

КИНЕТИКА СОРБЦИИ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ПИРИДИЛЭТИЛИРОВАННЫМ АМИНОПРОПИЛПОЛИСИЛОКСАНОМ

**Л.К. Неудачина¹, Ю.С. Петрова¹, А.С. Засухин¹, В.А. Осипова²,
Е.М. Горбунова¹, Т.Ю. Ларина¹**

¹Уральский государственный университет им. А.М. Горького
620083, Екатеринбург, пр. Ленина, д. 51
Ludmila.Neudachina@usu.ru

²Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН,
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С.Ковалевской, д. 20

Поступила в редакцию 20 января 2011 г.

Изучена кинетика сорбции ионов меди (II), кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) полисилоксаном, содержащим 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы (ПЭАППС), при индивидуальном и совместном присутствии ионов в растворе. На основании обработки интегральных кинетических кривых сорбции уравнениями диффузионной кинетики установлено, что процесс сорбции идет в смешаннодиффузионном режиме. Применение моделей химической кинетики показало, что вклад в общую скорость процесса также вносит стадия химического взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбента.

Варьирование времени контакта фаз в статических условиях позволяет выделить условия преимущественного извлечения меди (II) и цинка (II) (время перемешивания 4 часа, аммиачно-ацетатный буферный раствор, pH = 6.5), либо группового концентрирования изученных ионов тяжелых металлов.

Проведена апробация ПЭАППС для определения ионов металлов в водопроводной воде.

Ключевые слова: кинетика сорбции, функционализированный полисилоксан, ионы тяжелых металлов.

Неудачина Людмила Константиновна – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Автор более 80 статей, 2 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ

Петрова Юлия Сергеевна – студентка магистратуры кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: сорбционное концентрирование элементов.

Автор 2 статей.

Засухин Антон Сергеевич – аспирант 3 года обучения кафедры аналитической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические свойства модифицированных полисилоксанов, ионселективные электроды, потенциометрические методы анализа, хроматография.

Автор 2 статей.

Осипова Виктория Александровна – аспирант, м.н.с. лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

Область научных интересов: кремний, титан-органические соединения, реакции этерификации.

Автор 6 статей.

Горбунова Елизавета Михайловна – к.х.н., научный сотрудник НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: физико-химические методы исследования твердых неорганических материалов.

Автор 18 статей.

Ларина Татьяна Юрьевна – студентка 5 курса кафедры органической химии химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

Область научных интересов: золь-гель синтез, сорбенты на основе тетраэтоксисилана.

Автор 1 статьи.

ВВЕДЕНИЕ

Модифицированные полисилоксаны являются перспективным классом сорбентов, представляющих собой кремнийорганическую матрицу с закрепленными на ней функциональными группами [1]. Данные материалы обладают высокой селективностью, химической, термической и механической стабильностью, отсутствием набухания в органических растворителях и с успехом применяются для разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов [2-6].

Скорость достижения равновесия при сорбции, наряду с сорбционной емкостью, селективностью извлечения сорбата, кислотными и комплексообразующими свойствами, является важной характеристикой любого поглотителя и имеет как практическое, так и теоретическое значение. Из интегральной кинетической зависимости сорбции можно определить время, необходимое для установления равновесия в системе «сорбент – раствор соли металла». Эта характеристика позволяет оценить возможность и целесообразность применения сорбента для решения практических задач [7]. Теоретическая обработка кинетических кривых при помощи моделей диффузионной и химической кинетики дает возможность сделать выводы о механизме протекания сорбции, выявить лимитирующие стадии процесса, что также может быть использовано для решения ряда практических вопросов по оптимизации ионообменных процессов [8].

Однако такая обработка кинетических кривых для неорганических сорбентов мало принята. При этом, несмотря на существование ряда работ [3-5], в которых изучается скорость достижения равновесия в системе «полисилоксан – раствор соли металла», исследования по изучению механизма сорбции ионов металлов модифицированными полисилоксанами единичны [9].

