



УДК 544.726.3

Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для динамического концентрирования меди(II) и цинка(II)

Коншина Дж.Н., Темердашев З.А., Опенько В.В., Коншин В.В.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 31.05.2016 г.

Изучена возможность проведения концентрирования Cu(II) и Zn(II) в динамическом режиме на силикагеле с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом. Выбраны условия сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II) и Zn(II) в водных образцах с общей минерализацией 35 г/л, содержащих эквимольные количества Ni(II), Co(II), Cd(II). Установлена возможность проведения до 10 циклов сорбции-десорбции Cu(II), Zn(II) на полученном комплексообразующем материале без потери аналитов на стадии концентрирования.

Ключевые слова: силикагель, концентрирование, взаимное влияние ионов металлов

Silica gel with covalently immobilized thiosemicarbazide for dynamic preconcentration of copper(II) and zinc(II)

Konshina D.N., Temerdashev Z.A., Open'ko V.V., Konshin V.V.

Kuban State University, Krasnodar

A new thiosemicarbazide modified silica gel sorbent was prepared and applied for preconcentration of Cu(II) and Zn(II) prior to the measurement by X-ray fluorescence spectroscopy. The optimization of some analytical parameters affecting the adsorption of the analyte such as sample flow rate and volume, eluent condition, and interfering substances were investigated. The sorbent was used to remove Cu(II) and Zn(II) in a dynamic mode. Changing the speed of pumping solution from (0.5 ml / min to 4.5 ml / min) as an increase in volume from 50 ml to 2000 ml with levels of concentrations did not affect the recovery of Cu(II) and Zn(II). The conditions for the dynamic concentration, and X-ray fluorescence determination of Cu(II) and Zn(II) on the resultant complexing silica from aqueous samples with a total salinity of 35 g / l , containing equimolar amounts of Ni(II), Co(II), Cd(II). Established preservation sorption capacity of silica gel with respect to Cu(II), Zn(II) after 10 cycles of sorption – desorption.

Keywords: silica gel, preconcentration, the mutual influence of metal ions

Введение

В настоящее время большое внимание уделяется разработке и изучению процессов концентрирования как в статическом, так и в динамическом режимах с использованием модифицированных матриц – силикагеля [1], полистирола [2, 3], целлюлозы [4], силоксановых полимеров [5], содержащих привитые функционально-аналитические группы или органические реагенты, эффективные для извлечения токсикантов из различных по природе объектов [6, 7].

Для получения такого рода материалов часто используют прием, заключающийся в поэтапном закреплении на матрице функциональных групп. Такой подход позволяет варьировать природу вводимого фрагмента и создавать на основе одной матрицы материалы, обладающие различными свойствами [8, 9]. Доступность силанольных групп силикагеля, способных реагировать с карбофункциональными триалкоксисиланами, образуя прочную силоксановую связь, открывает перспективу для последующей функционализации, позволяющей последовательно конструировать на поверхности самые разнообразные функционально-аналитические группы или проводить ковалентное закрепление хорошо известных аналитических реагентов. Ранее на кафедре аналитической химии КубГУ были разработаны сорбенты на основе микрокристаллической целлюлозы с координационно активными тиосемикарбазонными фрагментами, обладающие высоким сродством к Hg(II), Co(II), Cd(II) [10, 11] однако, вследствие особенностей природы матрицы, материал позволил реализовать концентрирование только в статических условиях. Цель нашей работы состояла в осуществлении иммобилизации тиосемикарбазида на поверхность силикагеля, который как матрица должен обеспечить большую механическую прочность сорбционного материала, и изучение возможности использования получаемого комплексобразующего материала в динамических условиях концентрирования.

Эксперимент

Исходные растворы готовили растворением точных навесок $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, CuCl_2 , $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в 50 см^3 бидистиллированной воды с добавлением CH_3COOH , HCl , H_2SO_4 соответственно. Рабочие растворы готовили непосредственно перед использованием разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой.

