



УДК 544.726.3

Селективность силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом по отношению к смесям Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II)

Коншина Дж.Н., Опенько В.В., Коншин В.В.

ФГБОУ ВО «Кубанский государственный университет», Краснодар

Поступила в редакцию 26.10.2016 г.

Изучено извлечение Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) и Ni(II) на силикагеле с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом в условиях конкурентной сорбции. Показана возможность использования кинетического уравнения псевдо-второго порядка для оценки взаимного влияния при конкурентной сорбции. Установлено, что в условиях избытка функциональных групп сорбция из мультикомпонентных растворов осуществляется как неаддитивный процесс.

Ключевые слова: силикагель, ионы переходных металлов, конкурентная сорбция

Selectivity silica gel with covalently linked thiosemicarbazide relative to the mixture Cu (II), Co (II), Cd (II), Ni (II), Zn (II)

Konshina Dzh.N. , Open'ko V.V., Konshin V.V.

Kuban State University, Krasnodar

Object of study were a multi-component system – mixture Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) and thiosemicarbazide covalently linked to silica gel. The selectivity of the modified material relative to Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) with an excess of functional groups were investigated. The possibility of using the equations of kinetic models of pseudo-second-order kinetic dependence for describing the sorption of metal ions. It was shown that the competitive sorption is realized on the resulting complexing material as a non-additive process, even under conditions of excess functional groups.

The solid phase extraction of Cu(II), Zn(II), Co(II), Cd(II) and Ni(II) on silica gel with covalently immobilized thiosemicarbazide in a competitive sorption were investigated. The possibility of using the kinetic equation the pseudo-second-order to assess the relative influence in the competitive adsorption. It was found that sorption from multicomponent solutions is carried out as a non-additive process under conditions of excess functional groups.

Keywords: silica gel, transition metal ions, competitive sorption

Введение

Использование сорбционных методов разделения и концентрирования в исследовательской практике и технологических процессах обуславливает активное развитие этой области как за счет поиска новых доступных, эффективных и легко регенерируемых сорбентов так и благодаря систематизации и выявлению закономерностей поведения хорошо зарекомендовавших себя материалов в многокомпонентных системах. Наиболее часто используемый подход к описанию сорбции пред-

полагает определение таких физико-химических характеристик сорбента по отношению к ряду индивидуальных аналитов, как константа сорбции и ёмкости материала в выбранных условиях [1, 2]. Однако, описание параметров сорбции даже по отношению к индивидуальному сорбтиву может быть значительно осложнено вследствие неоднородности используемых сорбционных материалов – вариации структур центров сорбции на поверхности, дефектов поверхности сорбента, а в случае многокомпонентной конкурентной сорбции делает это описание еще более затруднительным, вследствие отсутствия единых моделей и методологии исследования таких систем. В этой связи нам представлялось интересным продолжить изучение системы силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом (SG-THSC) – раствор, содержащий пяти-, четырех- и трехкомпонентные смеси аналитов (Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II)) в условиях конкурентной сорбции при различных соотношениях концентраций функциональных групп, закрепленных на поверхности и катионов металлов в растворе.

Эксперимент

Использовали силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом (SG-THSC), методика синтеза и некоторые структурно-адсорбционные характеристики которого были опубликованы ранее [3-5].

Исходные растворы готовили растворением точных навесок $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и CuCl_2 в 50 см³ бидистиллированной воды с добавлением H_2SO_4 , CH_3COOH , HCl соответственно. Рабочие растворы готовили непосредственно перед использованием разбавлением исходного раствора бидистиллированной водой.

