



УДК 544.723.2: 547.556.9

## Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов

Коншина Дж.Н.<sup>1</sup>, Коншин В.В.<sup>1</sup>, Дженлода Р.Х.<sup>2</sup>,  
Шкинев В.М.<sup>2</sup>, Данилова Т.В.<sup>2</sup>, Карандашев В.К.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кубанский государственный университет, Краснодар

<sup>2</sup>Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

<sup>3</sup>Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка

Поступила в редакцию 14.02.2014 г.

### Аннотация

Изучены свойства сорбентов на основе силикагеля, модифицированного азогидразонными (формазановыми) группами по отношению к ионам благородных металлов. Описано получение сорбентов с размером частиц около 6 мкм. Установлены основные количественные характеристики эффективности извлечения ионов благородных металлов. Определены оптимальные условия сорбции металлов и показано, что полученные сорбенты наиболее эффективно извлекают золото и палладий.

**Ключевые слова:** модифицированные сорбенты, азогидразонные (формазановые) группы, благородные металлы.

The properties of silica gel-based sorbents, modified by hetarylformazanes, have been studied with respect to noble metal ions. The synthesis of the sorbents with bead sizes up to 6  $\mu\text{m}$  is described. The quantitative characteristics of sorption efficiency for noble metal ions have been estimated. Optimal sorption conditions for the metals have been found. It is shown that gold and palladium are best-recovered metals.

**Keywords:** modified sorbents, hetarylformazane groups, noble metals

### Введение

Сорбционное концентрирование металлов и их последующее определение широко используется в аналитической химии [1]. Для интенсификации процессов сорбции и десорбции, особенно при использовании мелкозернистых сорбентов, применяются ультразвуковые методы [2]. Поэтому возникает необходимость получения сорбентов, устойчивых к агрегации и разрушению при действии на них акустических колебаний.

Среди химически модифицированных кремнезёмов интерес представляют силикагели, содержащие азогидразонные (формазановые) группы. Наличие таких функциональных группировок придает модифицированному силикагелю комплексобразующие свойства по отношению ко многим металлам, что делает их перспективными сорбентами [3]. Существует три возможных способа модификации

силикагеля введением азогидразонной группы: физическая адсорбция, привитие за счет образования ионной связи и ковалентная иммобилизация.

В данной работе получены и охарактеризованы сорбенты, в которых реализована модификация за счет образования ионной или ковалентной связи, которые представляют потенциальный интерес для связывания ионов благородных металлов с целью их извлечения и последующего определения в водных растворах.

## Эксперимент

Реагенты и растворы. При изучении сорбции ионов металлов использовали стандартные растворы ионов металлов с концентрацией 0.4 мг/л (High-Purity STANDARDS, США). Устанавливали pH растворов с использованием азотной или соляной кислот и раствора аммиака, гидроксида натрия (все квалификации хч). Титрование проводили в присутствии индикатора бромтимолового синего (ч). В качестве растворителей использовали этилцеллозольв и этиловый спирт (все квалификации «ч»). (3-аминопропил)триэтоксисилан, хлорангидрид 4-нитробензойной кислоты, дитионит натрия (Aldrich). Гуанилгидразон-3-нитробензальдегида, фенилгидразон бензальдегида получали по методике [4].

Исходный силикагель (Sorbfil, Краснодар) с размером частиц основной фракции около 6 мкм был предварительно промыт 10 %-ной соляной кислотой и высушен в вакууме в течение 6 ч при температуре 120<sup>0</sup>С.