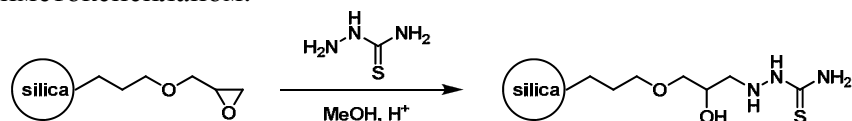
В качестве матрицы использовали силикагель MN Kieselgel 60 (размер частиц 0.040-0.063 мм) (Macherey-Nagel), предварительно отмытый 10 % HCl [11]. В качестве силилирующего агента использовали (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан (Aldrich). Солянокислый тиосемикарбазид квалификации ч. перекристаллизовывали из водного раствора, содержащего эквимольное количество NaOH .

Значение pH всех рабочих буферных растворов проверяли на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10608. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре SS2107 (Leki) при длине оптического пути 10.00 мм. Перемешивание растворов при изучении сорбции осуществляли с использованием лабораторного шейкер-инкубатора KS 4000i control (IKA). Элементный анализ выполнен на приборе Vario Micro Cube (Elementar).

При анализе морской воды к отобранной аликвоте прибавляли на каждые 100 см^3 пробы 5 см^3 концентрированной HNO_3 и кипятили в течение 30 мин, после чего охлаждали, устанавливали значение pH среды 8 и пропускали через патрон, содержащий 50 мг сорбента при оптимальной скорости потока. Содержание Cu(II) и Zn(II) в фазе сорбента определяли рентгенофлуоресцентным методом с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu). Методика получения силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом описана в ранее опубликованных работах [12, 13].

Обсуждение результатов

Для ковалентного закрепления тиосемикарбазида проводили его реакцию с силикагелем, предварительно функционализированным 3-глицидил-оксипропил)триметоксисиланом.



Полученный материал с ковалентно закрепленным тиосемикарбазидом (SG-THSC) охарактеризован данными элементного анализа, ИК и твердотельной ЯМР ^{13}C спектроскопии (табл. 1). Содержание серы в полученном материале составило 1.57 ± 0.03 % (по массе), что соответствует 0.49 мМ/г функциональных групп.

Таблица 1. Данные ИК, ЯМР ^{13}C спектроскопии и элементного анализа силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом

Элементный анализ	C, %	9.51 ± 0.05
	N, %	0.42 ± 0.02
	S, %	1.57 ± 0.03
ИК-спектр, cm^{-1}		δ ($\text{Csp}^3\text{-H}$) 1462 ν ($\text{Csp}^3\text{-H}$) 2850 ν ($\text{Csp}^3\text{-H}$) 2945 δ (N-H) 1631
ЯМР ^{13}C , δ м.д.		8.03, 23.14, 51.18, 57.79, 69.97, 73.35, 75.99

Ранее нами было показано, что при проведении концентрирования в статических условиях полученный материал при pH 8 может извлекать из растворов с различной минерализацией (0.084 г/л или 35 г/л) Zn(II), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), при этом вклад в сорбционную емкость немодифицированной поверхности составляет 3–10 % от его максимальной емкости. Для оценки избирательности полученного материала к выбранным ионам переходных металлов были рассчитаны значения коэффициентов селективности ($\alpha_{\text{MeI/MeII}}$) (табл. 2), как отношения коэффициентов распределения аналитов в области начальных концентраций, где сохраняются линейные области изотермы сорбции. Полученные результаты указывают на проявление избирательности модифицированного силикагеля по отношению к Zn(II) и Cu(II) в случае статических условий концентрирования.

Таблица 2. Значения коэффициентов селективности силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом при извлечении Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II)

α Cu/Co	α Co/Ni	α Co/Cd	α Zn/Co	α Cu/Ni	α Cu/Cd	α Cu/Zn	α Cd/Ni	α Zn/Ni	α Zn/Cd
25	0.7	0.9	18	18	21	2	0.2	23	14

Рассчитанные в работе [14] значения максимальной емкости материала по отношению к выбранным ионам переходных металлов, в случае проведения сорбции из растворов, содержащих индивидуальные аналиты, были использованы для моделирования пятикомпонентной системы (выбраны начальные концентрации аналита, которые бы позволили установить соотношение $n(\text{функциональных групп}) : n(\text{сорбата}) = 1:1$). Долю ионов металлов на поверхности модифицированного силикагеля, рассчитанную как отношение значений максимальной емкости для растворов, содержащих индивидуальные аналиты и их сумму, можно представить следующим образом:

$\text{Cu(II)} (39\%) \approx \text{Zn(II)} (37\%) > \text{Co(II)} (10\%) > \text{Ni(II)} (8\%) > \text{Cd(II)} (5\%)$

Степень избирательности модифицированной поверхности по отношению к выбранным анализам возможно изменить не только варьируя такие факторы как pH среды и уровень минерализации растворов, но и изменяя режим концентрирования – например, статический на динамический. Начальным этапом изучения поведения системы сорбент-сорбат, представляющий раствор, содержащий эквимольные количества Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II), Ni(II) была оценка зависимости степени извлечения аналитов от скорости пропускания раствора (рис. 1). При выборе начальных концентраций ионов металлов в пропускаемых растворах руководствовались значениями максимальной динамической емкости для каждого аналита [14], которые были рассчитаны из интегральных динамических выходных кривых и составили 7.1; 7.3; 10.1; 17.5 мкг/г для Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II) соответственно.

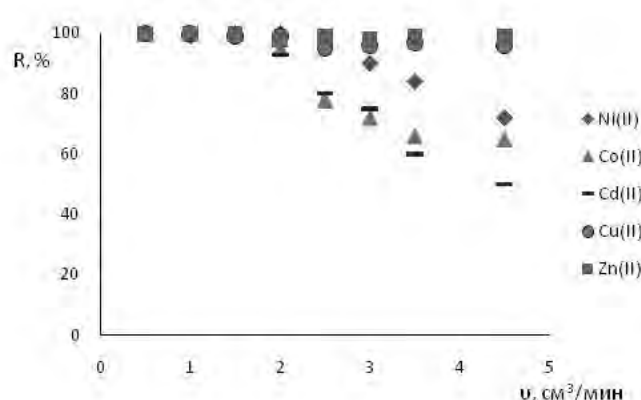


Рис. 1. Зависимость степени извлечения Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) от скорости пропускания раствора ($m(\text{SG-THSC}) = 0.05 \text{ г}$, $C_{0\text{Cu(II)}} = C_{0\text{Co(II)}} = C_{0\text{Cd(II)}} = C_{0\text{Ni(II)}} = C_{0\text{Zn(II)}} = 0.25 \text{ мМ/дм}^3$)

Пропускание раствора со скоростью менее $2 \text{ см}^3/\text{мин}$ позволяет достигнуть количественного извлечения всех аналитов, однако увеличение скорости пропускания раствора ($v \geq 2.5 \text{ см}^3/\text{мин}$) приводит к снижению степени извлечения для всех выбранных ионов кроме Zn(II) и Cu(II).

Варьирование объема пропускаемого раствора с 50 до 2000 см^3 (при фиксированной скорости раствора $2 \text{ см}^3/\text{мин}$), содержащего эквимольные количества Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) также приводит к снижению степени извлечения Ni(II), Co(II), Cd(II) при увеличении объема раствора $\geq 500 \text{ см}^3$.

На следующем этапе проводили оценку влияния концентрации и состава солевого фона на избирательность извлечения Cu(II), Zn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) в динамическом режиме, используя растворы с общей минерализацией 0.084 и 35 г/дм^3 . При концентрировании выбранных аналитов из растворов, содержащих их эквимольную смесь, с общей минерализацией 35 г/дм^3 ($V = 300 \text{ см}^3$, $v = 2 \text{ см}^3/\text{мин}$) наблюдалось снижение степени извлечения до 15% для Cd(II), Co(II), Ni(II).

Полученные результаты показали, что селективность силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом по отношению к Cu(II), Zn(II) можно повысить, если проводить процедуру концентрирования в динамическом режиме при скорости пропускания раствора $\geq 2 \text{ см}^3/\text{мин}$ из растворов с общей минерализацией 35 г/дм^3 . Учитывая эти данные была оценена возможность использования полученного модифицированного силикагеля для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II), Zn(II) в морской воде. Для оценки содержания извлекаемых эле-

ментов в фазе сорбента предварительно были получены образцы сравнения прессованием таблеток из модифицированного силикагеля после проведения сорбции в динамическом режиме ($V=0.5 \text{ дм}^3$, $v=4.5 \text{ см}^3/\text{мин}$) из растворов, содержащих Cu(II) и Zn(II) . Диапазоны линейности для Cu(II) и Zn(II) составили 5-50 мкг/(50 мг сорбента), пределы определения, рассчитанные по 3-S критерию – 1.2 и 1 мкг/(50 мкг сорбента) Проверка правильности определения Cu(II) и Zn(II) проведена методом «введено-найдено», (табл. 3).