Объектом исследования настоящей работы является кремнийорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилполисилоксан (ПЭАППС), имеющий в своем составе 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы. Принимая во внимание важность информации о механизме сорбции для практиче-

ского использования материала, целью настоящей работы является исследование кинетики сорбции ионов меди (II), никеля (II), кобальта (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) ПЭАППС при совместном и индивидуальном присутствии в растворе, а также апробация сорбента для концентрирования ионов металлов из пробы водопроводной воды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез, идентификация и определение структурно-адсорбционных характеристик ПЭАППС описаны ранее [10]. Синтез полисилоксана осуществлен по золь-гель технологии. Состав и строение целевого вещества доказаны методами ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии и элементного анализа. Содержание 2-аминоэтилпиридиновых групп в ПЭАППС $C = 2.43$ ммоль/г. Структурно-адсорбционные характеристики ПЭАППС установлены на основании данных по низкотемпературной сорбции азота: удельная поверхность $S_{\text{уд}} = 121.71$ м²/г, суммарный объем пор $V_{\text{пор}} = 0.32$ см³/г, доминирующий диаметр пор составляет 10-30 нм (мезопоры).

Исходные растворы тяжелых металлов с концентрацией 0.1 моль/дм³ готовили растворением соответствующих навесок солей $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ марок «х.ч.» и «ч.д.а.» в дистиллированной воде. Точную концентрацию металлов определяли комплексометрическим титрованием [11]. Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных. Необходимое значение pH создавали аммиачно-ацетатным буферным раствором и контролировали на иономере И-160МИ со стеклянным (ЭС-10603) и хлорсеребряным (ЭСр-10103) электродами.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС изучали методом ограниченного объема [12]. Для этого в конические колбы помещали 20 мг полисилоксана, 50.0 дм³ раствора нитрата металла с концентрацией иона металла $C(\text{Me(II)}) = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³ (где Me = Ni, Co, Cu, Zn, Cd, Pb) с pH = 6.5 и оставляли при постоянном перемешивании. Через определенные промежутки времени сорбент отделяли на фильтре «синяя лента», опре-

деляли содержание соответствующего металла в маточном растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии с пламенной атомизацией на спектрометре Thermo Solaar M6. Величину сорбции (a_e , ммоль/г) рассчитывали по формуле: $a_e = (C_i - C_e) \times V/m$, где C_i и C_e – концентрации ионов Me (II) в растворе до и после сорбции соответственно, моль/дм³; V – объем раствора, дм³; m – масса сорбента, г.

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе изучали аналогичным способом за исключением того, что в исходном растворе присутствовали все рассматриваемые ионы.

Апробацию ПЭАППС для концентрирования ионов металлов из пробы водопроводной воды проводили по следующей методике. В химический стакан вместимостью 250 см³ помещали 200 см³ анализируемой воды, 10 см³ концентрированной уксусной кислоты и доводили значение pH раствора концентрированным раствором аммиака до pH = 6.5. После чего переносили содержимое стакана в мерную колбу вместимостью 1000.0 см³, доводили до метки анализируемой водой. Качественный и количественный анализ воды проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой Thermo iCAP 6500 и атомно-абсорбционном спектрометре с пламенной атомизацией Thermo Solaar M6. Далее в 20 конических колб помещали навески 0.0250 г ПЭАППС, 50.0 см³ подготовленной пробы воды и оставляли при постоянном перемешивании на 4 часа. Затем сорбент отделяли от маточных растворов на фильтре «синяя лента», промывали 2-3 раза дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Далее полисилоксан растворяли в 40 см³ 1 моль/дм³ раствора гидроксида натрия и определяли содержание ионов тяжелых металлов в полученном растворе методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Одним из важнейших факторов при сорбционном извлечении ионов из раствора является значение кислотности среды, влияющее как на форму, в которой находится в растворе исследуемый ион, так и на состояние ионогенных групп. Используемое в данной работе оптимальное значение кислотности раствора (pH = 6.5) для извлечения исследуемых ионов ПЭАППС установлено нами ранее [13].