Аппаратура и методика измерений. Пробирки встряхивали на орбитальном шейкере “Sky Line” (ELMI, Латвия), отделение растворов от сорбентов осуществлялось на центрифуге CM-6M “Sky Line” (ELMI, Латвия), кислотность растворов измерялась на анализаторе жидкости многопараметрическом ЭКОТЕСТ-2000 со стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10613 (НПП «ЭКОНИКС», Россия). Измерение удельной поверхности, объема пор проводили по адсорбции азота на приборе СОРБОМЕТР-М (Россия). Измерение гранулометрического состава проводили методом статического лазерного рассеяния на приборе ANALYZETTE 22 NanoTec plus с блоком диспергирования (Fritsch, Германия). Морфология частиц изучалась методом растровой электронной микроскопии с помощью растрового электронного микроскопа Jeol JSM-6700F (Япония). Содержание Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt и Au в растворах определяли методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой с использованием спектрометра XSeries II (Thermo Scientific, США) со стандартным Xt-интерфейсом и охлаждаемой до 3<sup>0</sup>С конической распылительной камерой с импактором. Определение проводили при следующих рабочих параметрах: выходная мощность генератора 1400 Вт; расход плазмообразующего Ar 13 л/мин, вспомогательного 0.9 л/мин; расход Ar через распылитель 0.95 л/мин, расход образца 0.8 мл/мин. Масс-спектры измеряли с использованием двух режимов сканирования: обзорный (Survey Scan) с 10 проходами от 5 до 244 m/z и по точкам (Peak Jumping) с 1 каналом на массу, временем интегрирования 20 мс и 25 проходами. Все измерения проводили с подключенным плазменным экраном Plasma Screen.

Определение элементов в образцах проводили количественным методом с использованием эталонных растворов, содержащих от 1 до 10 мкг/л определяемых элементов. Для увеличения точности определения элементов использовали внутренний стандарт – индий.

Обработку масс-спектров и расчеты содержания элементов в пробах проводили с использованием программного обеспечения масс-спектрометра.

Содержание Ru, Pd, Os, Ir и Pt в образце рассчитывали как среднее значение, измеренное по их изотопам. Предел определения (ПО) рассчитывали как:

$$\text{ПО} = \text{Ci} + 3 \cdot s$$

где Ci - среднее значение содержания изотопа i при измерениях контрольных образцов; s - стандартное отклонение для изотопа i при измерениях контрольных образцов. Для элементов с несколькими изотопами, в дальнейших расчетах использовали величину ПО для наиболее распространенного изотопа.

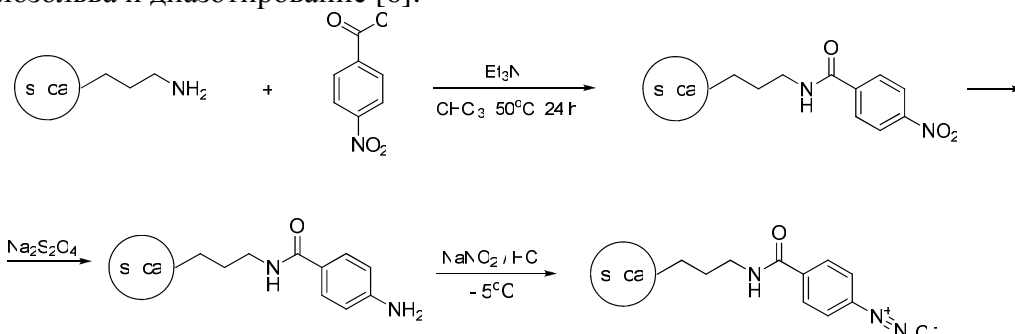
Относительное стандартное отклонение для всех элементов не превышало 0.15 при измерении содержания этих элементов до 5·ПО и не превышало 0.05 при измерении содержания >5·ПО.

#### Подготовка сорбента. Модифицирование силикагеля.

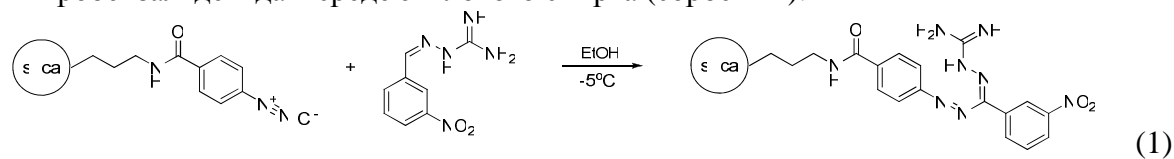
Силилирование силикагеля (3-аминопропил)триэтоксисиланом было проведено по методике, описанной в [5].

*Модификация поверхности формазановыми группами.* Расчет количеств реагентов, необходимых для конструирования азогидразонного фрагмента на поверхности аминпропилированного силикагеля, проводился исходя из предварительной оценки количества привитых аминпропильных групп, полученных из данных обратного титрования непрореагировавшей соляной кислоты гидроксидом натрия (индикатор - бромтимоловый синий), а также на основе данных термогравиметрического анализа.