Таблица 3. Результаты определения Cu(II) и Zn(II) в образце морской воды ($V=1 \text{ дм}^3$) (Черное Море г. Новороссийск) ($n=5$; $P=0.95$)

Определяемый ион	Введено, мкг	Найдено, мкг	Sr	R, %
Cu(II)	0	5.8 ± 0.8	0.12	99 ± 2
	5	12 ± 2	0.13	100 ± 3
Zn(II)	0	13 ± 2	0.13	102 ± 4
	10	25 ± 3	0.08	101 ± 2

Еще одним этапом исследования была оценка возможности десорбции Cu(II) и Zn(II) с поверхности модифицированного силикагеля, и получение данных о регенерации и повторном использовании материала в анализе. Поиск десорбента проводили опираясь на литературные данные [15], в качестве элюента использовали: 2М, 4М и 6М HCl , 1М, 2М и 3М HNO_3 , 1М и 2М растворы тиомочевины в 1М HCl , а также 0.2 н. раствор ЭДТА (рис. 2).

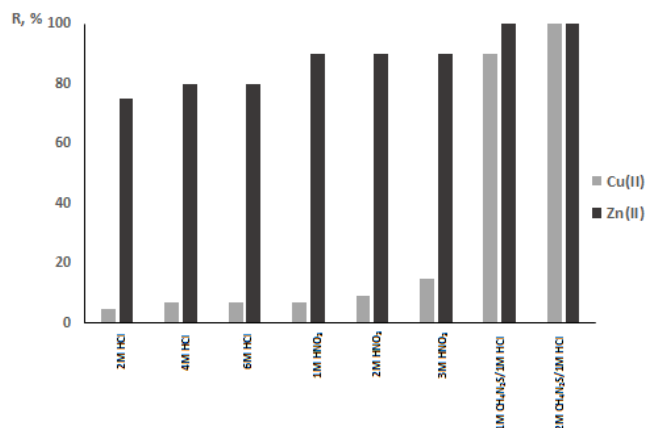


Рис. 2. Зависимость степени извлечения Cu(II) и Zn(II) из модельных растворов ($C_{\text{Cu(II)}}=C_{\text{Co(II)}}=C_{\text{Cd(II)}}=C_{\text{Ni(II)}}=C_{\text{Zn(II)}}=0.25 \text{ мМ/дм}^3$) от природы десорбента.

Оценку содержания Cu(II) и Zn(II) в элюате проводили методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой, а в фазе сорбента – рентгенофлуоресцентным. Как видно из приведенной гистограммы, количественной десорбции удалось достичь при использовании в качестве элюента 2М раствора тиомочевины в 1М HCl . Необходимый объем элюента для количественной десорбции Cu(II) и Zn(II) составил 5 см^3 (рис. 3). Десорбция Cu(II) и Zn(II) выбранным объемом и составом элюента возможно не только в статическом, но и в динамическом режиме при разных скоростях его пропускания через патрон (от 0.5 до $4.5 \text{ см}^3/\text{мин}$).

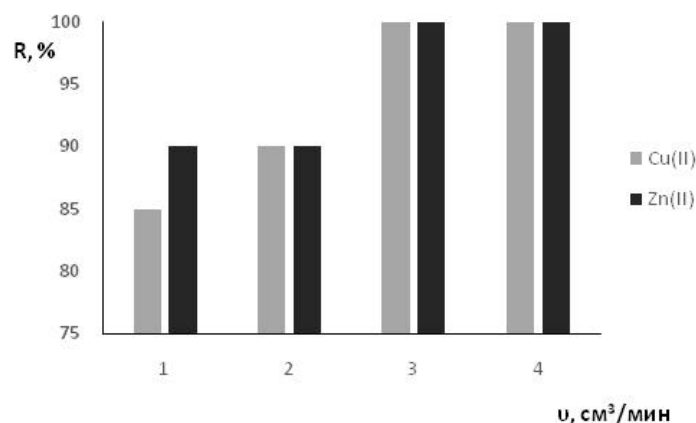


Рис. 3. Зависимость степени извлечения (десорбции) Cu(II), Zn(II) от объема элюента (m (сорбента)=0.05 г, v (элюента)=4.5 см³/мин)

После десорбции материал промывали 1М HCl, дистиллированной водой, высушивали и вновь им заполняли патрон для проведения повторного цикла концентрирования Cu(II) и Zn(II).