На рис. 1 изображены интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС. Из полученных зависимостей видно, что равновесие в системе «ион металла – сорбент» достигается для ионов меди (II) и никеля (II) в течение 4 часов, ионов цинка (II) – 2 часов. Для остальных ионов (кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II)) времени эксперимента (5 часов) недостаточно для достижения равновесия. При этом ионы кадмия (II) и свинца (II) извлекаются ПЭАППС в незначительной степени (рис.1, кривые 5, 6).

Следует отметить особенность формы кинетической кривой для ионов кобальта (II), которые начинают сорбироваться ПЭАППС лишь по истечении одного часа (рис.1, кривая 1). Из литературы [14] известно, что ионы переходных металлов склонны к образованию инертных комплексов. Например, в работе [15] отмечается кинетическая инертность комплекса кобальта (II) с 4-(2-пиридилазо)резорцином, содержащим в своем составе донорные атомы азота и кислорода. Поскольку извлечение ионов тяжелых металлов в настоящей работе происходит из аммиачно-ацетатного буферного раствора, можно предположить образование растворимого кинетически инертного комплекса кобальта (II) с аммиаком и ацетат-анионами, на разруше-

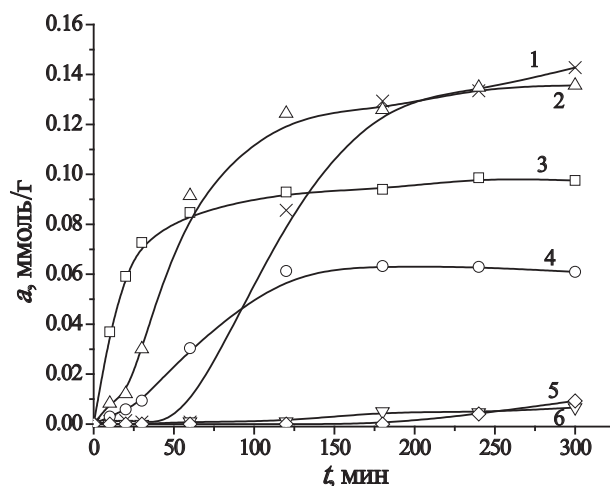


Рис. 1. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: 1 – Cu (II), 2 – Ni (II), 3 – Zn (II), 4 – Pb (II), 5 – Cd (II), 6 – Co (II). Условия измерений: $C_{исх}(Me(II)) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; аммиачно-ацетатный буферный раствор pH = 6.5; $T = 293 \pm 2$ К

Таблица 1

Времена достижения равновесия (t) в системе «модифицированный полисилоксан – ион металла»

Полисилоксан	Ион металла	t , ч	Литература
Этилендиаминополисилоксан	Cu(II)	24	[3]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Аминопропилполисилоксан	Cu(II)	10	[4]
	Zn(II), Cd(II)	48	
Дикарбоксиметиламинополисилоксан	Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II)	48	[5]
Полисилоксаны с функциональными группами иминопропионовых кислот, матрицы которых модифицированы оксидами алюминия, циркония и титана	Cu(II)	1	[9]

ние которого, вероятно, и затрачивается указанный промежуток времени.

Сравнение времени установления равновесия в системе «полисилоксан – ион металла» с литературными данными (табл. 1) показывает, что скорость достижения равновесия при сорбции ионов меди (II), никеля (II) и цинка (II) ПЭАППС значительно выше, чем в случае большинства полисилоксанов, представленных в работах [3-5]. Вероятно, данное обстоятельство связано с поверхностно-структурными характеристиками исследуемого сорбента: как нами было установлено ранее [10], ПЭАППС является мезопористым материалом с развитой поверхностью.

Первым этапом изучения кинетики ионного обмена является определение наиболее медленной стадии данного процесса. При этом нами использовался кинетический принцип лимитирующей стадии [16, 17].