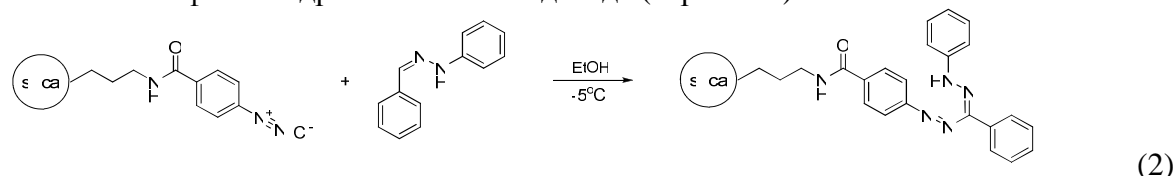
Силикагель, содержащий диазониевую группу, получали из 3-аминопропилсиликагеля, проводя последовательно ацилирование хлорангидридом 4-нитробензойной кислоты, восстановление дитионитом натрия в среде водного этилцеллозольва и диазотирование [6]:



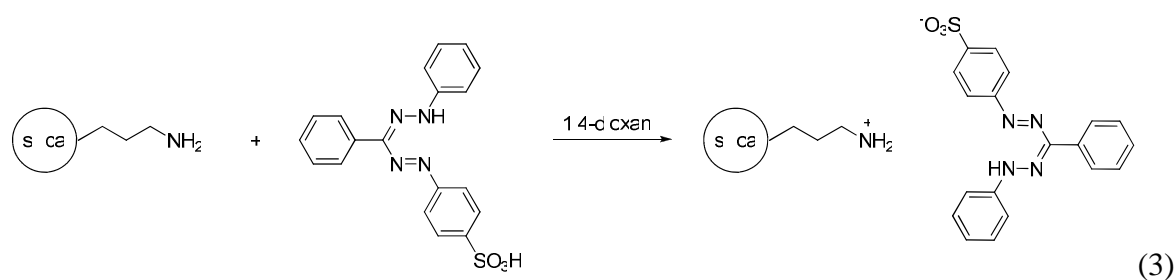
Полученную соль диазония сочетали с гуанилгидразоном 3-нитробензальдегида в среде этилового спирта (сорбент 1):



или с фенилгидразоном бензальдегида (сорбент 2):



Сорбент 3 получали взаимодействием диоксанового раствора 5-(4-сульфофенил)-1,3-дифенилформазана [7] с аминпропилированным силикагелем.



### Методика изучения сорбции в статическом режиме

В мерные пробирки емкостью 15 мл помещали навески сорбента, добавляли 10 мл раствора смеси металлов с их известным содержанием и pH раствора. Затем пробирки встряхивали в течение заданного времени. Содержание элементов в водной фазе определяли методом ИСП-МС по разности между исходной и конечной концентрацией элементов в растворе.

### **Обсуждение результатов**

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) были проведены исследования поверхности исходного силикагеля и модифицированных сорбентов. Было показано, что исходные частицы силикагеля представляют собой частицы неправильной формы с однородной поверхностью. Сравнение микрофотографий образцов исходного силикагеля и модифицированных сорбентов позволяет сделать вывод о сохранении морфологии силикагеля в полученных сорбентах, но на модифицированных силикагелях отмечается появление новых элементов структуры порядка 2 нм (рис.1).