Значение pH рабочих буферных растворов проверяли на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10608. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре SS2107 (Le-ki) при длине оптического пути 10.00 мм. Перемешивание растворов при изучении сорбции осуществляли с использованием лабораторного шейкер-инкубатора KS 4000i control (IKA). Содержание Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II) в растворах после сорбции определяли с помощью атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (спектрометр iCAP 6000 («ThermoScientific»))

Прессование таблеток осуществляли с использованием пресс-формы и гидравлического ручного пресса E-ZPress (Aldrich). Количественное определение металлов в фазе сорбента спрессованного в виде таблетки ($d = 1.2$ см) со связующим (H_3BO_3), проводили с помощью энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-800HS (Shimadzu) (Rh-анод, напряжение на трубке – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА, время экспозиции – 100 с, давление – 30 Па, диаметр облучаемой зоны – 10 мм), измеряя интенсивности рентгеновской флуоресценции на хорошо разрешенных линиях $\text{CdK}\alpha$, $\text{ZnK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{CuK}\alpha$.

Обсуждение результатов

Ранее в нашей группе был получен и описан силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом [6], показан незначительный вклад в сорбционную емкость немодифицированной поверхности, рассчитаны значения максимальной емкости материала по отношению к Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) в случае проведения сорбции из растворов, содержащих индивидуальные аналиты. Получен-

ные значения максимальной емкости были использованы для моделирования пятикомпонентной системы, в которой начальные концентрации Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) соответствовали соотношению $n_{\text{(функциональных групп)}} : n_{\text{(Me(II))}} = 1 : 1$, количество функциональных групп рассчитанное из результатов элементного анализа составило 0.48 ± 0.04 мМоль/г. Распределение ионов металлов в системе модифицированный силикагель – раствор в условиях равновесия контролировали как непосредственно в фазе сорбента, так и определяя остаточную концентрацию аналитов в растворе. В конкурентных условиях была рассчитана доля каждого иона металла на поверхности модифицированного силикагеля [6] и показано проявление избирательности при извлечении Cu(II) и Zn(II). Однако в условиях эксплуатации сорбционных материалов количество функциональных групп и сорбционных центров чаще всего значительно превышает количество извлекаемых аналитов, что может нивелировать конкуренцию при сорбции ионов, и модифицированный материал с успехом возможно применять для их группового извлечения. Нам представлялось интересным оценить поведение трех-, четырех- и пятикомпонентных систем в условиях, когда количество функциональных групп более чем в 50 раз превышает содержание аналитов. Такую оценку можно провести, следуя аналогии эксперимента для случая эквивалентного соотношения $n_{\text{(функциональных групп)}} : n_{\text{(Me(II))}}$. Однако вследствие низких остаточных концентраций аналитов как в растворе, так и в фазе сорбента после установления равновесия в многокомпонентной системе такая процедура осложнена. Поэтому была предпринята попытка оценить взаимное влияние и конкуренцию при сорбции ионов на основе данных, полученных из зависимостей сорбционной емкости модифицированного силикагеля от времени.

В случае изучения как равновесных, так и кинетических характеристик комплексобразующих материалов можно столкнуться с проблемой множественности разноплановых подходов к их описанию, которые затрудняют выбор математического уравнения, наиболее адекватно описывающего происходящий процесс. Предварительно было установлено, что скорость сорбционного процесса в системе SG-THSC – ион металла не зависит от размера частиц сорбента, но изменяется в зависимости от концентрации аналита в растворе и температуры. Поэтому для исследования кинетики сорбции в монокомпонентных системах были выбраны уравнения, наиболее часто применяемые для описания зависимостей сорбционной емкости комплексобразующих материалов от времени в условиях избытка функциональных групп, постулирующих, что скоростью лимитирующей стадией является химическая реакция (при перемешивании системы сорбент-раствор) [7]: модель псевдо-первого порядка, псевдо-второго - порядка, Еловича (начальные концентрации аналитов составили $1.3 \cdot 10^{-5}$ М). Для выбранных уровней концентраций аналитов были получены экспериментальные зависимости сорбционной емкости модифицированного силикагеля от времени для бинарных систем в интегральном виде (рис 1).