С целью выяснения механизма процесса сорбции интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС обработаны уравнениями диффузионной кинетики. Полученные зависимости представлены на рис. 2 и 3.

Известно [18], что для внешнедиффузионных процессов кинетическая кривая должна быть линейной, если представить ее в координатах $-\lg(1 - F)$ от t , где t – время, F – степень достижения равновесия в системе, рассчитываемая как $F = a_t/a_e$, где a_t – количество сорбированного вещества в момент времени t , ммоль/г; a_e – количество сорбированного вещества в состоянии равновесия, ммоль/г. Как следует из рис. 2, кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов исследуемым полисилоксаном описываются прямыми в координатах $-\lg(1 - F)$ от t на начальном этапе сорбции, следовательно, в этот промежуток времени диффузия в пленке раствора вносит вклад в общую скорость процесса.

Кинетические кривые сорбции, представляя собой зависимости, которые при малых временах контакта фаз являются прямыми, а затем искривляются (рис. 3). Согласно литературным данным [18], это свидетельствует о том, что диффузия в зерне сорбента контролирует общую скорость процесса.

Таким образом, и диффузия ионов через пленку раствора, и диффузия в зерне сорбента

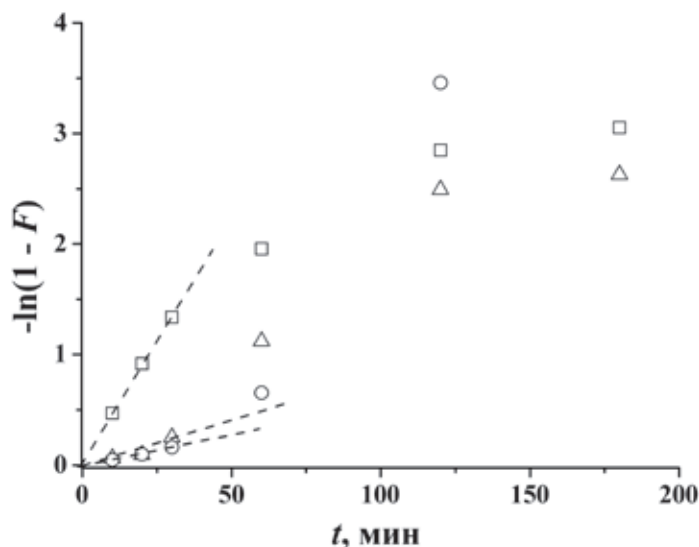


Рис. 2. Зависимость $-\ln(1 - F)$ от t при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: (-□-) – Cu (II), (-○-) – Zn (II), (-Δ-) – Ni (II)

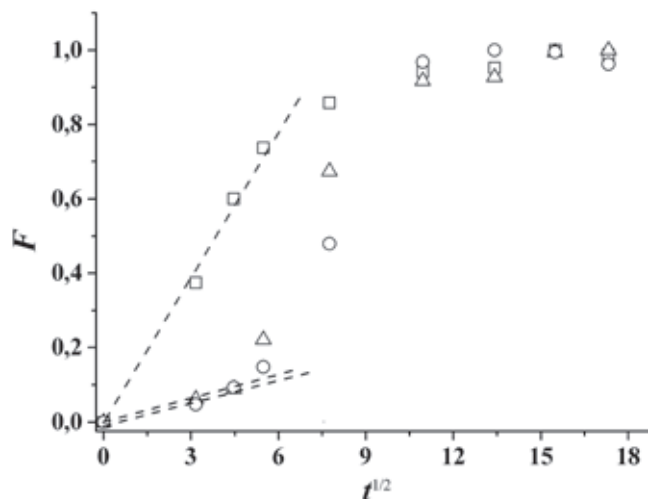


Рис. 3. Зависимость F от $t^{1/2}$ при сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС: (-□-) – Cu (II), (-○-) – Zn (II), (-△-) – Ni (II)

вносят свой вклад в общую скорость процесса, следовательно, сорбция ионов тяжелых металлов ПЭАППС протекает в смешаннодиффузионном режиме.

