



УДК 544.723.2: 547.556.9

Применение твердофазной системы "силикагель-гетарилформазаанат" для сорбционно- аналитического определения ионов токсичных металлов

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

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург

Поступила в редакцию 2.09.2011 г.

Аннотация

Исследована сорбция гетарилформазаанатов токсичных металлов на силикагеле ДИАСОРБ-100-ТА в зависимости от pH раствора и времени контакта фаз. Показана перспективность использования данного способа извлечения ионов металлов для концентрирования, последующего обнаружения и определения их содержания твердофазно-спектроскопическим и тест-методами в водных средах.

Ключевые слова: сорбция, токсичные металлы, гетарилформазаанат, силикагель, сорбционно-спектроскопическое определение, тест-определение

Abstract

The sorption of toxic metals hetarylformazanates on silica gel DEASORB-100-TA depending on pH and phase contact time is investigated. It is showed the prospects of using this method of metal ions extraction for concentration and subsequent discovery and determination of their content in water by means of solid-spectroscopic and test methods.

Kew-words: sorption, toxic metals, hetarylformazanate, silica gel, sorption-spectrometric determination, test method

Введение

В настоящее время в связи с увеличением антропогенной нагрузки на водные объекты для определения содержания токсичных металлов и отделения их от матричных компонентов в природных и сточных водах широко используется метод сорбционного концентрирования элементов сорбентами различной природы с последующим определением непосредственно в фазе сорбента. Анализ литературных данных [1-10] показал, что использование сорбентов, модифицированных различными комплексообразующими функциональными группировками, для инструментального и визуального определения токсикантов сопровождается рядом стерических затруднений, возникающих при реализации соответствующих координационных соединений в условиях твердофазного носителя.

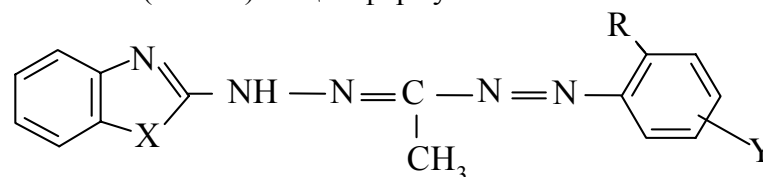
Ранее [11,12] нами была изучена возможность использования твердофазных систем на основе предварительно модифицированного 4-сульфофенил- и 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)содержащими гетарилформазанами силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА для сорбционно-аналитического определения ионов Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II). Показано, что модификация силикагеля формазановыми группировками способствует реализации определенной таутомерной формы иммобилизованного реагента, которая влияет на эффективность и селективность извлечения токсикантов в виде внутрикомплексных соединений (ВКС) из водных растворов. Так, сорбционная емкость о-гидроксифенилсодержащих твердофазных реагентов почти в два раза меньше, чем у 4-сульфофенилпроизводных [12].

Поэтому в продолжение работы по созданию твердофазных аналитических систем был использован другой не менее эффективный способ определения токсикантов – сорбция микроколичеств металлов в виде устойчивых хелатов на минеральные носители [13,14], что позволит избежать негативного влияния структурных факторов.

Эксперимент

Приборы и материалы. В качестве твердофазной матрицы использовали силикагель с триметиламмониевыми группировками ДИАСОРБ-100-ТА, содержание которых составляет 0.32 Ммоль/г (дисперсность силикагеля 63-200 мкм).

В качестве органических реагентов для формирования комплексных соединений с ионами металлов в растворе использовались сульфофенилзамещенные бензазолилформазаны **I-VI** (табл. 1) общей формулы:



I-VI

Растворы и реагенты. Синтез ВКС проводили по методике, описанной в [15, 16].

Методика сорбционного извлечения формазанатов металлов силикагелем ДИАСОРБ-100-ТА. В стеклянную плоскодонную колбу емкостью 100 см³ с точными навесками силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА (0.3–0.4 г) добавляли 50 мл раствора формазаната металла. Извлечение металлокомплексов проводили при перемешивании. Определение остаточной концентрации ВКС в растворе осуществляли спектрофотометрическим методом.