На первом этапе адекватность применения данных уравнений в линейных координатах для описания экспериментальных данных оценивали, проверяя гипотезу линейности для выбранной функциональной зависимости, путем сравнения критерия Фишера (F), рассчитанного как отношение дисперсий неадекватности и воспроизводимости при соответствующих степенях свободы, с табличным [8]. Для выбранных уровней концентраций аналитов неравенство $F_{\text{теор}} > F_{\text{эксп}}$ соблюдалось только в случае применения уравнения кинетики псевдо-второго порядка. Однако оценка адекватности применения выбранного уравнения только на основе критерия Фишера не всегда указывает на правильность сделанного выбора [9]. Необходимой ступенью проверки является сравнение экспериментально полученных характеристик с рассчитанными на основе выбранного уравнения. Уравнение кинетики сорбции псевдо-

второго порядка, для которого $F_{\text{теор}} > F_{\text{эксп}}$, позволяет без проведения дополнительных экспериментов рассчитать значение равновесной сорбционной емкости материала для выбранной начальной концентрации аналита. Данную характеристику также возможно определить и экспериментальным путем, что позволяет сравнить получаемые значения. Как видно из представленных данных, статистически значимых различий в экспериментальных и расчетных значениях равновесной сорбционной ёмкости, по отношению к Cu(II), Co(II), Cd(II), Ni(II), Zn(II) (A_e , ммоль/г) не наблюдается (табл. 1).

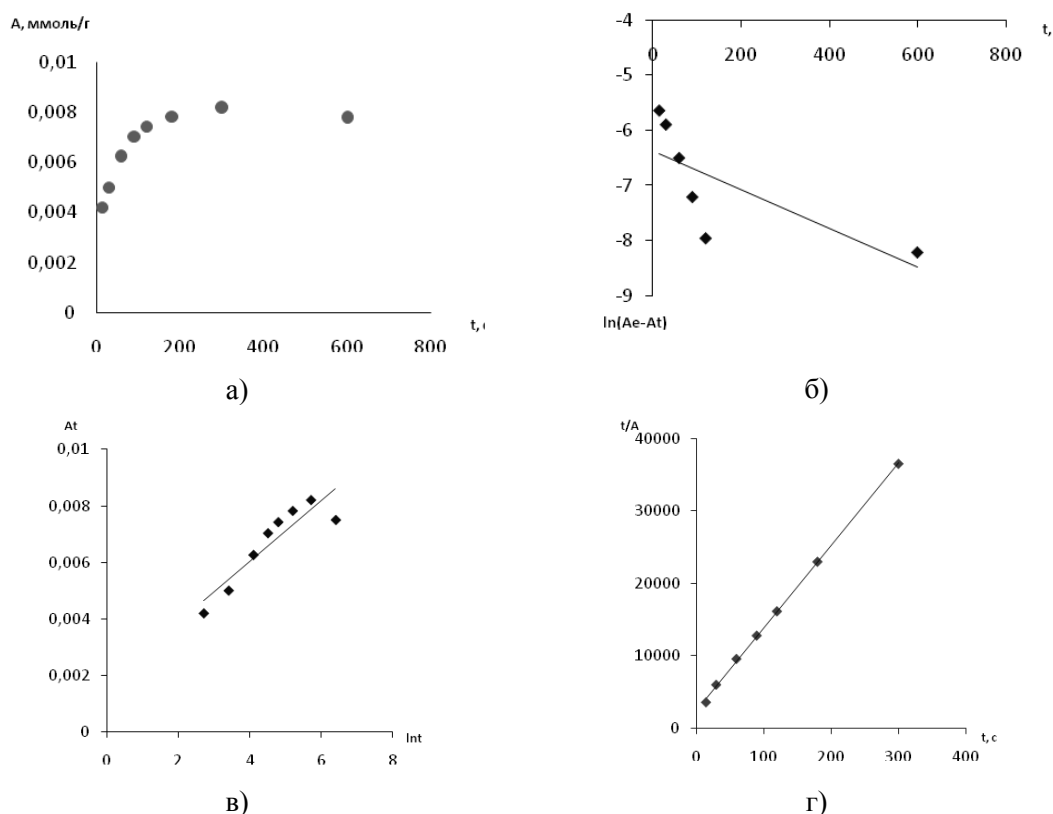


Рис. 1. Зависимости сорбционной емкости модифицированного материала по отношению к Cd(II) от времени а) интегральный вид; б) в координатах уравнения псевдо-первого порядка; в) в координатах уравнения Еловича; г) в координатах уравнения псевдо-второго порядка

