

СОРБЕНТЫ НА ОСНОВЕ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ ТИОФЕН-2-АЛЬДЕГИДА И ТИОСЕМИКАРБАЗОНОМ 5-НИТРОТИОФЕН-2-АЛЬДЕГИДА, ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОЙ ЭКСТРАКЦИИ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, Д.И. Салов, В.В. Коншин

*Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий
350040 Краснодар, ул. Ставропольская, 149
jfox@list.ru*

Поступила в редакцию 15 октября 2012 г.,
после исправления – 30 ноября 2012 г.

Исследована возможность использования в аналитической практике целлюлозных сорбционных материалов с закрепленными на поверхности комплексообразующими реагентами (тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида) для концентрирования и детектирования тяжелых металлов. Изучено влияние различных физико-химических факторов на возможность определения металлов в тонкослойных концентратах.

Ключевые слова: целлюлозные сорбенты, тиосемикарбазон тиофен-2-альдегида, тиосемикарбазон 5-нитротиофен-2-альдегида.

Темердашев Зауаль Ахлоевич – доктор химических наук, профессор, зав. кафедрой аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов: анализ объектов окружающей среды, разработка аналитических схем контроля.

Более 180 опубликованных работ, в том числе автор ряда монографий и патентов.

Коншина Джамия Наировна – кандидат химических наук, старший научный сотрудник УНПК «Аналит», КубГУ.

Область научных интересов: химия новых органических и гибридных функциональных материалов

Автор 12 опубликованных работ.

Салов Дмитрий Игоревич – аспирант кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ

Автор 5 опубликованных работ.

Коншин Валерий Викторович – кандидат химических наук, старший научный сотрудник УНПК «Аналит», КубГУ

Область научных интересов: химия новых органических и гибридных функциональных материалов

Автор 15 опубликованных работ.

Введение

Органические реагенты нашли широкое применение в аналитической практике для обнаружения, количественного определения, разделения, концентрирования и маскирования металлов. Особый интерес представляют соединения, в состав которых входят координационно активные N, S, O – донорные центры, это тиосемикарбазоны, гидразоны, азометины, семикарбазоны, эффективно координирующие металл через иминный атом азота, атомы серы и кислорода [1-3]. Наличие таких реакционных центров лишает молекулу избирательности и селективности взаимодействия с ионами тяжелых металлов. Это свойство можно

рассматривать как недостаток и добиваться его устранения маскировкой, варьированием значений pH или использовать неселективное взаимодействие для создания сорбционных материалов, способных извлекать одновременно широкий круг элементов. Получение сорбентов может проводиться как путем ковалентного связывания молекул органических реагентов с поверхностью матрицы, золь-гель методикой, а также путем нековалентной иммобилизации на поверхности полимерных неорганических и органических носителей [4]. Выбор природы матрицы для функционализации обусловлен возможными направлениями дальнейшего инструментального детектирования элементов в фазе сорбента. В случае рентгенофлуоресцентного

определения микроколичеств элементов в твердой фазе широко используют тонкослойные сорбенты на основе органических полимеров, так как флуоресценция элементов, входящих в состав таких матриц не попадает в регистрируемый спектр, а малая толщина и низкая плотность минимизирует поглощение и рассеивание излучения [5].

Целью нашей работы было получение сорбционных материалов путем нековалентной иммобилизации тиосемикарбазона тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазона 5-нитротиофен-2-альдегида на поверхности гидрофобизированной целлюлозы и изучение возможности применения их для концентрирования тяжелых металлов с последующим рентгенофлуоресцентным определением элементов в концентратах.

Экспериментальная часть

Исходные растворы металлов ($c = 2.5$ мг/мл) готовили растворением точной навески нитратных солей квалификации х.ч. в 0.1 М HNO_3 . Рабочие растворы готовили непосредственно перед анализом разбавлением исходных бидистиллированной водой. Необходимый уровень кислотности создавали посредством буферных растворов [6]. Растворы NaCl , K_2SO_4 , Na_2SO_4 , CaCl_2 , MgSO_4 и NaHCO_3 готовили растворением соответствующих солей квалификации х.ч. в дистиллированной воде. Раствор железа (III) готовили растворением железоаммонийных квасцов в 0.1 М HCl . Реагенты были получены по методике [7].