Аппаратура. Кислотность растворов контролировали на иономере АНИОН-4100 со стеклянным электродом.

Электронные спектры поглощения измеряли на спектрофотометре UV-1800 производства Shimadzu (Япония), спектры диффузного отражения в видимой области спектра регистрировали на спектрофотометре Spescord M-40 (Германия), оборудованном приставкой диффузного отражения в виде фотометрического шара.

ИК-спектры пропускания образцов регистрировали на спектрофотометре IR-75 (Германия) в вазелиновом масле с окнами KBr. Образцы растирались в агатовой ступке. Для получения информативных ИК-спектров окрашенную фракцию отбирали, растирали с 1-2 каплями вазелинового масла, помещали между окнами KBr и регистрировали ИК-спектры пропускания в области 4000-600 см⁻¹. Для

идентификации и сравнения полос были сняты ИК-спектры соответствующих формазанов в тех же условиях.

Таблица 1. Состав соединений I-VI

№ соед.	Название соединения	X	Y	R
I	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазан	O	4-SO ₃ H	H
II	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)-формазан	O	5-SO ₃ H	OH
III	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)-формазан	NCH ₂ C ₆ H ₅	4-SO ₃ H	H
IV	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(1-бензилбензимидазол-2-ил)формазан	NCH ₂ C ₆ H ₅	5-SO ₃ H	OH
V	1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	S	4-SO ₃ H	H
VI	1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазан	S	5-SO ₃ H	OH

Масс-спектры образцов регистрировали на спектрометре фирмы Varian. Интерпретация спектров проводилась на основании закономерностей фрагментации формазанатов при электронном ударе.

Результаты и их обсуждение

Изучение сорбционно-аналитических характеристик в системе «силикагель-гетарилформазанат» проводили по отношению к ионам кобальта(II), никеля(II), меди(II), цинка(II), кадмия(II) и свинца(II) при соблюдении оптимальных условий сорбции. Концентрация металлов (в составе ВКС) в растворе составляла 100 мг/л [12].

Наличие в силикагеле триметиламмониевых группировок, а в формазанатах сульфогрупп позволило сформированным в растворе ВКС легко сорбироваться на минеральную матрицу за счет сил электростатического взаимодействия по ионному механизму, как и в случае модификации силикагеля формазанами [11]. После взаимодействия силикагеля и ВКС гранулы ДИАСОРБ 100-ТА окрашиваются в цвет комплексного соединения, что позволяет проводить визуальный скрининг монокомпонентных по металлам проб в водном растворе. Максимумы полос поглощения в спектрах твердофазных комплексных соединений практически совпадают с максимумами поглощения ВКС, полученных в растворе, что свидетельствует о сохранении состава и строения формазанатов металлов при сорбции поверхностью носителя (табл. 2).

Для твердофазных формазанатов отмечено влияние характера гетероцикла в составе лиганда на визуальные характеристики сформированных ВКС. Наиболее интенсивные и «чистые» цветовые характеристики были зафиксированы при извлечении силикагелем бензтиазолилформазанатов на основе соединений V, VI. При сорбции комплексных соединений Co(II), Ni(II) на поверхности силикагеля фиксируются формазанаты сине-голубой окраски (рис. 1), в случае металлхелатов

Zn(II), Cd(II) и Pb(II) наблюдается окрашивание матрицы силикагеля в фиолетовые и зеленые оттенки.

