4	80	1,60	27	85	1,28	31	56	1,19	20
5	136	0,94	47	113	1,15	41	-	-	-
6	74	1,40	21	4,3	0,53	-	-	-	-
сорбент	Ni(II)			Co(II)			Cu(II)		
	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %	$a_{\max} \cdot 10^{-6}$, МОЛЬ/Г	$k \cdot 10^5$, ДМ ³ /МОЛЬ	Г, %
Исх.	-	-	-	-	-	-	1	0,24	0,43
1	5,0	0,28	2,4	-	-	-	-	-	-
2	-	-	-	10,0	0,41	3,4	6,5	0,38	2,8
3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4	-	-	-	-	-	-	11,5	0,52	5
5	-	-	-	-	-	-	-	-	-
6	-	-	-	-	-	-	2,3	0,19	1

В результате иммобилизации формазановых группировок сорбенты **1-6** сохранили сорбционное сродство к ионам Zn(II). В то же время отмечено проявление сорбционной активности модифицированного силикагеля и по отношению к другим исследуемым металлам вследствие реакции комплексообразования с введенными формазановыми группами. Отмечено существенное влияние природы иммобилизованных функционально-активных группировок на максимальную сорбционную активность. Общей тенденцией следует считать снижение селективности и сорбционной емкости модифицированных сорбентов **2, 4, 6** в результате увеличения денатности, за счет введения дополнительной гидроксигруппы при N¹ в состав формазановой молекулы (табл. 1). Исключение составляет повышение сорбционных характеристик по отношению к ионам Cu(II).

Таблица 2. Спектральные характеристики сорбентов 1-6 и их металлокомплексов в растворе и на твердой фазе силикагеля. Состав формазанатов металлов M:L в растворе установлен методом насыщения.

№ соед.	λ_{\max} L, нм твердая фаза	Комплексное соединение	В растворе		На силикагеле	
			λ_{\max} к.с., нм ($\Delta\lambda$, нм)	M:L	λ_{\max} к.с., нм ($\Delta\lambda$, нм)	M:L
1	460	Ni	610 (150)	1:1	610 (150)	1:1
		Zn	475 (15)	1:2	475 (15)	1:2
		Pb	475 (15)	1:2	476 (16)	1:2
2	470	Cu	500 (30) 530 (60)	1:2 1:1	502 (32)	1:1
		Zn	530 (60) 550(80)	1:2	530 (60) 550 (80)	1:2
		Pb	570 (100) 660 (190)	1:2	570 (100)	1:2
3	470	Zn	515 (45)	1:2	515 (45)	1:2
4	495	Cu	540 (20)	1:1	540 (20)	1:1
		Zn	515 (20)	1:2	516 (21)	1:2
		Cd	655 (160)	1:1	655 (160)	1:1
		Pb	710 (215)	1:1	710 (215)	1:1
5	405	Zn	500 (95)	1:2	503 (98)	1:2
		Cd	515 (110)	1:1	515 (110)	1:1
6	445	Cu	580 (135)	1:1	580 (135)	1:1
		Zn	585 (140)	1:1	585 (140)	1:1
		Cd	580 (135)	1:2	560 (115)	1:1

Извлечение ионов металлов из растворов в результате процесса комплексообразования с иммобилизованными формазановыми группировками практически во всех случаях сопровождается хромогенной реакцией, что удобно для осуществления мониторинга за сорбционным процессом. Сродство всех исследуемых сорбентов к ионам Zn(II) характеризуется образованием на поверхности модифицированного силикагеля фиолетовых комплексных соединений, различных по оттенку ($\Delta\lambda=15-140$ нм) (табл. 2). Наиболее контрастные переходы окраски для бензоксазолсодержащих образцов наблюдаются для сорбента **1** при взаимодействии с ионами Ni(II) ($\Delta\lambda=150$ нм), а также сорбента **2** - с ионами Pb(II) ($\Delta\lambda=100$ нм). Сорбент **4**, содержащий в своем составе бензилбензимидазолформазан, превосходит

остальные сорбенты по результирующей контрастности реакции при взаимодействии с ионами металлов с завершённой d-электронной конфигурацией. Так, для него отмечены яркие сиренево-фиолетовые переходы с ионами Cd(II) и Pb(II) ($\Delta\lambda=160$ нм, 215 нм, соответственно). Для бензтиазолилсодержащих сорбентов **5**, **6** наблюдаются хромогенные реакции сине-сиреневой гаммы при взаимодействии с ионами Cu(II), Cd(II) и Pb(II) ($\Delta\lambda=115-140$ нм).