В случае хелатных сорбентов значительный вклад в кинетику ионного обмена может вносить также стадия химической реакции между сорбируемыми ионами и функциональными группами поглотителей. При этом исследования, посвященные этой стадии процесса взаимодействия «сорбент – раствор соли металла» применительно к модифицированным полисилоксанам, единичны [9]. Поэтому следующим

этапом обработки экспериментальных данных было применение моделей, позволяющих выявить вклад химической стадии. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка, модифицированного второго порядка и Еловича (табл. 2) [19, 20].

Для определения значений параметров данных моделей проводили процедуру минимизации при помощи математического пакета Origin 8.0 [21]. Для установления модели, оптимально описывающей сорбцию ионов металлов ПЭАППС, сравнивали коэффициенты корреляции r^2 для каждого иона (табл. 2).

Таблица 2

Уравнения моделей химической кинетики

№ п/п	Модель	Интегральная форма уравнения
1	Псевдо-первого порядка	$a_t = a_e(1 - e^{-k_1 t})$
2	Псевдо-второго порядка	$a_t = \frac{t}{\frac{1}{k_2 \cdot a_e^2} + \frac{t}{a_e}}$
3	Модифицированного второго порядка	$a_t = a_e \cdot \left(1 - \frac{1}{b + k_2' \cdot t}\right)$
4	Еловича	$a_t = \frac{1}{\beta} \cdot \ln(1 + \alpha \cdot \beta \cdot t)$

Примечание: a_e и a_t – количество сорбированного металла на единицу массы сорбента в состоянии равновесия и в момент времени t , соответственно (ммоль/г); k_1 – константа скорости сорбции модели псевдо-первого порядка (мин⁻¹); k_2 – константа скорости сорбции модели псевдо-второго порядка (г·(ммоль·мин)⁻¹); k_2' – константа скорости сорбции модели модифицированного второго порядка (мин⁻¹); b – параметр уравнения модифицированного второго порядка, $b \leq 1$; α – начальная скорость сорбционного процесса (г·(ммоль·мин)⁻¹); β – константа уравнения Еловича (г·ммоль⁻¹).

Таблица 3

Результаты обработки интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС моделями химической кинетики

Ион металла	r ²			
	Модель псевдо-первого порядка	Модель псевдо-второго порядка	Модель модифицированного второго порядка	Модель Еловича
Cu (II)	0.994	0.995	0.991	0.963
Co (II)	0.991	0.982	0.973	0.969
Ni (II)	0.961	0.948	0.948	0.932
Zn (II)	0.907	0.880	0.871	0.856

Из данных, представленных в табл. 3, видно, что сорбция ионов меди (II) ПЭАППС наилучшим образом описывается моделью псевдо-второго порядка. Однако разница между коэффициентами корреляции для моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядка невелика. Сорбция ионов кобальта (II), никеля (II) и цинка (II) наилучшим образом описывается моделью псевдо-первого порядка.

Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции не зависит от вышеперечисленных факторов, а зависит только от концентрации ионов и температуры. Таким образом, в том случае, когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. Как и модель псевдо-первого порядка, модель псевдо-второго порядка предполагает, что химическая реакция обмена лимитирует процесс сорбции. В этом случае предполагается, что

реакция между сорбатом и функциональной группой сорбента является реакцией второго порядка и они взаимодействуют между собой в соотношении 1:1 [19].

Таким образом, стадия химического взаимодействия ионов тяжелых металлов также вносит вклад в общую скорость процесса.

Ранее [13] нами получены данные, указывающие на разницу сорбционного поведения ПЭАППС при индивидуальном и совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе. При индивидуальном присутствии в растворе ПЭАППС в наибольшей степени сорбируются никель (II), кобальт (II) и медь (II). Однако в присутствии ряда мешающих ионов тяжелых металлов в широком диапазоне pH ПЭАППС проявляет избирательность при извлечении ионов меди (II). Наибольшее мешающее действие при этом оказывают ионы цинка (II) в нейтральных и слабощелочных растворах. В условиях эксперимента извлечение ионов кобальта (II) и никеля (II) значительно ниже, чем их извлечение из индивидуальных растворов.