Таблица 2. Спектральные характеристики металлокомплексов в растворе и на твердой фазе силикагеля

№ лиганда	Комплексное соединение	В растворе		На силикагеле	
		$\lambda_{\max}$ ВКС, нм	M:L	$\lambda_{\max}$ ВКС, нм	M:L
I	1Ni	610	1:1	610	1:1
	1Zn	475	1:2	475	1:2
	1Pb	475	1:2	475	1:2
II	2Cu	530	1:1	530	1:1
	2Ni	530	1:1	530	1:1
	2Zn	530, 550	1:2	530, 550	1:2
	2Pb	570, 660	1:2	570	1:2
III	3Zn	515	1:2	515	1:2
	3Ni	635	1:2	635	1:2
IV	4Cu	540	1:1	540	1:1
	4Ni	670	1:2	670	1:2
	4Zn	515	1:2	516	1:2
	4Cd	655	1:1	658	1:1
	4Pb	710	1:1	710	1:1
V	5Zn	500	1:2	504	1:2
	5Cd	515	1:1	515	1:1
	5Co	600	1:1	605	1:1
	5Ni	625	1:1	625	1:1
	5Pb	515	1:2	515	1:2
VI	6Cu	580	1:1	580	1:1
	6Zn	585	1:1	585	1:1
	6Cd	580	1:2	576	1:2
	6Co	700	1:1	700	1:1
	6Ni	660	1:1	660	1:1
	6Pb	710	1:1	710	1:1

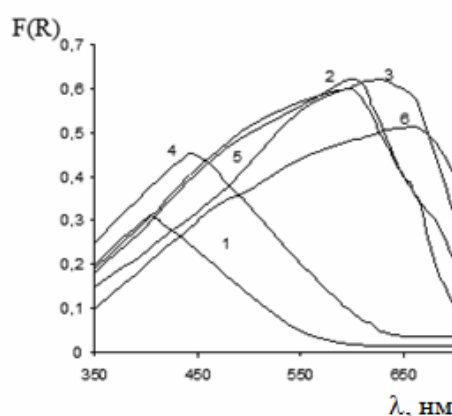


Рис. 1. Спектры поглощения 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана V (1) и его комплексных соединений с ионами Co(II) (2), Ni(II) (3); 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)-формазана VI (4) и его комплексных соединений с ионами Co(II) (5), Ni(II) (6) на силикагеле

Установлено, что окраска 4-сульфофенилпроизводных формазанатов никеля и свинца усиливается в ряду: бензоксазолил- < бензтиазолил- < бензилбензимидазолилсодержащих ВКС. В целом, 4-сульфофенилпроизводные формазанаты в большинстве случаев окрашены выше, чем их 2-гидрокси-5-сульфофенилпроизводные аналоги (табл. 2). При этом аналогично растворам, сохраняется тенденция, проявляющаяся во влиянии гидроксигруппы на состав твердофазных металлокомплексов (рис. 2).

Известно [17], что при формировании ВКС ион-комплексобразователь определяет таутомерную форму лиганда. Путем сравнительного анализа ИК-спектров, иммобилизованных на силикагеле формазанов и твердофазных комплексов никеля(II), в области колебания характеристических частот функциональных групп определен способ координации лигандов. В ИК-спектрах формазанатов никеля 1Ni, 3Ni, 5Ni отмечено исчезновение полосы поглощения в области $3300-3450\text{ см}^{-1}$, характерной для amino- и имино-форм соответствующих лигандов [15-17], следовательно, формирование комплексов происходит за счет атомов азота гетарилфрагмента и формазановой цепи, аналогично [17]. Кроме того, в ИК-спектрах всех координационных соединений на твердой фазе происходит смещение полосы колебаний связи $\text{C}=\text{N}$ группы в длинноволновую область по сравнению с твердофазными лигандами, что указывает на участие $\text{C}=\text{N}$ группы в координации катиона металла [18], и наблюдаются полосы асимметричных валентных колебаний сульфогруппы при $1120, 1080, 1060\text{ см}^{-1}$.