Состав комплексных соединений на минеральной подложке бензоксазолилсодержащих сорбентов **1**, **2** характеризуется преимущественно соотношением ML_2 , тогда как для сорбентов, содержащих бензилбензимидазолил-, бензтиазолилформазаны, в большинстве случаев реализуются комплексные соединения состава ML , что согласуется со спектральными данными металлокомплексов в водно-этанольном растворе (табл. 2). Максимум поглощения комплексных соединений на твердой фазе соответствует полосам поглощения соответствующих формазанатов в растворе. (табл. 2).

С целью установления оптимальных условий сорбционного взаимодействия ионов Pb (II) с модифицированным сорбентом **1**, а также ионов Zn(II), Cd(II) – сорбентом **5** была изучена зависимость сорбции ионов металлов ($C_M = 100$ мг/л) от концентрации металла в растворе. Предельная величина степени извлечения наблюдается при концентрации ионов металлов $100 \text{ мг}\cdot\text{л}^{-1}$, при соотношении $V:m=500$ и может быть визуалью зафиксирована на основании проявления окраски соответствующего металлокомплекса (табл. 2).

Влияние pH раствора сорбата на степень извлечения ионов Pb (II) сорбентом **1** и ионов Zn(II), Cd(II) сорбентом **5** представлено на рис. 1. Установлено, что максимальное извлечение ионов Pb (II) модифицированным сорбентом **1** (41%) достигается при pH $5,0\pm 1,0$ (рис. 1, кривая 1). Для сорбента **5** при сорбции ионов Zn(II) плато оптимальной сорбции наблюдается при pH 5.0-6.0 (47%) (рис.1, кривая 2), тогда как максимальная степень извлечения ионов Cd(II) (41%) возможна при значении pH 5.5 ± 0.3 (рис.1, кривая 3), что соответствует оптимальным условиям комплексообразования формазанов с ионами металлов в растворе. Падение степени извлечения элементов формазансодержащими сорбентами при повышении кислотности среды, свидетельствует о переходе закрепленных функционально-аналитических группировок в ионизированную форму.

По форме кривых полученные зависимости извлечения ионов Pb(II) сорбентом **1** и ионов Zn(II), Cd(II) сорбентом **5** (рис. 2) могут быть отнесены к типу L4 и линеаризованы в координатах $[c]/a - [c]$, что подтверждает существование химического взаимодействия ионов металла с модификатором. Кривые такого типа характерны для веществ, взаимодействие между функциональными группировками которых пренебрежимо мало, и энергия активации не зависит от степени заполнения поверхности сорбента. Второе плато на изотермах сорбции может быть связано с образованием второго сорбционного слоя [9].

Для исследуемых сорбентов **1**, **5** была детально изучена зависимость полноты сорбции от продолжительности контакта насыщающего раствора с сорбентом в интервале 10-80 мин при оптимальном значении pH. Поверхностное расположение функциональных групп реагента на сорбенте обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия (через 10 мин после начала эксперимента) за счет комплексообразования иммобилизованных формазановых группировок с ионами металлов.

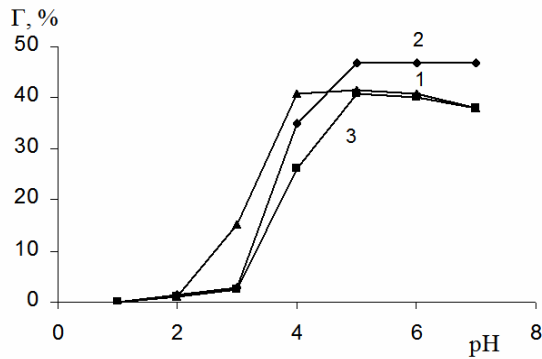


Рис. 1. Зависимости величины сорбируемости ионов Pb(II) сорбентом 1 (1), ионов Zn(II) сорбентом 5 (2), ионов Cd(II) сорбентом 5 (3) от pH раствора: $m_c = 0,1$ г; $V = 50$ см³, τ установления равновесия = 10 мин