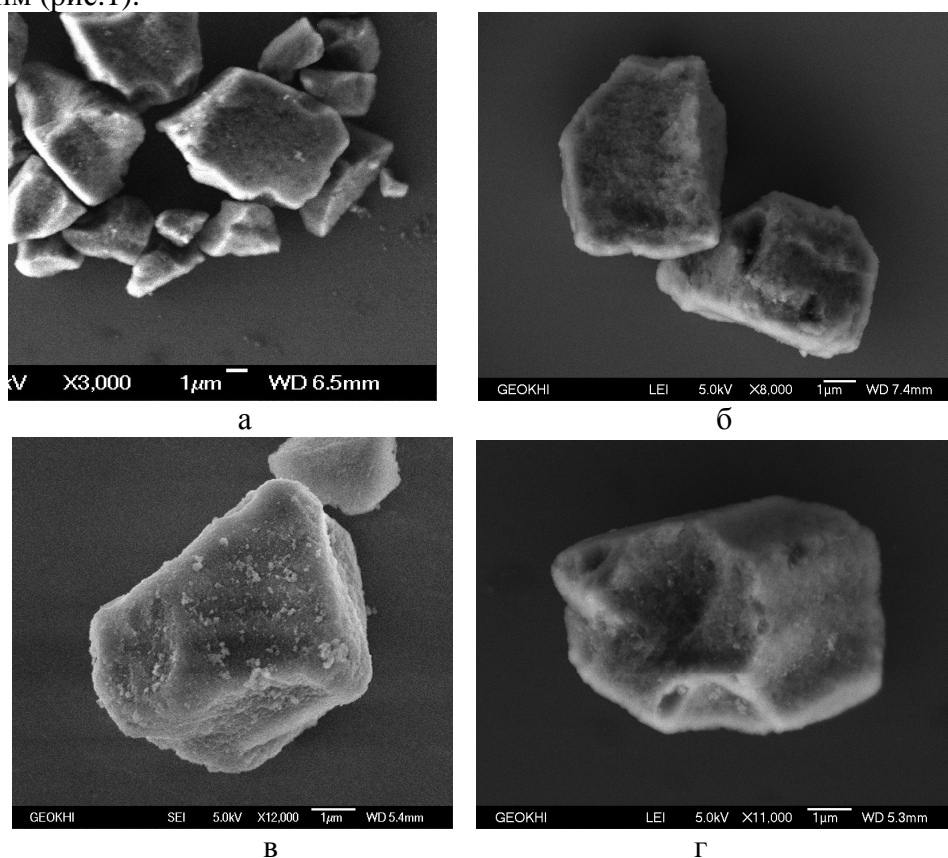


Рис.1. Микрофотографии зерен сорбентов (а – исходный силикагель (x3000), б- сорбент 1 (x8000), в – сорбент 2 (x12000), г – сорбент 3 (x11000)).



Перед использованием сорбенты часто обрабатывают ультразвуком, разрабатываются сорбционные процессы с применением ультразвуковых стоячих волн [8], что предполагается сделать в дальнейшей работе. Поэтому было исследовано влияние ультразвука (60 Гц, 100 Вт) на частицы силикагеля и сорбентов (1), (2), (3). Известно, что ультразвук может, как разрушать агрегаты и частицы сорбента [9], так и при определенных условиях, способствовать агрегированию частиц сорбента, однако эту особенность ранее практически не учитывали.

Было показано, что исходный силикагель обладает устойчивостью к агрегации при обработке ультразвуком, и после обработки он представляет собой относительно монодисперсный порошок. Полученные сорбенты 2 и 3 обладают устойчивостью к агрегации в ультразвуке указанной мощности в течение 3 - 10 минут (рис 1), сорбент 1 при действии акустических волн подвергается агрегации. Модель процесса агрегации была рассмотрена в работе [10]. Отмечено, что сорбенты с ковалентно привитыми и привитыми по ионному механизму группами принципиально не отличаются по воздействию ультразвука, хотя при введении различных групп воздействие ультразвука на сорбент различно.

