

ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ ТИОСЕМИКАРБАЗИДНЫМИ ГРУППАМИ С ЦЕЛЬЮ СОЗДАНИЯ СОРБЕНТА ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ВОДАХ

Дж.Н. Коншина, З.А. Темердашев, В.В. Коншин, Е.И. Бышкина

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

Поступила в редакцию 13 сентября 2013 г.,
после доработки – 5 ноября 2013 г.

Осуществлен синтез порошкообразных целлюлозных сорбентов, содержащих химически иммобилизованный тиосемикарбазид. Установлена возможность использования полученного сорбента для концентрирования кобальта(II), ртути(II), кадмия(II) при pH = 9. Экспериментальные зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации элементов в растворе были аппроксимированы в координатах уравнением Ленгмюра, коэффициент корреляции полученных линейных функций составляет $\geq 0,99$. Рассчитаны значения максимальной сорбционной емкости (A_{\max}) и константы равновесия для всех исследуемых металлов. Оценена возможность рентгенофлуоресцентного детектирования Cd(II), Co(II), Hg(II) в фазе сорбента. Значения пределов обнаружения составили 3.0 ± 0.1 ; 3.8 ± 0.1 ; 4.2 ± 0.1 мкг/таблетка ($m = 0.15$ г) для Cd(II), Co(II), Hg(II) соответственно.

Ключевые слова: целлюлозные сорбенты, иммобилизованный тиосемикарбазид, сорбция

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

Область научных интересов: химия новых органических и гибридных функциональных материалов

Автор 14 опубликованных работ.

Темердашев Заураль 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.

Бышкина Екатерина Ивановна – магистр кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов: физико-химические свойства хелатообразующих сорбентов.

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

Область научных интересов: химия новых органических и гибридных функциональных материалов

Автор 17 опубликованных работ.

Введение

Одним из удобных и часто применяемых способов выделения и концентрирования при определении микроколичеств элементов является сорбционное извлечение из растворов полимерными комплексообразующими сорбентами [1]. Благодаря доступности и низкой стоимости перспективными материалами для создания сорбентов, позволяющих проводить извлечение тяжелых металлов из водных сред, являются различные продукты рас-

тительного происхождения, получаемые на основе возобновляемого сырья – древесины, хлопка, или представляющие собой отходы целлюлозно-бумажной, деревообрабатывающей промышленности, характеризующиеся доступностью и низкой стоимостью [2]. В этом плане особый интерес представляет микрокристаллическая целлюлоза, которая обладает рядом несомненных преимуществ по сравнению с другими основами для создания сорбентов, такими как устойчивость к растворителям, возможность получения частиц различной формы

и в широком диапазоне размеров, высокая степень кристалличности, большая удельная поверхность, высокая реакционная способность гидроксильных групп, входящих в её состав.

Существующие способы модификации целлюлозной матрицы можно условно разделить на два вида: физическая адсорбция модификатора и ковалентное закрепление функционально-аналитических групп [3]. Ковалентное закрепление функциональных групп на целлюлозе основано на так называемых полимераналогичных превращениях за счет реакции гидроксильных групп с органическими соединениями, содержащими ионообменные или комплексообразующие группы. Получать такие сорбенты существенно труднее, чем сорбенты с нековалентно иммобилизованными реагентами, однако, благодаря закреплению функциональных группировок посредством создания ковалентной связи с поверхностью, возможно получить материалы более толерантные к условиям проведения сорбционного извлечения, устойчивые при хранении и способные к регенерации.

Исследованию химических превращений целлюлозы и ее производных, приводящих к получению целлюлозных сорбционных материалов с иммобилизованными функциональными группами, посвящено большое число работ [4-7]. Систематический анализ этих данных позволяет выделить несколько основных способов функционализации целлюлозы с целью получения новых сорбционных материалов, такие как: ацилирование реакционно-способных гидроксильных групп с образованием сложных эфиров, алкилирование и арилирование с образованием простых эфиров целлюлозы, галогенирование и окисление до карбонильных или карбоксильных производных.