Таблица 1. Рассчитанные и экспериментально полученные значения равновесных емкостей SG-THSC по отношению к Cu(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) для бинарных систем ($C_0\text{Cu(II)}=C_0\text{Zn(II)}=C_0\text{Ni(II)}=C_0\text{Cd(II)}=C_0\text{Co(II)}=1.3 \cdot 10^{-5} \text{ M}$)

Ион металла	A_e эксп(бинарная система)	A_e расчёт(бинарная система)	A_e эксп(бинарная система), минерализация 35 г/л
Cu(II)	0.014±0.003	0.012±0.002	0.013±0.002
Zn(II)	0.015±0.003	0.014±0.003	0.015±0.003
Ni(II)	0.014±0.002	0.013±0.003	0.01±0.003
Cd(II)	0.008±0.002	0.007±0.002	0.007±0.002
Co(II)	0.009±0.002	0.007±0.002	0.007±0.002

Данный факт дополнительно подтверждает адекватность использования кинетической модели сорбции псевдovторого порядка для описания извлечения ионов металлов модифицированным силикагелем. Так же это позволяет производить расчет равновесной величины адсорбции из кинетических зависимостей. Такой подход к описанию кинетики сорбции был перенесен на пяти-, четырех и трехкомпонентные системы, при этом начальные концентрации каждого иона в смеси были равны их концентрациям в бинарных системах и $\sum n_{\text{Cu(II);Zn(II);Ni(II);Co(II);Cd(II)}} < n_{\text{функциональные группы}}$. Обработка полученных экспериментальных зависимостей в координатах уравнения псевдо-второго порядка позволила рассчитать значения равновесной сорбционной емкости для каждого иона металла в условиях конкурентной сорбции. Как видно из представленных отношений (рис. 2), несмотря на избыток функциональных групп можно наблюдать незначительное снижение извлечения Zn(II) и подавление сорбции Ni(II), Co(II), Cd(II) в присутствии Cu(II).

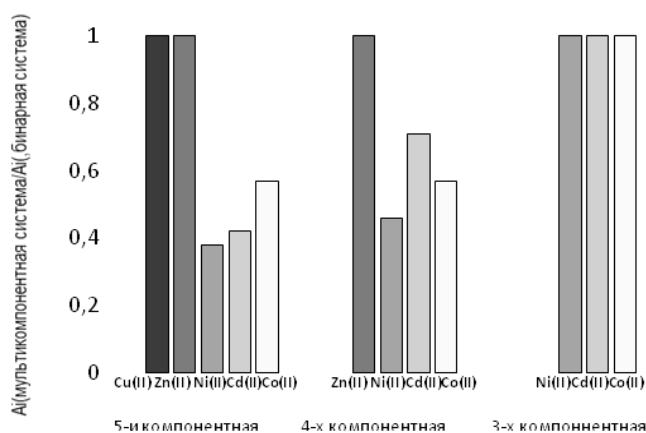


Рис. 2. Отношение равновесных емкостей SG-THSC, рассчитанной для мультикомпонентной и бинарной систем $C_0\text{Cu(II)}=C_0\text{Zn(II)}=C_0\text{Ni(II)}=C_0\text{Cd(II)}=C_0\text{Co(II)}=1.3 \cdot 10^{-5}$ М