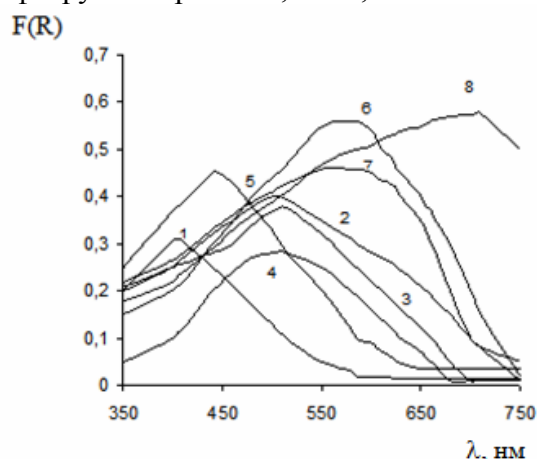


Рис. 2. Спектры поглощения 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана V (1) и его комплексных соединений с ионами Zn(II) (2), Cd(II) (3), Pb(II) (4); 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил)формазана VI (5) и его комплексных соединений с ионами Zn(II) (6), Cd(II) (7), Pb(II) (8) на силикагеле

Следует отметить, что ИК-спектры как твердофазных комплексных соединений, сорбированных на ДИАСОРБ-100-ТА, так и металлхелатов, полученных сорбцией ионов никеля силикагелем, предварительно модифицированным формазанами I-V [12], имеют большое сходство по положению полос поглощения (табл. 3). С целью установления идентичности реализующихся таутомерных форм формазанов в никелевых комплексах, полученных различными способами, были изучены их масс-спектры. Анализ показал, что при отсутствии в масс-спектрах данных образцов пика молекулярного иона выявлено совпадение фрагментации ВКС и соответствующих лигандов. Следует отметить, что независимо от способа получения комплексов в масс-спектрах регистрируется ион с m/z , равный

142 (табл. 3). К сожалению, имеющиеся данные не позволяют однозначно интерпретировать данный ион.

Оптимальные параметры сорбционных характеристик силикагеля по отношению к формаанатам изучаемых металлов исследовались варьированием pH раствора сорбата и времени контакта фаз. Установлено, что наиболее высокая сорбционная способность получена в случае использования в качестве лиганда 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формаана (I). Максимальная степень извлечения металлов в виде формаанатов при величине pH=5.0 ± 0.5 составляет 98-99% (рис. 3), что превышает почти в два раза данный показатель в случае сорбции ионов металлов на предварительно модифицированный указанными бензозолилформаанами силикагель (33-47 %) [13]. Это подтверждается заметным увеличением в ИК-спектрах (табл. 3) интенсивности полос поглощения твердофазных комплексных соединений, сорбированных на ДИАСОРБ-100-ТА, по сравнению с ВКС, полученных сорбцией ионов никеля силикагелем, модифицированным соответствующими формаанами.

Таблица 3. Данные ИК и масс-спектров модифицированных сорбентов и их комплексных соединений

№ соедин.	$\nu_{(NH)}$, см ⁻¹ в вазелиновом масле	m/z (I, %) ^{xxx}
I	3340	105(25.6), 107(28.3), 108(36.8), 109(12.4), 122(25.1), 123(13.3), 134(28.5), 135(45.8), 136(20.4), 148(29.6), 149(14.7), 150(83.3), 151(12.9), 176(28.7), 189(48.9), 225(17.7), 283(11.8)
1Ni ^x	-	105(27.6), 106(27.1), 108(36.7), 109(11.3), 122(24.5), 123(13.1), 134(25.3), 135(46.8), 136(23.6), 142(10.6), 148(28.7), 149(14.1), 150(83.5), 151(19.9), 176(28.1), 189(41.8), 225(19.7), 283(12.8)
1Ni ^{xx}	-	105(21.6), 106(27.6), 108(37.7), 109(11.5), 122(24.6), 123(11.3), 134(28.3), 135(46.9), 136(20.4), 142(15.4), 148(29.7), 149(14.7), 150(82.5), 151(13.2), 176(28.3), 189(48.8), 283(11.9)
III	3440	81(12.6), 91(100), 92(14.2), 156(11.7)
3Ni ^x	-	81(12.8), 91(100), 92(15.6), 142(15.0), 156(11.8), 208(14.9)
3Ni ^{xx}	-	81(13.5), 91(100), 92(14.02), 142(16.50), 208(19.2)
V	3410, 3330	105(27.1), 106(27.1), 108(36.7), 109(11.3), 122(24.9), 123(13.1), 134(28.3), 135(45.6), 136(20.4), 148(29.7), 149(14.7), 150(83.5), 151(12.9), 176(28.7), 189(48.2), 225(17.7), 283(11.8)
5Ni ^x	3410, 3330	105(25.1), 106(24.1), 108(38.2), 109(10.8), 122(23.9), 123(13.4), 134(28.6), 135(43.6), 136(21.3), 142(11.6), 148(29.7), 149(15.3), 150(83.2), 151(12.5), 176(27.7), 189(46.8), 283(12.8)
5Ni ^{xx}	-	105(26.6), 106(25.1), 108(39.2), 109(11.5), 122(25.6), 123(13.2), 134(25.4), 135(45.6), 136(21.5), 142(15.8), 148(30.0), 149(14.7), 150(83.5), 151(13.0), 176(28.1), 189(48.8), 225(17.7), 283(10.7)