Широко используемым приемом, используемым в промышленности для закрепления красителей на поверхности хлопка, является алкилирование целлюлозы 2,4,6-трихлор-1,3,5-триазином (цианурхлоридом). Такая первичная функционализация матрицы позволяет вводить удобную якорную группировку, содержащую два атома хлора, которые весьма легко могут вступать в реакцию с различными нуклеофилами [7-9]. Это обстоятельство открывает перспективу вариативности дальнейшей функционализации поверхности и получения материалов с оригинальными свойствами.

Выбор природы функционально-аналитической группировки, прививаемой на поверхность целлюлозы, определяется задачами химического анализа. Использование в качестве модификаторов поверхности органических соединений, содержащих комплексообразующие группировки с координационно активными N-, S-донорными центрами, может обеспечить возможность создания эффективного сорбционного материала, способного извлекать из растворов широкий круг тяжелых металлов. В этой связи весьма перспективными модифика-

торами целлюлозы могут выступать легкодоступные тиосемикарбазид, тиокарбогидразид или тиосемикарбазоны, которые склонны к образованию прочных комплексов с металлами [10, 11].

Цель нашей работы заключалась в разработке метода функционализации целлюлозы тиосемикарбазидными группами и изучение некоторых параметров сорбции Co(II), Cd(II) и Hg(II) и возможности применения полученного комплексообразующего материала для рентгенофлуоресцентного определения исследуемых металлов.

Приборы и реактивы

Исходные растворы металлов готовили растворением точных навесок $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, HgCl_2 в дистиллированной воде. Исходный раствор кадмия готовили растворением металлического кадмия в концентрированной HNO_3 (осч), затем доводили до 50 мл дистиллированной водой. Рабочие растворы готовили непосредственно в день анализа разбавлением исходного дистиллированной водой. Для получения сорбента использовали микрокристаллическую целлюлозу, тиосемикарбазид солянокислый (Aldrich), цианурхлорид (Acros).

Значение pH всех рабочих буферных растворов проверяли на иономере «Эксперт-001» с помощью откалиброванного комбинированного стеклянного электрода ЭСК-10608. Перемешивание растворов при изучении сорбции осуществляли с использованием лабораторного шейкер-инкубатора IKA KS 4000i control.

Определение элементов в фазе сорбента проводили при помощи энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра Shimadzu EDX-800HS (Rh-анод, напряжение на трубке – 50 кВ, анодный ток – 100 мкА, время экспозиции – 100 с, давление – 30 Па, диаметр облучаемой зоны – 10 мм).

Для приготовления 0.1 % раствора 4-(2-пиримидино)резорцина (ПАР) навеску моновалентной соли реагента (ч) 0.1 г растворяли в 100 мл дистиллированной воды.

Фотометрическое определение содержания металлов в водной фазе осуществляли по методике [12].

Получение сорбента. В коническую колбу помещали 20 г микрокристаллической целлюлозы и 400 мл HCl (1 : 10) и перемешивали при нагревании до 60–80 °С в течение 30 мин, затем отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали водой и переносили в стакан. Далее прибавляли при постоянном перемешивании 500 мл 1 % раствора NaOH, затем вносили 10 г NaHCO_3 и последовательно приливали 200 мл 10 % раствора цианурхлорида в ацетоне и 200 мл воды. Смесь перемешивали, выливали в стакан, содержащий 500 мл 20 % уксусной кислоты. Массу перемешивали 15-20 минут, затем осадок отфильтровывали и промывали

последовательно водой, смесью (1 : 1) ацетона и воды, ацетоном и снова водой.

3 г полученной цианурированной целлюлозы диспергировали в 50 мл воды, прибавляли 0.3 г тиосемикарбазида, 0.8 г гидрокарбоната натрия и нагревали в течение 3 часов при 70 °С. После чего осадок отфильтровывали на фильтре Шотта, промывали и сушили до постоянной массы.

Определение кинетических параметров сорбции в статических условиях методом ограниченного объема. Для исследования зависимости сорбционной емкости (A_t) полученного материала от времени контакта фаз готовили серию растворов для каждого металла. В конические колбы вносили 10 мл дистиллированной воды, добавляли 10 мл 0.05 М боратного буферного раствора, вводили такие объемы растворов металлов концентрацией 0.1 г/л, чтобы мольное содержание было примерно одинаковым для каждого металла (0.9 мл, 0.5 мл и 0.25 мкл для Hg^{2+} , Cd^{2+} и Co^{2+} соответственно, что соответствовало концентрации каждого металла 0.02 ммоль/л). После чего добавляли 0.05 г сорбента и встряхивали. Через фиксированные промежутки времени отфильтровывали растворы на фильтре Шотта и определяли содержание металлов в фильтрате фотометрически.