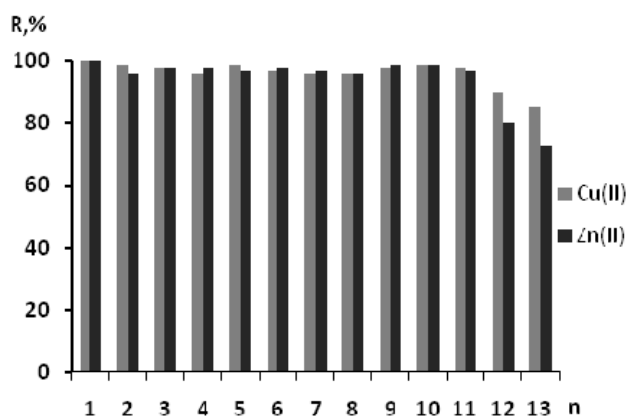


Рис. 4. Зависимость степени извлечения Cu(II), Zn(II) от количества циклов (n) сорбции-десорбции

Как видно из рисунка 4 после проведения десорбции 2М раствором тиомочевины в 1М HCl и промывки патрона 1М HCl полученный регенерированный материал сохраняет сорбционную активность по отношению к Cu(II) и Zn(II), и его возможно использовать повторно, проводя до 10 циклов сорбции-десорбции выбранных аналитов ($C_{0Cu(II)}=C_{0Zn(II)}=0.25$ мМ/дм³).

Заключение

В работе показано увеличение избирательности извлечения Cu(II) и Zn(II) на силикагеле, содержащем ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, при переходе от статического к динамическому режиму концентрирования. Селективность извлечения Cu(II) и Zn(II) из пятикомпонентной системы можно повысить увеличивая скорость пропускания раствора до 4.5 см³/мин. Показана возможность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II) и Zn(II) на полученном материале из водных образцов с общей минерализацией 35 г/дм³, содержащих эквимольные количества Ni(II), Co(II), Cd(II). Проведена проверка возможности повторного ис-

пользования модифицированного материала и оценено сохранение его сорбционной способности по отношению к Cu(II), Zn(II) после проведения более 10 циклов сорбции-десорбции выбранных аналитов.

Исследования проводились на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» в рамках проекта 14/55т на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания при финансовой поддержке гранта РФФИ 15-33-20128.

Список литературы

1. Pujari S.P., Scheres L., Antonius T.M., Zuihof H. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. Vol. 53. pp. 3-36.
2. Bagrovskaya N.A., Alekseeva O.V. // *Nanoscale and nanostructured materials and coatings.* 2012. Vol. 48. No 2. pp. 197-200.
3. Hafez M.A.H., Kenawy I.M.M., Akl M.A., Lashein R. R. // *Talanta.* 2001. Vol. 53. No 4-5. pp. 749-760.
4. Gericke M., Trygg J., Fardim P. // *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113. No 7. pp. 4812-4836.
5. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. // *Applied Organometallic Chemistry.* 2000. Vol. 14. pp. 287-303.
6. Bilba D., Bejan D., Tofan L. // *Croatica chemical acta.* 1998. Vol. 71. No 1. pp. 155-178.
7. Margui E., Van Grieken R., Fontas C., Hidalgo M. et al. // *Applied spectroscopy reviews.* 2010. Vol. 45. pp. 179-205.
8. Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Спиваков Б.Я. // *Рос. Хим. журн. (Журн. Рос. Хим. общества им .Д.И. Менделеева).* 2005. Т. 49. № 2 З. С. 131-136.
9. Joselito P. Quirino, Maria T. Dulay, Bryson D. Bennett, Richard N. Zare // *Anal. Chem.* 2001. Vol. 73. pp 5539-5543.
10. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh.N., Konshin V.V., Logacheva E.Yu. // *J. of Analytical Chemistry.* 2011. Vol. 66. No. 10. pp. 930-936
11. Темердашев З.А., Коншин В.В., Коншина Дж.Н., Логачева Е.Ю. Патент РФ № 2417231, 2011.
12. Коншин В.В., Коншина Дж. Н., Темердашев З.А., Опенько В.В. Патент РФ №2564337, 2015.
13. Konshina D.N. Konshin V.V., Open'ko V. V., Temerdashev Z. A. et al. // *Separation Science and Technology.* 2016. Vol. 51. No 7. pp. 1103-1111.
14. Опенько В.В. Дисс. канд. хим. наук. Краснодар. 2014. 158 с.
15. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М. Мир. 1971. 279 с.