^x ВКС, полученные путем сорбции иона металла модифицированным формааном силикагелем ; ^{xx} ВКС, полученные путем сорбции комплексного соединения немодифицированным силикагелем. ^{xxx} приведены ионы с интенсивностью > 10% от I_{макс}.

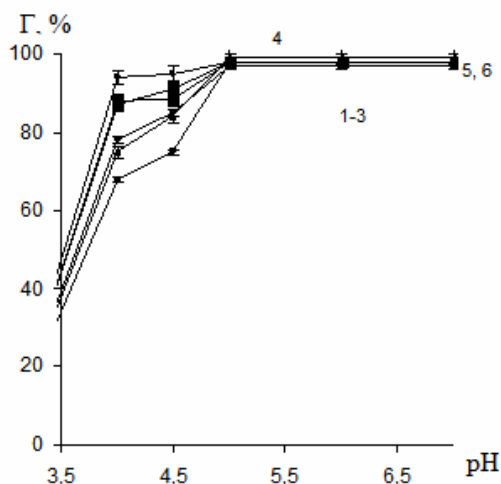


Рис. 3. Зависимость степени извлечения 1-(4сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазанатов Co(II) (1), Ni(II) (2), Cu(II) (3), Zn(II) (4), Cd(II) (5), Pb(II) (6) из индивидуальных растворов от pH водной фазы

Результаты кинетических исследований сорбционного извлечения формазанатов металлов из раствора силикагелем представлены на рис. 4. Экспериментальные данные показали, что металлокомплексы Ni(II), Cu(II), Co(II) извлекаются на 98-99% в течение 5 минут, в то время как максимум сорбции комплексных соединений ионов Zn(II), Cd(II), Pb(II) достигается через 25 минут. Подобное различие делает возможным их аналитическое разделение.

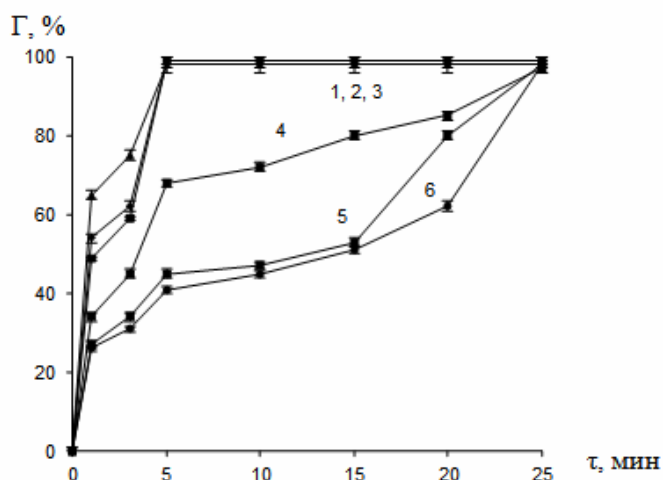


Рис. 4. Зависимость степени извлечения 1-(4сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формазанатов Cu(II) (1), Co(II) (2), Ni(II) (3), Cd(II) (4), Zn(II) (5), Pb(II) (6) при их совместном присутствии из раствора от времени контакта фаз