Повторение кинетического эксперимента в случае исключения Cu(II) из системы так же иллюстрирует подавление извлечения Ni(II), Co(II), и Cd(II), и только исключение из системы Cu(II) и Zn(II), позволяют достигать значений сорбционной емкости, полученных для бинарных систем. Таким образом, в условиях избытка функциональных групп характер селективности, представляющей собой долю ионов металлов на поверхности модифицированного силикагеля, не изменяется по сравнению с аналогичным рядом полученным в условиях равенства количества функциональных групп и аналитов [6]. Возможно, что такая избирательность модифицированного силикагеля, проявляемая на различных уровнях концентраций, является следствием образования более устойчивых комплексных соединений Cu(II) и Zn(II) на поверхности. Изменение состава солевого фона раствора влияет на селективность сорбционного процесса [10] и в качестве закономерности для многих типов комплексообразующих материалов отмечают уменьшение влияния ионной силы раствора на комплексообразующую способность при увеличении стабильности получаемого комплекса. Поэтому нами была оценена возможность обращения полученных рядов селективности при изменении ионной силы раствора, для чего были смоделированы пяти – (Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)), четырех – (Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II)) и трех – Co(II), Ni(II), Cd(II) компонентные системы при этом общая минерализация растворов составила 35 г/дм³. К полученным интегральным кинетическим кривым сорбции был применен аналогичный подход, выбрано уравнение псевдо-

второго порядка, рассчитаны значения максимальной емкости для каждого компонента системы и проведено сравнение величины равновесной сорбции с аналогичной характеристикой, полученной для соответствующих систем в отсутствие солевого фона. Как видно из представленной диаграммы (рис. 3) характер избирательности сорбции при наличии солевого фона в случае пяти- и четырехкомпонентных систем не изменяется, однако даже для трехкомпонентной смеси, в отсутствие Cu(II) и Zn(II) , наблюдается подавление извлечения Co(II) , Cd(II) , Ni(II) .

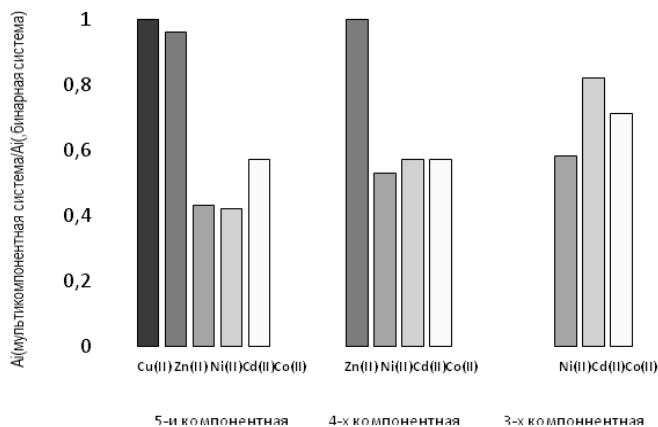


Рис. 3. Отношение равновесных емкостей SG-THSC, рассчитанной для мультikomпонентной и бинарной систем (общая минерализация растворов 35 г/дм^3) $C_0\text{Cu(II)}=C_0\text{Zn(II)}=C_0\text{Ni(II)}=C_0\text{Cd(II)}=C_0\text{Co(II)}=1.3 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

Учитывая эти данные, была проверена возможность сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II) , Zn(II) в морской воде. Для оценки содержания извлекаемых элементов в фазе сорбента предварительно были получены излучатели - образцы сравнения, путем прессования таблеток из модифицированного силикагеля после проведения сорбции в статическом режиме из растворов, содержащих Cu(II) и Zn(II) . Диапазоны линейности для Cu(II) и Zn(II) составили $5\text{-}50 \text{ мкг/(50 мкг сорбента)}$, пределы определения, рассчитанные по 3-S критерию – 1.2 и $1 \text{ мкг/(50 мкг сорбента)}$ ($V_{\text{пробы}}=100 \text{ см}^3$). Проверка правильности определения Cu(II) и Zn(II) проведена методом «введено-найдено», (табл. 2).