Аппаратура. Величину pH контролировали pH-метром Эксперт-001 («Эконикс-Эксперт») с комбинированным электродом ЭСЛК-01.7 («Аквилон»). Металлы сорбировали в динамическом режиме, пропуская рабочие растворы через фильтр, помещенный в ячейку-держатель «Миллипор» (США), с помощью перистальтического насоса Лаб-НП-1-20М (ЗАО «ЛОИП»). Количественное определение металлов в фазе сорбента 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 наиболее интенсивных, хорошо разрешенных линиях $\text{MnK}\alpha$, $\text{FeK}\alpha$, $\text{CoK}\alpha$, $\text{NiK}\alpha$, $\text{HgL}\alpha$, $\text{PbL}\alpha$. Количественную оценку содержания металлов в собранном фильтрате после проведения группового концентрирования проводили с использованием масс-спектрометра XSeries2 (Thermo Scientific, скорость охлаждающего газа 15 л/мин, высокочастотная мощность 1300 Вт, температура в распылительной камере 2 °С). Остаточную концентрацию металлов в растворе при оценке сорбционных характеристик фиксировали фотометрически по методике с ПАР на спектрофотометре Leki SS2107 (толщина оптического слоя 10.00 мм).

В качестве основы для создания сорбентов использовали фильтровальную бумагу «синяя

лента», диаметром 25 мм и микрокристаллическую целлюлозу (Aldrich) с диаметром зерна 20 мкм. Закрепление реагентов производили путем выдерживания при кипячении в течение часа в растворе этилового спирта, содержащем 1 % (по массе) реагента и 2.5 % гидрофобизатора; затем сорбенты высушивали на воздухе.

Количество реагента на фильтре контролировали рентгенофлуоресцентным методом по содержанию серы на фильтре или в порошке.

Концентрирование металлов с помощью сорбентов в виде фильтров, импрегнированных тиосемикарбазонами тиофен-2-альдегида и 5-нитротиофен-2-альдегида, проводили в динамическом режиме. Для этого фильтр закрепляли в ячейке и прокачивали раствор объемом 10 – 500 мл при помощи перистальтического насоса со скоростью 0.5 – 4 мл/мин. Затем фильтр высушивали на воздухе и определяли содержание элементов рентгенофлуоресцентным методом.

Сорбенты в виде порошка использовали при концентрировании металлов в статическом режиме. Для этого в плоскодонную колбу емкостью 100 мл вносили 50 мл раствора металла с необходимым pH и 0.1 г порошка сорбента и перемешивали в автоматическом встряхивателе в течение 20 – 80 минут. Затем порошок отфильтровывали, высушивали на воздухе и прессовали излучатель в виде таблетки, используя в качестве связующего борную кислоту. Содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом.

Во всех сорбционных экспериментах параллельно проводили анализ элюата методом ICP-MS.

Результаты и обсуждение

Процедура импрегнирования носителей с целью создания новых сорбционных материалов, отвечающих условиям проведения анализа, нашла широкое применение вследствие своей простоты, малой трудоемкости, а также возможности варьирования как природы и характера матрицы, так и модифицирующих реагентов [8, 9]. Нам представлялось перспективным получение сорбционных материалов на основе целлюлозы как в виде фильтров, так и в виде порошка с целью реализации и исследования возможных двух вариантов сорбционного процесса – статического и динамического. Для реагентов, используемых в качестве модификаторов поверхности, предварительно изучали комплексобразующее и кислотно-основное поведение в растворе.