Получение изотерм сорбции. Для получения изотерм сорбции металлов готовили серии растворов с заданным pH и содержанием металлов от 50 мкг до 12 мг, вносили 0.05 г сорбента и выдерживали систему сорбент – раствор металла в течение 96 часов для достижения равновесия. Содержание солей Co^{2+} и Cd^{2+} ограничивалось образованием при значении pH = 9.0 гидроксидов. Поэтому для Co^{2+} и Cd^{2+} были рассчитаны по произведениям растворимости их гидроксидов максимальные содержания в растворе, при которых данные гидроксиды не образуются. С учетом проделанных расчетов содержание кобальта варьировали от 50 до 200 мкг, а содержание кадмия от 50 до 350 мкг. Содержание металла в маточном растворе в состоянии равновесия определяли фотометрически.

Изучение группового концентрирования Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} . В мерных колбах на 25 мл готовили серию растворов с содержанием каждого металла 0.02 ммоль/л, боратным буфером создавали pH = 9.0. Вносили в каждый раствор 0.05 г сорбента и изучали кинетику сорбции от 60 до 3600 с в ста-

тических условиях. Остаточное содержание рассматриваемых металлов в растворах после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией.

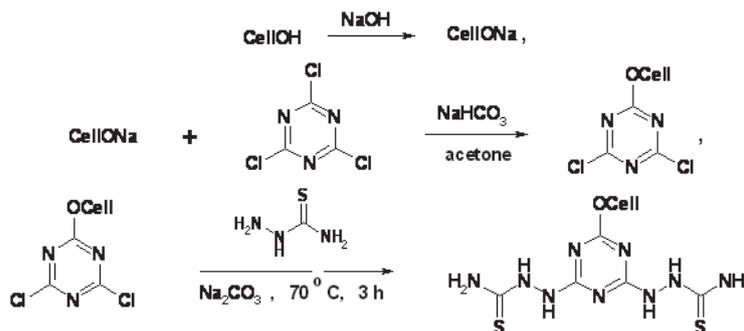
Методика сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Cd и Co в природных водах. В коническую колбу приливали 50 мл пробы, предварительно прокипяченной с 10 мл концентрированной азотной кислотой и упаренной 4 раза [13], и далее доводили значение кислотности среды до pH = 9.0, вносили 0.1 г сорбента и встряхивали в течение 40 мин. Затем сорбент отделяли от пробы фильтрованием на бумажном фильтре «синяя лента». Высушенный концентрат перетирали с 0.05 г H_3BO_3 и прессовали таблетку диаметром $d = 13$ мм, которую использовали в качестве излучателя.

Обсуждение результатов

Ранее нами была показана возможность применения для сорбционного-рентгенофлуоресцентного определения Cd(II) и Co(II) целлюлозного сорбционного материала, на основе диальдегидцеллюлозы с ковалентно-иммобилизованными тиосемикарбазонными группами [14]. Для исключения стадии предварительного периодатного окисления матрицы, глубину протекания которого достаточно трудно контролировать, нами была проведена предварительная функционализация с помощью цианурхлорида. Цианурирование целлюлозы широко используется в процессе крашения волокон хлопка, благодаря введению реакционноспособных атомов хлора, способных обеспечить ковалентное связывание красителя, содержащего нуклеофильные группы, с целлюлозной матрицей.

На первой стадии осуществлялось мерсеризирование целлюлозы [15]. Далее проводили реакцию между полученным натриевым производным целлюлозы и цианурхлоридом в среде ацетона:

Степень функционализации матрицы оценивали на основании данных элементного анализа, согласно которым содержание азота составило 8.4 % мас., что соответствует 2 ммоль/г фрагментов триазина в материале. Заключительную стадию нуклеофильного замещения атома хлора в цианурированной целлюлозе проводили в присутствии трехкратного мольного избытка гидрокарбоната натрия.