Принимая во внимание это отличие для оценки возможности применения исследуемого

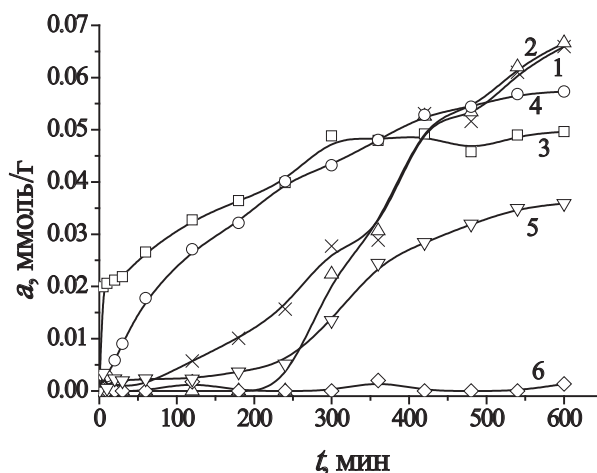


Рис. 4. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС (одновременное присутствие ионов в растворе): 1 – Co (II), 2 – Ni (II), 3 – Cu (II), 4 - Zn (II), 5 - Pb (II), 6 – Cd (II). Условия измерений: $C_{исх}(Me(II)) = 1 \times 10^{-4}$ моль/дм³; аммиачно-ацетатный буферный раствор pH = 6.5; $T=293 \pm 2$ К

Таблица 4

Результаты атомно-абсорбционного определения содержания тяжелых металлов в пробе водопроводной воды ($n = 3$, $p = 0.95$)

Металл	Характеристическая концентрация*, мг/дм ³	Найдено в исходной пробе, мг/дм ³	Найдено в концентрате, мг/дм ³	Найдено в исходной пробе после концентрирования, мг/дм ³
Cu	0.031	0.035 ± 0.023	0.427	0.049
Ni	0.054	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Co	0.054	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Cd	0.055	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Pb	0.203	Не обнаружено	Не обнаружено	Не обнаружено
Zn	0.034	0.057 ± 0.024	0.489	0.075
Mn	0.031	0.046 ± 0.010	Не обнаружено	Не обнаружено

Примечание: * - характеристическая концентрация – концентрация элемента, при которой происходит поглощение 1 % света от селективного источника излучения, т.е. соответствует сигналу поглощения $A = 0.0044$

полисилоксана для анализа многокомпонентных систем дополнительно нами была изучена кинетика сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС при совместном присутствии в растворе (рис. 4).

Из представленных зависимостей видно, что в течение первых четырех часов ПЭАППС преимущественно сорбируются ионы меди (II) и цинка (II), сорбция же остальных ионов при этом значительно ниже. В этом же временном промежутке при индивидуальном присутствии в растворе ПЭАППС в наибольшей степени извлекаются кобальт (II) и никель (II), несколько в меньшей – медь (II) и цинк (II) (рис. 1). Таким образом, отличие в сорбционном поведении ПЭАППС по отношению к растворам, содержащим один катион металла или их смесь, подтверждается и здесь.

По истечении времени контакта фаз $t = 4$ ч в значительной степени возрастает извлечение ионов никеля (II), кобальта (II) и свинца (II) из раствора исследуемым полисилоксаном. При этом сорбция ионов кадмия (II) на протяжении всего эксперимента остается незначительной.

Таким образом, в зависимости от времени контакта раствора, содержащего ионы тяжелых металлов, и ПЭАППС можно добиться либо преимущественного извлечения ионов меди (II) и цинка (II), либо группового извлечения ионов тяжелых металлов.

На основании анализа кинетических кривых, полученных при совместном присутствии ионов тяжелых металлов в растворе, можно сделать вывод о том, что десяти часов контакта фаз недостаточно для достижения равновесия в растворе, поскольку на большинстве полученных зависимостей участок насыщения отсутствует.