При регистрации электронных спектров растворов реагентов (рис. 1) в диапазоне кислотности среды от 1.2 до 9.0 можно наблюдать единственный максимум полосы поглощения при $\lambda = 325$ нм с коэффициентом экстинкции $(6.5 \pm 0.2) \cdot 10^3$. При повышении значения pH среды растворов (выше 9.0) характер зависимости оптической плотности от длины волны изменяется в случае обоих реагентов: происходит батохромный сдвиг максимума

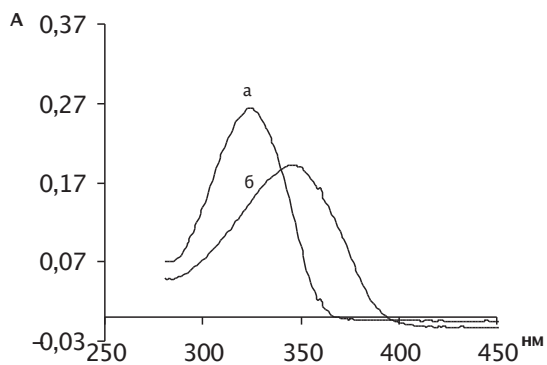


Рис. 1. Электронные спектры поглощения растворов тиосемикарбазона тиофен-2-альдегида при: а - рН = 2, б - рН = 13 ($c = 0.5 \cdot 10^{-4}$ моль/л)

полосы поглощения и гипохромное изменение ее интенсивности, что, вероятно, связано с ионизацией реагентов. Для растворов тиосемикарбазона 5-нитротиофен-2-альдегида данная зависимость, наблюдаемая при увеличении рН среды, характеризуется батохромным сдвигом максимума полосы поглощения и составляет 66 нм, а в случае тиосемикарбазона тиофен-2-альдегида – 21 нм.

По результатам полученных экспериментальных данных проводили численный расчет констант ионизации для обоих реагентов с использованием уравнения для многоосновных соединений для серии спектральных данных при рН среды от 9 до 14 [10], полученные значения составили 10 и 9.5 для тиосемикарбазона тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазона 5-нитротиофен-2-альдегида соответственно.

Оценку комплексообразующей способности реагентов в растворе проводили на примере их взаимодействия с Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} . В дальнейших экспериментах именно эта группа элементов использовалась для описания сорбционных характеристик полученных твердофазных концентрирующих материалов на основе исследуемых реагентов. Опираясь на рассчитанные значения констант ионизации реагентов можно было предположить, что эффективная координация металлов будет наблюдаться в диапазоне значений рН среды, близком по величине к их рКа. Изучение влияния рН среды на комплексообразующую способность тиосемикарбазона тиофен-2-альдегида и тиосемикарбазона 5-нитротиофен-2-альдегида с выбранным рядом металлов в растворе показал, что оптимальными условиям для координации является поддержание значения рН в диапазоне величин 8.5–9.5. Изучение влияния рН среды на комплексообразующую способность выбранного ряда металлов с тиосемикарбазонами тиофен-2-альдегида и 5-нитротиофен-2-альдегида в растворе показал, что оптимальными условиям для координации является поддержание значения рН в диапазоне величин 8.5–9.5. Отсутствие наложений для спектров растворов чистых реагентов и их комплексов в выбранном диапазоне рН позволило, применив метод молярных

Таблица 1

Условные константы устойчивости β комплексов в растворе

М е - талл	Тиосемикарбазон тиофен-2-альдегида	Тиосемикарбазон 5-нитротиофен-2-альдегида
Cu	$2.29 \cdot 10^{11}$	$5.77 \cdot 10^{18}$
Hg	$8.16 \cdot 10^6$	$8.79 \cdot 10^{17}$
Pb	-	$1.11 \cdot 10^{20}$
Ni	$4.05 \cdot 10^{12}$	$3.12 \cdot 10^{11}$
Fe	$7.94 \cdot 10^8$	$3.04 \cdot 10^9$
Co	$3.40 \cdot 10^{12}$	$1.18 \cdot 10^{16}$
Cd	$4.12 \cdot 10^7$	$9.70 \cdot 10^{15}$

отношений, определить соотношение реагирующих компонентов и рассчитать условные константы устойчивости методом Бабко. (табл. 1).