Использование в настоящей работе системы «силикагель - гетарилформазанат» показало более эффективное извлечение ионов металлов в виде сформированного металлхелата, по сравнению с их сорбцией на модифицированном формазанами носителе. Высокие сорбционные показатели силикагеля по отношению к формазанатам могут с успехом использоваться для индивидуального и группового извлечения ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Zn(II), Pb(II) из водных сред. Аналитические характеристики полученных продуктов сорбции перспективны в

области качественного и количественного определения ионов металлов на матрице с использованием твердофазно-спектроскопического и тест-методов.

Список литературы

1. Островская В.М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях // Журн. аналит. химии. 1977. Т. 32. Вып. 9. С. 1820-1833.
2. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 69. Вып. 3. С. 203-217.
3. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Буйко О.В., Трофимчук А.К., Циганович Е.А. Закономерности образования смешаннолигандных комплексов меди (I) с меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема, и тиокетоном Михлера // Журн. неорган. химии. 2009. Т. 54. Вып. 1. С. 82-86.
4. Дмитриенко С.Г., Апяри В.В. Пенополиуретаны: сорбционные свойства и применение в химическом анализе. М.: Красанд, 2010. – 264с.
5. 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. Выпуск 13(36). С. 125-127.
6. Запорожец О.А., Билоконь С.Л. Визуальный тест-метод определения селена(IV) иммобилизованным на кремнеземе индигокармином // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. Вып. 2. С. 202-212.
7. Запорожец О.А., Зинько Л.С., Качан И.А. Твердофазно-спектрофотометрическое и тест-определение сосуществующих форм фосфора в воде // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. Вып. 12. С. 1271-1275.
8. Запорожец О.А., Линник Р.П., Воловенко О.Б., Радзиевская Т.М. Иммобилизованный на кремнеземе 1-(4-адамантил-2-тиазолилазо)-2-нафтол в анализе сосуществующих форм меди в природных водах // Методы и объекты химического анализа. 2007. Т. 2. Вып. 1. С. 40–50.
9. Иванов В.М., Кочеласева Г.А. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2001. Т. 42. Вып. 1. С. 28-31.
10. Скорых Т.В., Первова И.Г., Маслакова Т.И., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение кадмия(II) гетарилформазаминами // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 62. Вып. 6. С. 592-597.
11. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А., Главатских С.П., Липунов И.Н. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазаминами группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 354-363.
12. Первова И.Г., Маслакова Т.И., Скорых Т.В., Мельник Т.А., Липунов И.Н. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаминами группировками // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. Вып. 3. С. 383-390.
13. Дмитриенко С.Г., Пяткова Л.Н., Золотов Ю.А. Сорбция ионных ассоциатов на пенополиуретанах и ее применение в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. Вып. 10. С. 1036-1042.
14. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Сухан В.В. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитрозо-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфосфониевыми

группами и его последующее определение в фазе сорбента // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. Вып. 11. С. 1202-1205.

15. Липунов И.Н., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Молочников Л.С., Ковалева Е.Г. Синтез и каталитические свойства комплексов металлов с модифицированными ионитами // Координационная химия. 1997. Т. 23. Вып. 12. С. 934-937.

16. Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунова Г.Н., Маслакова Т.И., Липунов И.Н., Сигейкин Г.И. Синтез и каталитические свойства 1-арил-5-бензтиазолилформазанатов меди (II) // Журн. прикладн. химии. 2005. Т. 78. Вып. 6. С. 957-961.

17. Прогресс в химии формазанов: синтез-свойства-применение / Г.Н. Липунова и др. Под ред. И.Н. Липунова, Г.И. Сигейкина. М.: Научный мир, 2009. 296 с.

18. Накамото К. ИК спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1991. 536 с.

Скорых Татьяна Владимировна – ассистент кафедры физико-химических технологий защиты биосферы Уральского государственного лесотехнического университета, Екатеринбург

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

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

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

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

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

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

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