Наличие тиосемикарбазидных групп в полученном материале было подтверждено на основании данных ИК-спектроскопии, а именно по имеющейся в спектре полосе поглощения $\nu(\text{NH}_2)$ в области 3220–3332 cm^{-1} , а также рентгенофлуоресцентного определения количества серы в полученном материале, которое составило 2 % мас., что соответствует 0.30 ± 0.04 ммоль/г тиосемикарбазидных групп.

Часто областью применения новых комплексобразующих материалов становится твердофазная экстракция, позволяющая осуществлять селективное, индивидуальное разделение и концентрирование микрокомпонентов. Иногда получаемые материалы позволяют не только проводить твердофазную экстракцию, но и детектирование элементов без дополнительной стадии их элюирования или минерализации концентрата. Известны примеры коммерческих продуктов, представляющих собой экстракционные патроны, наполненные, например, сополимером дивинилбензола и стирола, содержащие ковалентно иммобилизованные иминодиацетатные группировки и позволяющие проводить мультиэлементное концентрирование из растворов различной минерализации [16, 17]. Широкое применение нашли также сорбционные целлюлозные фильтры с ковалентно привитыми, конформационно подвижными диэтилететрааминтетраацетатными группами, позволяющие проводить концентрирование микрокомпонентов вод и последующее их рентгенофлуоресцентное определение в концентрате [18, 19]. Изменение природы функционально-аналитической группы, вводимой в полимерную матрицу, например на амидоксимную, позволяет не только концентрировать Cu, Ni и Zn, но и разделять Cr(III) и Cr(IV), варьируя pH среды [20]. Однако для оценки возможности применения новых материалов в качестве твердофазных сорбентов необходимо установить ряд их сорбционных характеристик.

Выбор оптимальных интервалов pH среды для индивидуального концентрирования элемен-

тов проводили на основании зависимости степеней их извлечения от кислотности среды, создаваемой при помощи буферных растворов. Остаточную концентрацию элементов в растворе после контакта их с сорбционным материалом при различной кислотности среды определяли спектрофотометрически. Степени извлечения для Co^{2+} , Cd^{2+} увеличиваются с уменьшением кислотности среды и достигают максимума $\geq 95\%$ $\text{Co} = 1$ мкг/мл при $\text{pH} = 9.0$, создаваемом боратным буфером. Зависимость степени извлечения ртути остается практически количественной в диапазоне кислотности среды 2–9. Оценку вклада не модифицированной целлюлозной матрицы в процесс извлечения металлов проводили на основании полученных зависимостей степеней извлечения исследуемых металлов от pH на исходной микрокристаллической целлюлозе. Максимальная сорбция элементов наблюдается при $\text{pH} = 8-9$ и составляет 18 % для ртути при начальной концентрации, равной 1 мкг/мл, а для кадмия и кобальта этот вклад оказался около 15 % (рис. 1).

Возможность концентрирования элементов на полученном материале оценивали при значении pH среды 9.0, позволяющем проводить групповое извлечение исследуемых металлов. Однако концентрационные пределы при построении изотерм сорбции кобальта и кадмия ограничены производением растворимости их гидроксидов. Поэтому процесс сорбции этих металлов удалось рассмотреть только в линейной области зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации металла, характеризуемой моделью Генри, из которых вычислены константы взаимодействия (K_L) элементов с сорбентами. В связи с количественной сорбцией ртути в кислой среде был исследован процесс извлечения при $\text{pH} = 2$ в равновесных условиях без ограничений концентраций ртути в результате гидролиза. Изотерма сорбции имеет протяженную область Генри вплоть до точки насыщения, поэтому интенсивность извлечения ртути можно характеризовать константой Генри. Полученные интеграль-