Характеристики синтезированных реагентов свидетельствуют об эффективной координации и образовании устойчивых комплексных соединений с металлами в установленном диапазоне кислотности среды, при которой происходит ионизация реагентов. Эти данные были использованы при обосновании возможности применения полученных соединений в качестве модификаторов поверхности с целью создания сорбционных материалов, способных одновременно извлекать из раствора Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} и Pb^{2+} .

Модификацию целлюлозной матрицы осуществляли путем ее пропитывания раствором реагента, а усиления его фиксации добивались дополнительной гидрофобизацией. В качестве гидрофобизатора применяли октадециламин, позволяющий при собственной концентрации 2.5 % равномерно распределить реагент на поверхности.

Количество закрепленного реагента на целлюлозе оценивали по содержанию серы рентгенофлуоресцентным методом, которое составило 3 %, что соответствует $0.8 \pm 0,1$ ммоль реагента/г. Такой способ модификации, не предусматривающий создания ковалентных связей реагента с поверхностью, дает возможность сохранить некоторые индивидуальные свойства модификатора. Этот факт позволяет проводить экстраполяцию полученных кислотно-основных и комплексообразующих характеристик для самих реагентов в растворе на свойства сорбционных материалов на их основе. Примером такой корреляции можно считать перекрывание диапазонов рН среды, при котором происходит комплексообразование металлов в растворе и количественное извлечение (не менее 95 %) их на сорбционных материалах в виде фильтров и порошка (рис. 2).

Последующее увеличение рН среды приводит к вымыванию и самого реагента, и образующего комплексного соединения, поэтому дальнейшие сорбционные эксперименты проводили в диапазоне оптимальных значений кислотности среды, создаваемым, как и в случаях изучения комплек-

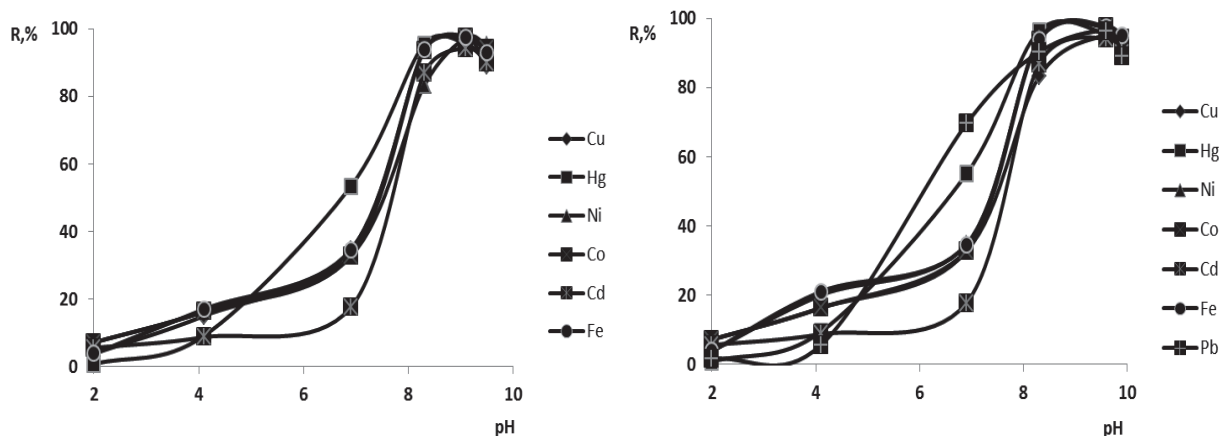


Рис. 2. Зависимость степени извлечения металлов сорбентами, модифицированными тиосемикарбазоном тиофен-2-альдегида (а) и тиосемикарбазоном 5-нитротиофен-2-альдегида (б), от кислотности среды ($m_{Me} = 50$ мкг, $v = 1.5$ мл/мин, $V = 50$ мл)

сообразования металлов в растворах, боратым буфером

Оценку сорбционных характеристик концентрирующих материалов проводили с учетом характера их применимости: фильтр для динамической сорбции, а порошок для статического варианта извлечения. Для установления вклада гидрофобизатора в процесс извлечения металлов были получены зависимости степеней извлечения металлов от pH среды на целлюлозных материалах, не содержащих органический реагент, который был максимален при pH = 9 и составлял 25 % для

никеля при его начальной концентрации, равной 3 мкг/мл ($V = 50$ мл). Для всех остальных металлов этот вклад оказался значительно ниже.