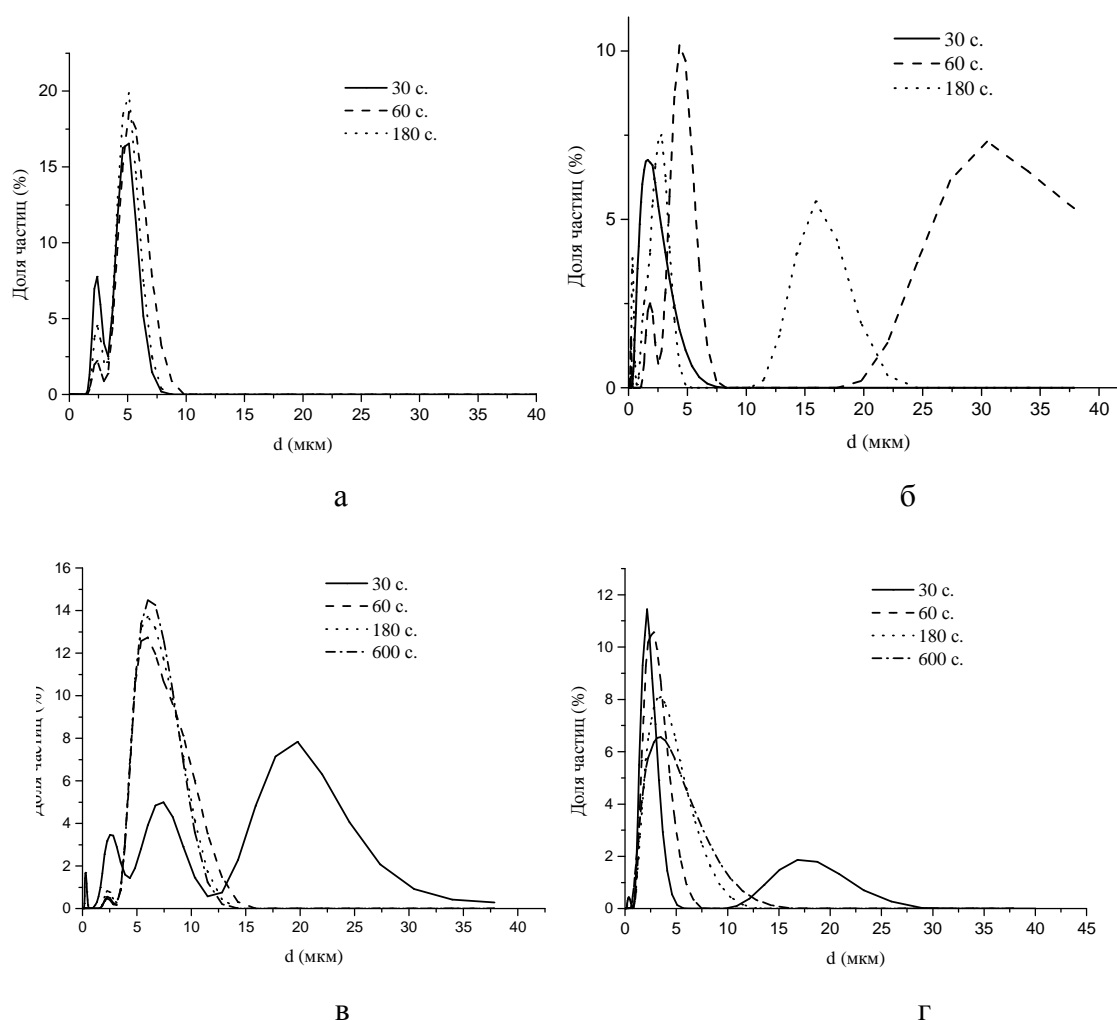


Рис. 2. Распределение частиц сорбентов по размерам после обработки ультразвуком (а – силикагель, б – сорбент 1, в – сорбент 2, г – сорбент 3).

Основное внимание в работе было обращено на изучение свойств сорбентов с азогидразонными группами, которые удерживаются на поверхности за счет

ковалентной (1, 2) и ионной связи (3). Характеристики сорбентов были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота, проведено исследование гранулометрического состава, получены микрофотографии сорбентов на электронном микроскопе. Показано, что сорбенты имеют размер зерен от 1 до 10 мкм, средний размер 6 мкм. Удельная поверхность сорбентов (1) 204.3 м<sup>2</sup>/г; (2) 287.2 м<sup>2</sup>/г; (3) 153.9 м<sup>2</sup>/г; исходного силикагеля 340.1 м<sup>2</sup>/г. Они устойчивы к воздействию ультразвука при мощности 50 Ватт при частоте 36 кГц в течение 10 мин.

Исследованы сорбционные свойства сорбентов 1, 2, 3 по отношению к благородным металлам в статическом режиме. Изучение влияния pH среды на степени извлечения металлов для всех сорбентов проводили в диапазоне от 1 до 7 единиц pH, дальнейшее увеличение которого не представлялось возможным вследствие гидролитической неустойчивости материала.