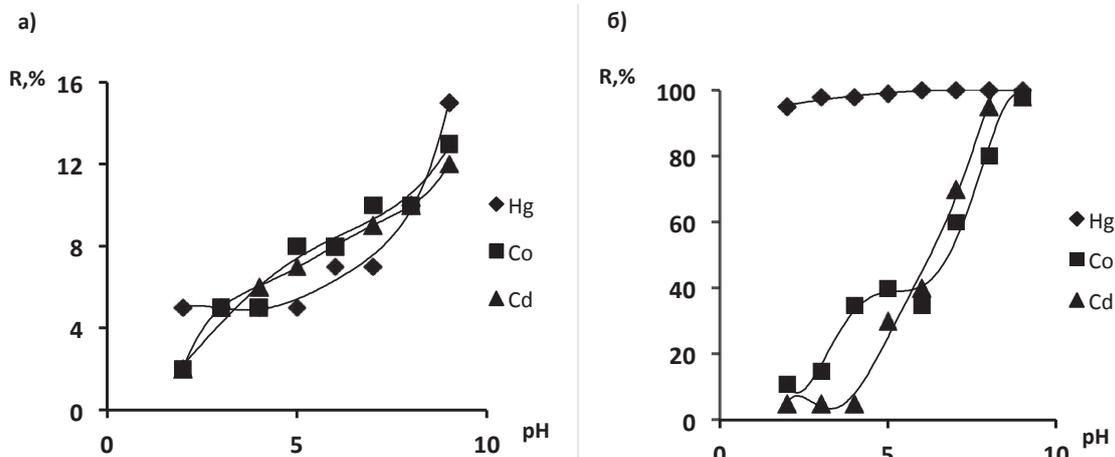


Рис. 1. Зависимость степени извлечения R от pH среды ($m = 0.05$ г, $C_0(\text{Hg}) = C_0(\text{Cd}) = C_0(\text{Co}) = 2.5$ мкг/мл, $t = 2$ ч): а – немодифицированная целлюлоза, б – синтезированный сорбент

Таблица 1

Значения предельной сорбции (A_{max}) и констант уравнений Генри (K_f) и Фрейндлиха (K_p, n) Cd^{2+} , Hg^{2+} и Co^{2+} на поверхности модифицированной цианурцеллюлозы

Металл	pH	A_{max} , ммоль/г	K_p , л/г	K_f , л/г	n
Hg^{2+}	2.0	0.25	0.30	0.230	1.30
	9.0	0.45	0.85	0.467	2.63
Co^{2+}	9.0	–	0.84	–	–
Cd^{2+}	9.0	–	0.68	–	–

ные зависимости сорбционной емкости от равновесной концентрации были аппроксимированы в координатах уравнений Ленгмюра и Френдлиха, коэффициенты аппроксимации функций составили 0.90 и 0.98 соответственно. Обобщенные параметры сорбционного равновесия в системе раствор Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} – сорбент представлены в табл. 1.

Для области pH, в которой возможно групповое концентрирование, изучена эффективность сорбции металлов как параметр скорости извлечения. Математическую обработку экспериментальных зависимостей текущей сорбционной емкости от времени в диапазоне от 15 до 4000 с осуществ-

ляли с использованием уравнения кинетики псевдопервого и псевдovторого порядка [21]. Аппроксимация экспериментальных данных в координатах уравнения псевдovторого порядка позволила получить уравнения регрессии с коэффициентом корреляции ≥ 0.995 (рис. 2) Детектирование остаточной концентрации исследуемых элементов после проведения сорбции проводили методом атомной абсорбции с электротермической атомизацией. Кинетические параметры сорбции ионов металлов при совместном и индивидуальном присутствии их в растворе сорбционным материалом представлены в табл. 2.

Нами были так же получены и аппроксимированы в координатах уравнений псевдovторого порядка зависимости сорбционной емкости материала по отношению к кобальту и кадмию от времени в диапазоне температур 20-80 °С, что позволило оценить их энергии активации при сорбции. Из угловых коэффициентов экспериментальных зависимостей константы скорости сорбции от температуры в координатах $\ln k_2$ от $1/T$ были рассчитаны значения энергии активации сорбции, составившие для кобальта и кадмия 818 ± 17 Дж/моль и 420 ± 15 Дж/моль соответственно.

Оценку комплексообразующей способности тиосемикарбазидных групп, закрепленных на поверхности сорбента, по отношению к Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+}