Одними из важных параметров, ограничивающих область применения сорбента в динамическом режиме сорбционного процесса концентрирования, являются объем и скорость пропускания пробы. Установлено, что изменение объема пропускаемого раствора от 10 до 500 мл и скорости от 1 до 2.5 мл/мин не приводит к потерям аналитов на стадии их концентрирования при начальной концентрации металлов на уровне 50 мкг. Для полученных диа-

Таблица 2

Результаты определения металлов в природных образцах ($n = 6$; $P = 0.95$)

Металл	Объекты								
	введено, мкг	Карасун (г. Краснодар)		Кубань (г. Краснодар)		Азовское море (г. Тамань)		Черное море (пос. Хоста)	
		найдено, мкг		найдено, мкг		найдено, мкг		найдено, мкг	
	РФС	ICP-MS	РФС	ICP-MS	РФС	ICP-MS	РФС	ICP-MS	
Fe	0	78 ± 3	80 ± 3	110 ± 7	117 ± 7	15 ± 3	15,1 ± 0,8	129 ± 13	140 ± 9
	10	87 ± 4	не анализ.	120 ± 9	не анализ.	25 ± 3	не анализ.	144 ± 13	не анализ.
Co	0	<2,2	<0,5	<2,2	<0,5	<2,2	<0,5	<2,2	<0,5
	10	9 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.
Ni	0	<2,3	3,3 ± 0,3	<2,3	2,8 ± 0,2	<2,3	1,7 ± 0,2	<2,3	<0,5
	10	13 ± 1	не анализ.	13 ± 1	не анализ.	11 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.
Cu	0	7 ± 1	7,2 ± 0,5	7 ± 1	7,3 ± 0,7	<2,5	1,3 ± 0,2	8 ± 1	8,6 ± 0,7
	10	16 ± 1	не анализ.	16 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	17 ± 1	не анализ.
Pb	0	<3,6	1,8 ± 0,2	<3,6	1,1 ± 0,1	<3,6	1,86 ± 0,2	<3,6	1,2 ± 0,2
	10	11 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.
Cd	0	<3,0	<0,5	<3,0	<0,5	<3,0	<0,5	<3,0	<0,5
	10	9 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.
Hg	0	<2,7	<0,5	<2,7	<0,5	<2,7	<0,5	<2,7	<0,5
	10	10 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.
Ag	0	<3,3	<0,5	<3,3	<0,5	<3,3	<0,5	<3,3	<0,5
	10	9 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.
Pd	0	<3,2	<0,5	<3,2	<0,5	<3,2	<0,5	<3,2	<0,5
	10	9 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	10 ± 1	не анализ.	9 ± 1	не анализ.

Примечания: РФС - рентгенофлуоресцентная спектроскопия, не анализ. - образец не анализировался.

пазонов скоростей и объемов пропускаемой пробы методом выходных кривых определена емкость «до проскока», которая составила для всех металлов 1.3 ± 0.3 мг/г. Для нахождения параметра, характеризующего емкость сорбента в виде порошка, предварительно необходимо было определить время, требуемое для установления равновесия в системе сорбент-сорбтив. Однако получение зависимости равновесной концентрации сорбтива от времени контакта фаз затруднено вследствие частичного вымывания реагента с поверхности порошка при длительном контакте. Поэтому нами определено время, которое необходимо для полного извлечения сорбтива 0.1 г твердофазного концентрирующего материала при начальной концентрации аналита 100 мкг, которое составило 60 мин.