Таблица 2. Результаты определения Cu(II) и Zn(II) в образце морской воды ($V=100 \text{ см}^3$) (Черное Море г. Новороссийск) ($n=4$; $P=0.95$)

Определяемый ион	Введено, мкг	Найдено, мкг	Sr	R, %
Cu(II)	0	< п.о	–	–
	10	12 ± 2	0.13	100 ± 3
Zn(II)	0	< п.о	–	–
	10	15 ± 3	0.12	101 ± 2

Заключение

Показано, что на силикагеле с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом кинетику сорбции Cu(II) , Zn(II) , Co(II) , Ni(II) , Cd(II) возможно описать уравнением псевдо-второго порядка. Продемонстрирована возможность использования зависимостей сорбционной емкости материала от времени для оценки равновесной максимальной величины сорбции как для бинарных растворов, так и для пяти, четырех и трех компонентных систем. Проиллюстрировано сохранение избирательности

модифицированного силикагеля при извлечении Cu(II) и Zn(II) из мультикомпонентных систем в условиях избытка сорбционных центров - функциональных групп. Проведена проверка возможности сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cu(II), Zn(II) в морской воде.

Исследования проводились на научном оборудовании ЦКП «Эколого-аналитический центр» в рамках проекта 14/55т (359) 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., Marcelis A.T.M., Zuihof H. // *Angewandte Chemie International Edition*. 2014. Vol. 53. pp. 2-36
- 2 Augusto F., Hantao L.W., Mogollon N.G.S., Braga S.C.G.N. // *Trends in Analytical Chemistry*. 2013 Vol. 43 pp. 14-23
- 3 Коншина Дж.Н., Опенько В.В., Темердашев З.А., Коншин В.В. и др. // *Аналитика и контроль*. 2014. Т. 18. № 4. С. 451-457.
- 4 Коншин В.В., Коншина Дж. Н., Темердашев З.А., Опенько В.В. Патент РФ №2564337, 2015.
- 5 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. DOI: 10.1080/01496395.2016.1143005
- 6 Коншина Дж.Н., Темердашев З.А., Опенько В.В., Коншин В.В. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 616-623.
- 7 Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. // *Separation and purification methods*. 2000. Vol. 29. No 2. pp. 189-232.
- 8 Смагунова А.Н., Карпукова. О.М. Методы математической статистики в аналитической химии. Ростов-на-Дону. Феникс. 2012. 347 с.
- 9 Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов М.: Бином Лаборатория знаний. 2011. 413 с.
- 10 Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М. Химия. 1980. 336 с.

References

- 1 Pujari S.P., Scheres L., Marcelis A.T.M., Zuihof H., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, Vol. 53, pp. 2-36. DOI: 10.1002.anie.201306709
- 2 Augusto F., Hantao L.W., Mogollon N.G.S., Braga S.C.G.N., *Trends in Analytical Chemistry*, 2013, Vol. 43, pp. 14-23. DOI: 10.1016/j.trac.2012.08.012
- 3 Konshina Dzh.N., Open'ko V.V., Temerdashev Z.A., Konshin V.V. et al., *Analitika i kontrol*, 2014, Vol. 18, No 4, pp. 451-457.
- 4 Konshin V.V., Konshina Dzh. N., Temerdashev Z.A., Open'ko V.V. Patent RU № 2564337, 2015.
- 5 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. DOI: 10.1080/01496395.2016.1143005
- 6 Konshina Dzh.N., Temerdashev Z.A., Open'ko V.V., Konshin V.V. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 5, pp. 616-623.
- 7 Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G., *Separ. Purif. Methods.*, 2000, Vol. 29, No 2, pp. 189-232. DOI:10.1081/SPM-100100009
- 8 Smagunova A.N., Karpukova O.M. *Metody matematicheskoi statistiki v analiticheskoi khimii*, Rostov-na-Donu. Publ. Feniks, 2012, 347 p.
- 9 Leikin Yu.A. *Fiziko-khimicheskie osnovy sinteza polimernykh sorbentov* Moscv, Binom Laboratoriia znani Publ., 2011, 413 p.
- 10 Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D., *Kompleksoobrazuiushchie ionity*. Moskva, Khimiia Publ., 1980, 336 p.

Коншина Джамиля Наировна – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «КубГУ», Краснодар, +79282755851

Опенько Виктор Викторович – науч. сотрудник УНПК «Аналит» ФГБОУ ВПО «КубГУ», Краснодар

Коншин Валерий Викторович – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ФГБОУ ВПО «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

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