References

1. Pujari S. P., Scheres L., Antonius T. M., Zuihof H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, Vol. 53, pp. 3-36. DOI: 10.1002/anie.201306709
2. Bagrovskaya N.A., Alekseeva O.V., *Nanoscale and nanostructured materials and coatings* . 2012, Vol. 48, No 2, pp. 197-200 DOI: 10.1134/S2070205112020025
3. Hafez M.A.H., Kenawy I.M.M., Akl M.A., Lashein R.R., *Talanta*, 2001, Vol. 53, No 4-5, pp. 749-760. DOI: 10.1016/S0039-9140(00)00524-5
4. Gericke M., Trygg J., Fardim P., *Chem. Rev.*, 2013, Vol. 113, No7, pp 4812-4836. DOI: 10.1021/cr300242j
5. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N., *Applied Organometallic Chemistry*, 2000, Vol. 14, pp. 287-303. DOI: 10.1002/(SICI)1099-0739(200006)14:6<287::AID-AOC989>3.0.CO;2-Y
6. Bilba D., Bejan D., Tofan L., *Croatica Chemical Acta*, 1998, Vol. 71, № 1, pp. 155-178.
7. Margui E., Van Grieken R., Fontas C., Hidalgo M. et al., *Applied Spectroscopy Rev.*, 2010, Vol. 45, pp. 179-205. DOI: 10.1080/05704920903584198
8. Malofeeva G.I., Petrukhin O.M., Spivakov B.Ia., *Ros. Khim. Zhurn. (Zhurn. Ros. Khim. obshchestva im. D.I. Mendeleeva)*, 2005, Vol. 49, No 2 Z, pp. 131-136.
9. Joselito P. Quirino, Maria T. Dulay, Bryson D. Bennett, Richard N. Zare , *Anal. Chem.*, 2001. Vol. 73, pp 5539-5543. DOI: 10.1021/ac015522r.

10. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh.N., Konshin V.V., Logacheva E.Yu., *J. of Analytical Chemistry*, 2011, Vol. 66, No 10, pp. 930-936. DOI: 10.1134/S1061934811100157
11. Temerdashev Z.A., Konshin V.V., Konshina Dzh.N., Logacheva E.Yu. Patent RU № 2417231, 2011.
12. Konshin V.V., Konshina Dzh. N., Temerdashev Z.A., Open'ko V.V. Patent RU № 2564337, 2015.
13. Konshina D.N., Konshin V.V., Open'ko V.V., Temerdashev Z.A., Gurinov A.A., *Separation Science and Technology*, 2016, Vol. 51, No 7, pp. 1103-1111. DOI: 10.1080/01496395.2016.1143005
14. Open'ko V.V. Diss. kand. khim. nauk. Krasnodar, 2014, 158 p.
15. Khering R. *Khelatoobrazuiushchie ionoobmenniki*. Moskva, Mir Publ., 1971, 279 p.

Коншина Джамиля Наировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар

Опенько Виктор Викторович - научный сотрудник УНПК «Аналит» ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар

Темердашев Зауаль Ахлоевич – д.х.н., профессор, заведующий кафедрой аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар

Коншин Валерий Викторович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВО «КубГУ», Краснодар

Konshina Dzhamilya N. - Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar, jfox@list.ru

Open'ko Victor V. - Researcher , Kuban State University, Krasnodar

Temerdashev Zauaľ A. - Doctor of Science (chemistry), Professor, Kuban State University, Krasnodar

Konshin Valery V. - Ph. D. (chemistry), Associate professor, Kuban State University, Krasnodar