Параметром, определяющим значение начальной концентрации сорбтива в растворе, служила верхняя граница диапазона линейности градуировочных зависимостей, полученных при детектировании аналита в фазе сорбента с помощью рентгенофлуоресцентного метода. Линейная зависимость аналитического сигнала элементов от их содержания в фазе сорбента сохраняется в диапазоне 5 – 70 мкг/фильтр для сорбентов в виде фильтров и 5 – 100 мкг в виде порошка (0.1 г). Изменение коэффициентов чувствительности в уравнениях, аппроксимирующих зависимости аналитического сигнала элементов от их содержания в фазе сорбента, в случае индивидуального и группового их присутствия не происходит.

Возможность применения полученных сорбентов для концентрирования и дальнейшего рентгенофлуоресцентного детектирования в них элементов проиллюстрирована на примере анализа природных образцов воды – реки Кубань, озера Карасун и морей Черного (район п. Хосты) и Азовского (г. Тамань) методом «введено-найденно» (табл. 2)

Заключение

Проведен полный цикл исследований, включающий получение, идентификацию и характеристику сорбционных целлюлозных материалов на основе тиосемикарбазонов, способных эффективно извлекать ряд тяжелых металлов как в статических, так и в динамических условиях из водных растворов с минерализацией (5-12 г/л). Детектирование извлекаемых металлов возможно проводить рентгенофлуоресцентным методом непосредственно в фазе сорбента, без введения дополнительной стадии десорбции или разложения матрицы.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект [12-03-31308](#) и [12-03-33076](#).

ЛИТЕРАТУРА

1. Китаев Ю.П., Бузыкин Б.И. Гидразоны. М: Наука, 1974. 415 с.
2. Singh R.B. Hydrazones as analytical reagents: a review // *Talanta*. 1982. V. 29. P. 77-84.
3. Monah Katyal. Analytical application of hydrazones // *Talanta*. 1975. V. 22. P. 151-166.
4. Лейкин Ю.А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов. М: Бинوم. Лаборатория знаний, 2011. 414 с.
5. Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе / Л.Д. Данилин и [др.] // *Рос. Хим. Журн.* 2001. Т. XLV. № 5-6. С. 64-72.
6. Справочник биохимика / Р. Досон и [др]. М.: Мир, 1991. 544 с.
7. Органикум / Х. Беккер и [др]. М.: Бином, 2012. Т.2. 448 с.
8. Valerie Camel. Solid phase extraction of trace elements // *Spectrochimica Acta Part B*. 2003. V. 58. P. 1177–1233.
9. New materials for solid-phase extraction of trace elements / Valfredo Azevedo Lemos et [al.] // *Applied Spectroscopy Reviews*. 2008. V. 43. P. 303–334.
10. Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии М.: Мир, 1979. 376 с.

CELLULOSE SORBENTS MODIFIED THIOSEMICARBAZONE THIOPHENE-2-CARBALDEHYDE, THIOSEMICARBAZONE 5-NITROTHIOPHENE-2-CARBALDEHYDE - FOR SOLID-PHASE EXTRACTION AND DETERMINATION OF HEAVY METALS

Dj.N. Konshina, Z.A.Temerdashev, D.I. Salov, V.V. Konshin

*Kuban State University, Department of Chemistry and High Technology
350040 Krasnodar, St.Stavropolskay, 149
jfox@list.ru*

The possibility of using cellulose sorption materials in analytical practice for the concentration and detection of heavy metals on surface-fixed complexing agents (thiosemicarbazone thiophene-2-carbaldehyde, thiosemicarbazone 5-nitrothiophene-2-carbaldehyde) is investigated. The effect of different physical and chemical factors on the ability of metal determination in thin-layer concentrates is studied.

Keywords: *cellulose sorbents thiosemicarbazone thiophene-2-carbaldehyde, thiosemicarbazone 5-nitrothiophene-2-carbaldehyde.*