С целью оценки возможности применения ПЭАППС для анализа реальных объектов нами был проведен эксперимент по сорбционному

определению ионов тяжелых металлов, содержащихся в водопроводной воде. Время контакта фаз при этом составляло 4 часа.

Предварительный качественный анализ водопроводной воды показал наличие в растворе следующих металлов: меди, цинка, марганца, магния, стронция и кальция. Поскольку известно, что для ионов магния (II), стронция (II) и кальция (II) образование прочных комплексов с N,N-лигандами не характерно [14], данные ионы были исключены из дальнейшего рассмотрения.

Результаты количественного анализа исследуемой пробы водопроводной воды и концентрата представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что концентрации ионов меди (II) и цинка (II) в исходной пробе водопроводной воды близки к их характеристическим концентрациям для спектрометра Solaar M6, что приводит к ощутимым погрешностям определения. Концентрирование при помощи ПЭАППС приводит к повышению содержания металлов в анализируемой пробе примерно в 10 раз. Учет коэффициентов извлечения цинка ($R = 26$ %) и меди ($R = 35$ %), рассчитанных из данных по изучению кинетики сорбции ионов металлов при совместном присутствии (рис. 4), позволяет более точно оценить концентрацию металлов в исходной пробе по сравнению с определением методом ААС без сорбционного концентрирования – 0.075 и 0.049 мг/дм³ соответственно. Следует также отметить, что в условиях эксперимента марганец не сорбируется ПЭАППС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе показано, что механизм процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС достаточно сложен. На начальном этапе сорбции ввиду низкой концентрации ионов металлов ($1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³) свой вклад в

общую скорость процесса вносит диффузия в пленке раствора. Различная доступность функциональных групп ПЭАППС, по-видимому, приводит к замедленности диффузии в зерне сорбента. Образование хелатных комплексов в фазе сорбента обуславливает вклад стадии химического взаимодействия в общую скорость процесса. Таким образом, скорость процесса сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС лимитируется как диффузионными процессами, так и стадией химического взаимодействия. Аналогичный результат получен при изучении механизма сорбции меди (II) полисилоксанами, содержащими функциональные группы иминопропионовых кислот [9].

Изучение интегральных кинетических кривых сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС из аммиачно-ацетатного буферного раствора показало, что равновесие в системе «ион металла-сорбент» устанавливается для меди (II) и никеля (II) в течение 4 часов, цинка (II) – 2 часов. Для ионов кобальта (II), кадмия (II) и свинца (II) 5 часов недостаточно для достижения равновесия.

Анализ кинетических кривых, полученных при совместной сорбции ионов тяжелых металлов ПЭАППС, позволяет сделать вывод о возможности использования сорбента для преимущественного извлечения ионов меди (II) и цинка (II) или для группового извлечения ионов в зависимости от времени контакта фаз.

Проведена апробация ПЭАППС для определения ионов металлов в водопроводной воде, показавшая перспективность использования исследуемого полисилоксана для анализа реальных объектов.

НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.).

ЛИТЕРАТУРА

1. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M. A review on polysiloxane-immobilized ligand systems: synthesis, characterization and applications // *J. Organomet. Chem.* 2007. V. 692. P. 2861-2886.
2. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M. Preconcentration and separation of copper(II) by 3-aminopropylpolysiloxane immobilized ligand system // *J. Sol-Gel Sci. Tech.* 2005. V. 34. P. 165-172.
3. El-Nahhal I.M., El-Ashgar N.M., Zaggout F.R. Uptake of divalent metal ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by polysiloxane immobilized diamine ligand system // *Analyt. Letters.* 2001. V. 34, № 2. P. 247-266.
4. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., El-Ashgar N.M. Uptake of Divalent Metal Ions (Cu^{2+} , Zn^{2+} and Cd^{2+}) by Polysiloxane Immobilized Monoamine Ligand System. // *Analyt. Letters.* 2000. V.33, № 10. P. 2031-2053.