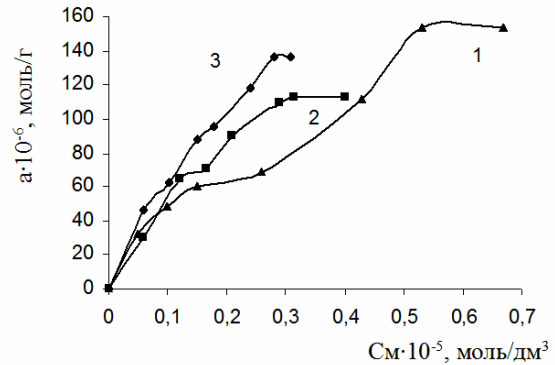


Рис. 2. Зависимости величины сорбируемости ионов Pb(II) сорбентом 1 (1), ионов Cd(II) сорбентом 5 (2) и ионов Zn(II) сорбентом 5 (3): pH $5,0 \pm 1,0$; $m_c = 0,1$ г; $V = 50$ см³, τ установления равновесия = 10 мин

Кинетические свойства сорбентов **1** и **5** подтверждены избирательной сорбцией ионов Pb(II) сорбентом **1** в присутствии эквивалентных количеств ионов Co(II) и Cd(II) (рис. 3, крив. 1) и ионов Zn(II) и Cd(II) сорбентом **5** в присутствии эквивалентных количеств ионов Ni(II), Co(II), Pb(II) (рис. 4, крив. 1, 2). Значения степени извлечения ионов Pb(II) сорбентом **1** и ионов Zn(II), Cd(II) сорбентом **5** из индивидуальных растворов за первые 10 мин практически равны степени извлечения данных элементов указанными сорбентами из смешенных растворов. Однако в присутствии ионов Zn(II) извлечение ионов Pb(II) сорбентом **1** (рис. 3, крив. 2) и ионов Cd(II) сорбентом **5** (рис. 4, крив. 3, 4) вдвое снижается, что связано с конкурентным взаимодействием при комплексообразовании ионов металлов с функционально-аналитическими группами сорбентов в процессе сорбции на матрицу из двухкомпонентной системы.

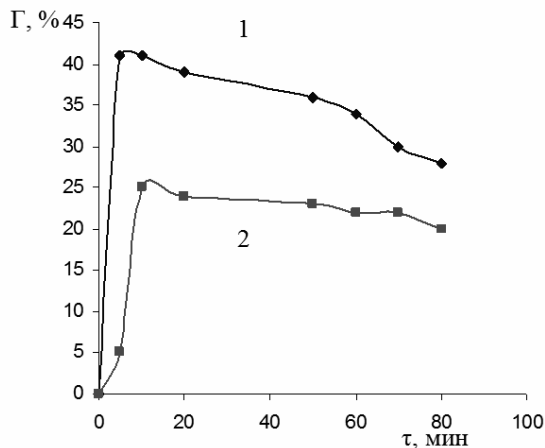


Рис. 3. Зависимости эффективности извлечения ионов Pb(II) сорбентом 1 от времени контакта фаз: $C_M = 100$ мг·л⁻¹; $V:m = 500$: 1 - в присутствии эквивалентных количеств ионов Co(II), Cu(II) и Cd(II); 2 - при совместном присутствии ионов Pb(II) и Zn(II) в эквивалентных количествах (2)

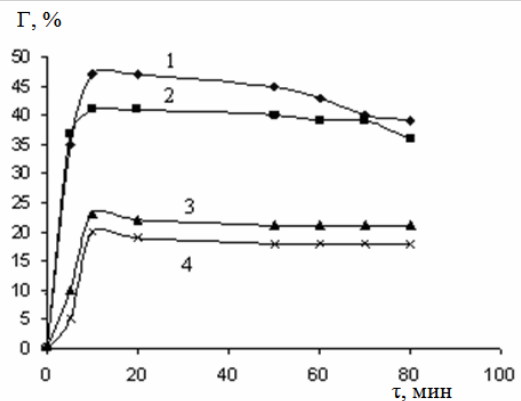


Рис. 4. Зависимости эффективности извлечения сорбентом 5 ионов ионов Cd(II) (1) и Zn(II) (2) в двухкомпонентной системе; Cd(II) (3) и Zn(II) (4) в присутствии эквивалентных количеств ионов Cu(II), Ni(II), Co(II), Pb(II) от времени контакта фаз: $C_M = 100$ мг·л⁻¹; $V:m = 500$