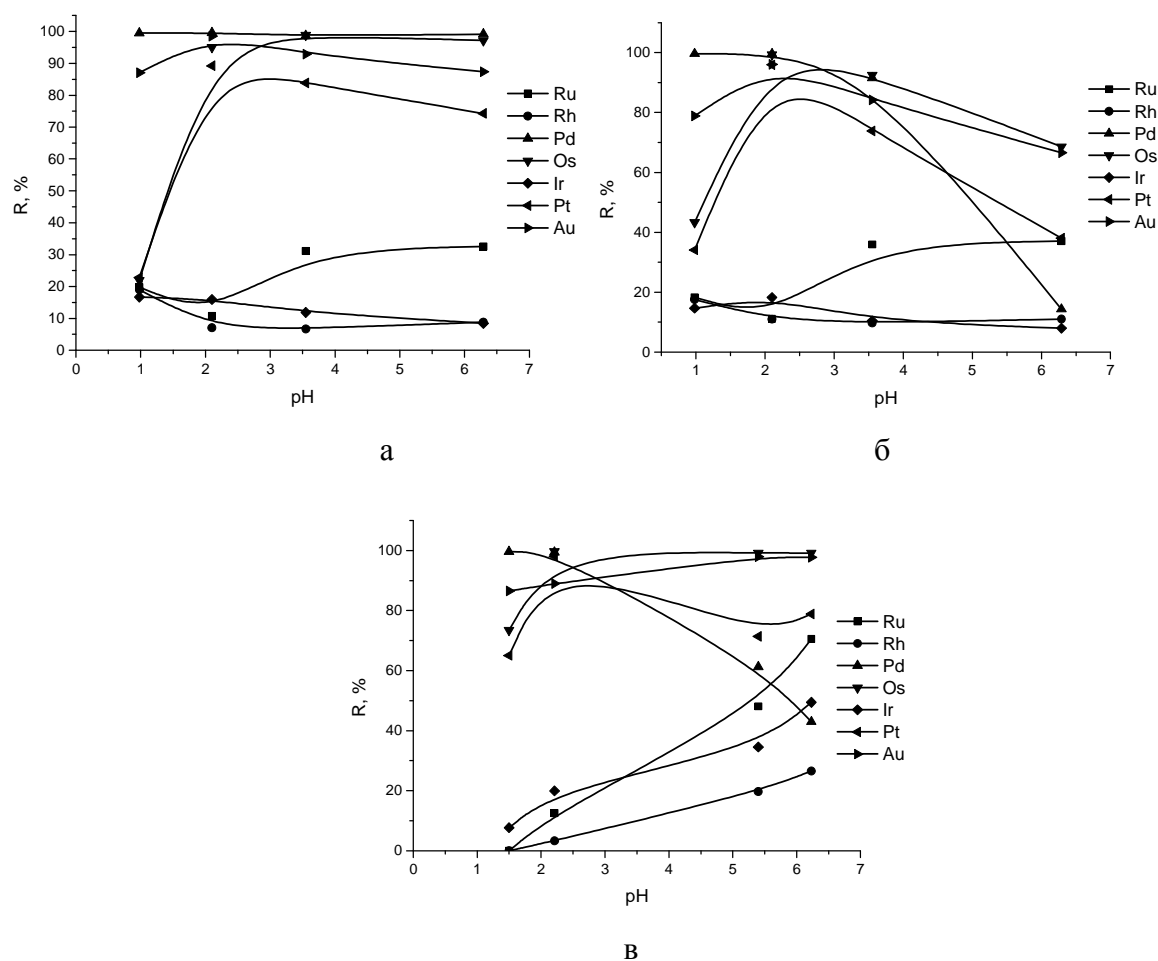


Рис. 3. Влияние pH на степень извлечения благородных металлов сорбентом (а – сорбент 1, б – сорбент 2, в – сорбент 3)

Влияние pH раствора сорбатов на степень извлечения ионов (R, %) благородных металлов на примере сорбента (1), (2), (3) показано на рис. 3. Установлено, что для всех использованных сорбентов количественное извлечение ионов палладия и золота достигалось при pH от 2.5 до 7.0.

Изучена зависимость полноты сорбции от времени контакта аналитов сорбентами 1 и 2 в интервале от 10 минут до 24 часов при pH 6.0. Степень извлечения металлов рассчитывали по разности их содержания в фильтрате. Расположение функциональных групп на сорбенте обеспечивает установление

сорбционного равновесия через 10 минут после начала контакта за счет комплексобразования иммобилизованных формазановых группировок с ионами металлов.