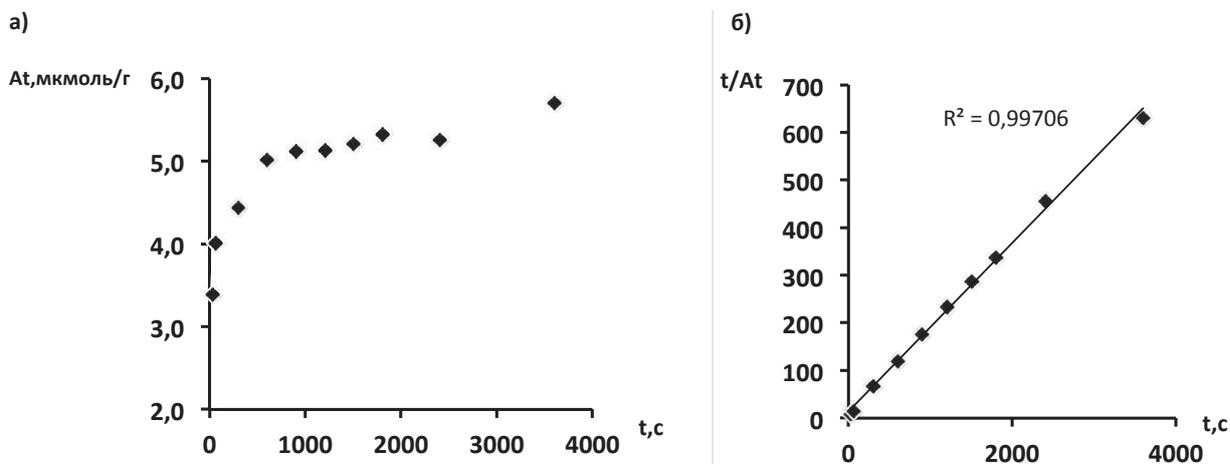


Рис. 2. Зависимость сорбционной емкости A_t материала по отношению к Cd (II) от времени контакта фаз t : а – интегральная форма, б – линеаризованная форма в координатах уравнения псевдovторого порядка

Таблица 2

Кинетические параметры сорбции Cd, Hg, Co

Металл	C, mM	Совместное присутствие металлов в растворе			Индивидуальное присутствие металлов в растворе		
		$k \cdot 10^{-3}$, г/мкмоль·с	A_e , мкмоль/г	R^2	$k \cdot 10^{-3}$, г/мкмоль·с	A_e , мкмоль/г	R^2
Hg^{2+}	0.02	7.8 ± 0.3	8.7 ± 0.5	1.000	4.7 ± 0.2	9.8 ± 0.4	0.999
Co^{2+}	0.02	2.4 ± 0.1	6.9 ± 0.2	0.999	1.9 ± 0.1	5.7 ± 0.3	0.998
Cd^{2+}	0.02	4.6 ± 0.2	8.7 ± 0.3	1.000	2.3 ± 0.1	8.4 ± 0.3	0.999

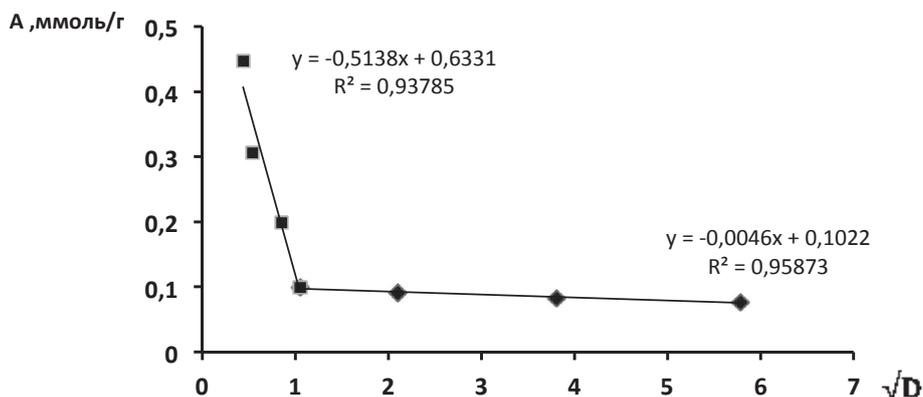


Рис. 3. Зависимость равновесной сорбционной емкости материала (A_e , ммоль/г) от коэффициента распределения Hg (II) при pH = 2