5. El-Ashgar N.M., El-Nahhal I.M., Chehimi M.M. et al. A new route synthesis of immobilized-polysiloxane iminodiacetic acid ligand system, its characterization and applications // *Mater. Letters.* 2007. V.61, № 23-24. P. 4553-4558.
6. Arenas L.T., Vagheti J.C.P., Moro C.C. et al. Dabco/silica sol-gel hybrid material. The influence of the morphology on the CdCl_2 adsorption capacity // *Mater. Letters.* 2004. V. 58. P. 895-898.
7. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
8. Полянский Н.Г., Горбунов Г.В., Полянская Н.Л. Методы исследования ионитов. М.: Химия, 1976. 208 с.
9. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Кинетика сорбции ионов меди (II) гибридными сорбентами на основе смешанных оксидов кремния, алюминия, циркония и титана // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2006. Т.6, № 6. Ч. 2. С. 1001–1005.
10. Засухин А.С., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. и др. Синтез и поверхностно-структурные характеристики нового полисилоксанового ксерогеля // *Ж. физич. химии.* 2011. Т.85, № 3. С. 548-552.
11. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 360 с.
12. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
13. Zasuhin A.S., Neudachina L.K., Yatluk Yu.G. et al. Sorption equilibria of heavy metals on polysiloxane with grafted 2-aminoethylpyridine functional groups // *Chemistry, Physics and Technology of Surface.* 2010. Т.1, № 3. P. 263-268.
14. Умланд Ф., Янсен А, Тириг Д. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. Теория и практика применения. М.: Химия, 1975. 532 с.
15. Иванов В.М., Фигуровская В.Н., Бурмаа Дашдэндэв. Фотометрическое определение кобальта и эрбия в их бинарных сплавах // *Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия.* 1999. Т. 40, № 2. С. 98–102.
16. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.: Химия, 1970. 336 с.
17. Иониты в цветной металлургии / Под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия, 1975. 351 с.
18. Гельферих Ф. Иониты. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1962. 490 с.
19. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* 2000. V.29, № 2. P. 189–232.
20. Cheung W.H., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetic analysis of the sorption of copper (II) ions on chitosan // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2003. V. 78, № 5. P. 562–571.
21. OriginPro 8, version 8.0073, OriginLab Corporation, USA, www.originlab.com, 2007.

SORPTION KINETICS OF HEAVY METAL IONS BY POLYSILOXANE FUNCTIONALIZED WITH 2-AMINOETHYLPYRIDINE GROUPS

L.K. Neudachina¹, Yu.S. Petrova¹, A.S. Zasukhin¹, V.A. Osipova², E.M. Gorbunova¹, T.Yu. Larina¹

¹*Gorky Ural State University
51 Lenin Street, Ekaterinburg 620083, Russia
Ludmila.Neudachina@usu.ru*

²*Postovsky Institute of Organic Synthesis of the Russian Academy of Sciences (Ural Division)
20 S. Kovalevskyya Street, Ekaterinburg 620219, Russia*

Sorption kinetics of copper (II), cobalt (II), nickel (II) and zinc (II) ions by polysiloxane containing 2-aminoethylpyridine functional groups (PEAPPS) have been studied at individual and simultaneous presence of ions at a solution. Fitting of sorption curves by the diffusion kinetics equations have been carried out. It was established that sorption process goes in mixed diffusion mode. Application of chemical kinetics models has shown that the stage of chemical interaction of metal ions with sorbent functional groups also makes contribution to the general rate of sorption process. The variation time of phases contact in static conditions allows to determine conditions for preferential extraction of copper (II) and zinc (II) (shaking time within 4 hours, ammonia-acetic buffer solution, pH = 6.5), or group concentrating of the studied heavy metal ions.

Approbation of PEAPPS for definition of metal ions in tap water has been carried out.

Keywords: sorption kinetics, functionalized polysiloxane, heavy metal ions.