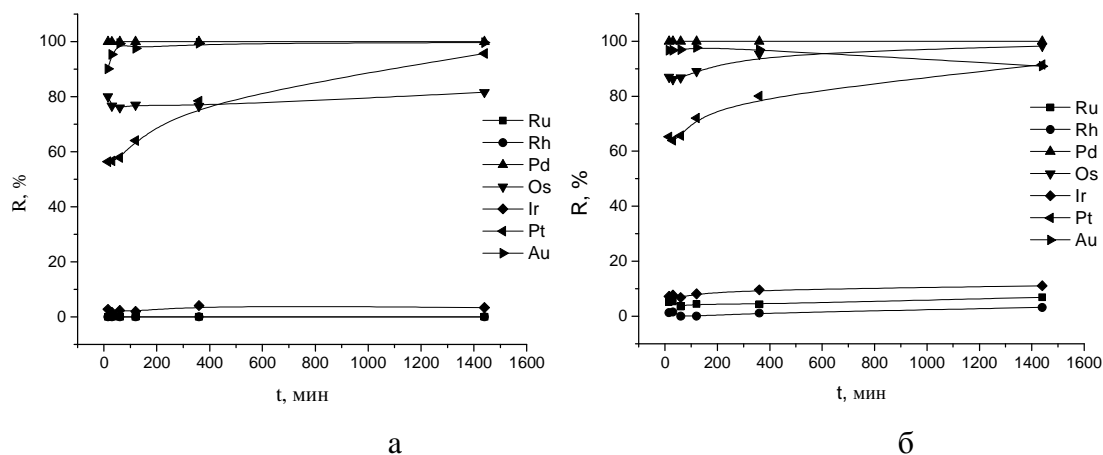


Рис. 4. Скорость сорбции благородных металлов при рН 6 (а – сорбент 1, б – сорбент 2).

Было показано, что максимальные степени извлечения металлов при оптимальных значениях рН характерны для сорбентов, модифицированных по ионообменному механизму, что подтверждается также результатами работ [11-13].

Таблица 1. Процент сорбции благородных металлов для различных сорбентов (навеска 10 мг) при рН 1.5 и десорбции 5%-ным раствором тиомочевины в 0.1 М соляной кислоте.

Элементы	Сорбент 1		Сорбент 2		Сорбент 3	
	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
Ru	-	-	-	-	-	-
Rh	-	-	-	-	-	-
Pd	99.2	100.0	99.6	100.0	99.6	100.0
Os	44.6	43.4	44.9	23.8	73.4	1.9
Ir	1.7	88.4	-	-	7.6	66.2
Pt	20.7	100.0	27.3	98.4	65.0	82.7
Au	86.5	100.0	91.3	100.0	86.5	100.0

Таблица 2. Процент сорбции благородных металлов для различных сорбентов (навеска 10 мг) при рН 6.2 и десорбции 5%-ным раствором тиомочевины в 0.1 М соляной кислоте.

Элементы	Сорбент 1		Сорбент 2		Сорбент 3	
	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция	Сорбция	Десорбция
Ru	22.8	100.0	38.5	100.0	70.5	83.7
Rh	-	-	-	-	26.5	57.0
Pd	69.2	100.0	2.7	100.0	42.9	34.8
Os	89.0	68.7	70.2	40.0	99.1	5.0
Ir	4.3	100.4	-	-	49.4	65.0
Pt	69.6	82.0	26.0	100.0	78.8	63.5
Au	35.4	100.0	69.1	100.0	97.7	100.0

Таким образом, изучены сорбционные свойства полученных сорбентов на основе силикагеля с иммобилизованными азогидразонными фрагментами по отношению к ионам благородных металлов в статических условиях. Установлены основные количественные характеристики эффективности извлечения ионов благородных металлов. Показано, что количественно извлекаются и десорбируются ионы палладия и золота (рН 1.5).