Десорбция. Для определения возможности многократного использования силикагеля, модифицированного гетарилформазаминами, изучена десорбция ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) при различных pH. Установлено, что ионы металлов количественно десорбируются при pH < 2. Однако в процессе десорбции элемента наблюдается вымывание формазановых молекул с поверхности носителя. Поэтому для восстановления первоначальных свойств минеральной матрицы регенерацию использованного сорбента рекомендуется осуществлять в динамическом режиме путем пропускания 100 мл 0.1н HCl через слой силикагеля массой 0.5 г до обесцвечивания минерального носителя. После обработки сорбента дистиллированной водой до нейтральной реакции и сушки на воздухе силикагель может быть использован для повторного модифицирования формазановыми группировками.

Таким образом, использование модифицированных формазановыми группировками минеральных сорбентов позволяет сочетать операции селективного извлечения ионов металлов с их последующим определением в фазе сорбента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 07-03-12050офи и № 08-03-13512офи_ц).

Список литературы

1. Иванов В.М., Полянсков Р.А. Имобилизованный на силикагеле висмутол I как реагент для сорбционно-спектроscopicкого определения висмута(III). // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2006. Т.47. № 3.
2. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Раздельное определение 4-(2-тиазолилазо)резорцинатов никеля, цинка, и кобальта в фазе сорбента методом цветометрии. // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 9. С. 998-1003.
3. Запорожец О.А., Цюкало Л.Е. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого. // ЖАХ. 2004. Т. 59. № 4. С. 434-439.
4. Корнеев С.В., Холин Ю.В., Галян Ю.А. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией ксиленолового оранжевого на силикагеле. // Вісник Харківського національного університету. 2005. № 669. Хімія. Вип. 13 (36).
5. Запорожец О.А., Иванько Л.С., Марченко И.В., Сухан В.В. Определение циркония иммобилизованным на силикагеле морином. // ЖАХ. 2000. Т. 55. № 6. С. 602-606.
6. Сухан В.В., Запорожец О.А., Верба В.В., Очерedyкo Т.А. Сорбционно-спектрофотометрическое и визуальное тест-определение урана с использованием модифицированного силикагеля. // XVIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Москва. 2007.
7. Мельник Т.А., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Липунов И.Н. Сорбенты для хроматографического разделения и сорбционного концентрирования токсичных металлов из разбавленных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып. 6. С. 423-429.
8. Первова И.Г., Липунова Г.Н., Мельник Т.А., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И. Синтез и сорбционные свойства «наполненных» волокнистых сорбентов с иммобилизованными гетарилформазановыми группировками. // ЖПХ. 2003. Т. 76. Вып. 7. С. 1088-1091.
9. Парфит Г., Рочестер К. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. 475 с.

Первова Инна Геннадиевна – д.х.н., проф. кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, телефон: (343) 262-96-50

Маслакова Татьяна Ивановна – к.х.н., доцент кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Скорых Татьяна Владимировна – аспирант кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Мельник Татьяна Анатольевна - к.х.н., доцент кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Липунов Игорь Николаевич – профессор, зав. кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета

Pervova Innf G. – Dr.Sci.Chem, professor Chair of Physic-Chemical Technology of environmental protection Department, Ural state forest engineering university, Ekateriburg, e-mail: biosphera@usfeu.ru

Maslakova Tatiana I. – senior lecturer Chair of Physic-Chemical Technology of environmental protection Department, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Skorych Tatiana V. – post gradueter student Chair of Physic-Chemical Technology of environmental protection Department, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Mel'nik Tatiana A. - senior lecturer Chair of Physic-Chemical Technology of environmental protection Department, Ural state forest engineering university, Ekateriburg

Lipunov Igor N. – professor, Head of Chair of Physic-Chemical Technology of environmental protection Department, Ural state forest engineering university, Ekateriburg