*Изучение воздействия ультразвука на сорбенты выполнялась с использованием оборудования ЦКП РДМ КБГУ.*

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ (МК-4160.2014.3) и гранта РФФИ (12-03-00331-а).*

### Список литературы

1. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. ИОНХ РАН. М.: Наука, 2007. 320 с.
2. Spivakov V.Ya., Shkinev V.M., Danilova T.V., Knyazkov N.N. et al. Suspension column for recovery and separation of substances using ultrasound-assisted retention of bead sorbents // *Talanta*. 2012. Vol.102. P.88-92.
3. Липунов И.Н., Сигейкин Г.И., Первова И.Г., Липунова Г.Н. Твердофазные реагенты с формазаоновыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды // *Журнал Рос. хим. общества им. Д.И. Менделеева*. 2006. Т. L. № 5. С. 64-69.
4. Krimer M.Z., Makaev F.Z., Styngach E.P., Koretskii A.G. et al. Synthesis of substituted 2-amino-1-arylidenaminoimidazoles and 1-arylidenaminoimidazo[1,2-a]imidazoles // *Chem. Heterocycl. Compounds*. 1996. Vol. 32. P. 1035-1039.
5. Vrancken K.C., Possemiers K., Van der Voort P., Vansant E.F. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 1995. Vol. 98. P. 235-241.
6. Ma W.X., Liu F., Li K.A., Chen W., Tong S.Y. Preconcentration, separation and determination of trace Hg(II) in environmental samples with aminopropylbenzoylazo-2-mercaptobenzothiazole bonded to silica gel // *Anal. Chem. Acta*. 2000. Vol. 416. P. 191-196.
7. Fichter F., Schiess E. Uber einige farbstoffe der formazylreihe // *Chem. Ber*. 1900. Vol. 33. P. 747-752.
8. Чмиленко Ф.А., Бакланов А.Н. Ультразвук в аналитической химии. Теория и практика: Моногр. – Д.: Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2001. – 264 с.
9. Priego Capote F., Luque de Castro M.D. Analytical applications of ultrasound. Elsevier Science, 2007. – 305 P.
10. Дженлода Р.Х., Князьков Н.Н., Макарова Е.Д., Шарфарец Б.П. и др. Теоретическое описание удерживания частиц в ультразвуковой суспензионной колонке // *Научное приборостроение*. 2013. Т. 23. №3. С. 44-55.
11. Маслакова Т.И., Первова И.Г., Скорых Т.В., Мелкозеров С.А. и др. Новые сорбенты с иммобилизованными гетарилформазаоновыми группировками // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2009. Т.9. Вып.3. С.354-363.

12. Grote M., Huppe U., Kettrup A. Solvent extraction of noble metals by formazans— I: Comparative study on the extractability of Pt(IV), Pd(II) and Ag(I) by formazans combined with a liquid anion-exchanger // *Talanta*. 1984. Vol.31. P.755-762.

13. Grote M., Huppe U., Kettrup A. Solvent extraction of noble metals by formazans. II: The effect of ortho-substituents of formazans on their extraction and stripping behavior // *Hydrometallurgy*. 1987. Vol.19. P.51-68.

---

**Коншина Джамиля Наибовна** – к.х.н., с.н.с., Кубанский государственный университет, Краснодар

**Коншин Валерий Викторович** – к.х.н., с.н.с., Кубанский государственный университет, Краснодар

**Дженлода Рустам Харсанович** – н.с., Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва, +(495) 939-70-41

**Шкинев Валерий Михайлович** – д.х.н., в.н.с., Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

**Данилова Татьяна Васильевна** - н.с., Институт геохимии и аналитической химии РАН, Москва

**Карандашев Василий Константинович** – к.х.н., зав. лабораторией, Институт проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН, Черноголовка

**Konshina Dzhamilya N.** – Researcher, Kuban State University, Krasnodar

**Konshin Valeriy V.** – Researcher, Kuban State University, Krasnodar

**Dzhenloda Rustam H.** – Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow, e-mail: [dzhenloda@gmail.com](mailto:dzhenloda@gmail.com)

**Shkinev Valeriy M.** – Doctor of Science, Leading Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

**Danilova Tatiana V.** – Researcher, Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry RAS, Moscow

**Karandashev Vasilij K.** – Head of Laboratory, Institute of Technological Problems of Microelectronics and Superpure Materials, RAS, Chernogolovka