проводили сорбционным методом [22], основанном на интерпретации изотермы Никольского в координатах «равновесная сорбционная емкость по исследуемому металлу (моль/г) от коэффициента его распределения». Для всех исследуемых элементов полученная зависимость имеет два участка, аппроксимирующихся разными линейными функциями (рис. 3), что характерно для бифункционального сорбента. Полученные физико-химические характеристики сорбции, которые иллюстрируют эффективную координацию изучаемых элементов с функционально-аналитическими группировками на поверхности целлюлозного сорбента в установленном диапазоне кислотности среды, позволили предположить возможность создания сорбционно-рентгенофлуоресцентной методики определения Co^{2+} и Cd^{2+} в природной воде с использованием полученного материала. Пределы обнаружения Co^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} на исследуемом сорбенте в случае рентгенофлуоресцентного детектирования элементов в фазе сорбента рассчитывали по рекомендации ИЮПАК, для чего были получены сорбционные калибровки для каждого металла в условиях оптимальной сорбции, которые линейны в диапазоне от 5 до 100 мкг в таблетке (масса таблетки $m = 0.15$ г). Значения пределов обнаружения для каждого металла составили 3.0 ± 0.1 ; 3.8 ± 0.1 ; 4.2 ± 0.1 мкг/таблетка ($m = 0.15$ г) для Cd (II), Co (II), Hg (II) соответственно. Нами было оценено влияние макрокомпонентов речных вод на возможность концен-

трирования и детектирования кобальта и кадмия из растворов, результаты представлены в табл. 3. Полученные результаты были подтверждены методом «введено – найдено».

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ проект 12-03-31308 и 12-03-33076.

ЛИТЕРАТУРА

1. New materials for solid-phase extraction of trace elements / Valfredo Azevedo Lemos [et al.] // Applied Spectroscopy Reviews. 2008. V. 43. P. 303-334.
2. Никифоров Т.Е., Козлов В.А. Особенности сорбции тяжелых металлов целлюлозосодержащим сорбентов из водных сред // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 10. С. 1642-1645.
3. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа. М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
4. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984. 171 с.
5. Роговин З.А. Химия целлюлозы. М.: Химия. 1972. 520 с.
6. O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review // Bioresource Technology. 2008. V. 99. P. 6709-6724.
7. Martin G., Trygg J, Fardim P. Functional cellulose beard: preparation, characterization, and applications. Chemical reviews. 2013. V. 113, № 7. P. 4812-4836.
8. Концентрирование и разделение элементов на хелатных сорбентах. Сорбция и разделение Pd, Pt, Rh, и Au / Г.В. Мясоедова [и др.] // Журн. аналит. химии. 1972. Т. 27, № 10. С. 2004-2008.
9. Laine Jaakko, Sjöström Eero. Bonding of sequestering groups to cellulose fibers. Part I. Bridging of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol to cellulose // Paperi ja puu. 1973. V. 55, № 9. P. 631-642.
10. Никифорова Т.Е., Козлов В.А., Гагина А.Н. Сорбция ионов меди целлюлозными сорбентами, модифицированными дихлортриазининовым соединением и поливинилпирролидоном // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, № 10. С. 1635-1641.
11. Китаев Ю. П., Бузыкин Б. И. Гидразоны. М.: Наука, 1974. 415 с.
12. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Молекулярная абсорбционная спектроскопия комплексов 4-(2-пиридилазо)резорцина как альтернатива атомно-абсорбционной спектроскопии // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2, Химия. 1992. Т. 33, № 6. С. 570-574.
13. Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия сточных вод. М.: Химия, 1984. 448 с.

Таблица 3

Результаты рентгенофлуоресцентного определения Co^{2+} и Cd^{2+} в природном образце ($n = 6$; $P = 0.95$)

Металл	Вода	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл	S_r
Co^{2+}	р. Кубань (г. Краснодар)	0	0.023 ± 0.003	0.09
		0.10	0.13 ± 0.01	0.07
Cd^{2+}	р. Кубань (г. Краснодар)	0	0.025 ± 0.005	0.09
		0.10	0.12 ± 0.01	0.08

14. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом / З.А. Темердашев [и др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 10. С. 1048-1054.
15. Волынцев М.П., Егоров В.В., Мясоедова Г.В. Тонко-слоистая хроматография в неорганическом анализе. Сообщение 8. Использование новых модифицированных сорбентов для разделения неорганических ионов. // Ж. аналит. химии. 1971. Т. 26, № 7. С.1435-1438.
16. X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with iminodiacetate extraction disk / W. Abe [et al.] // X-ray spectrometry. 2006. V. 35, № 3. P. 184-189.
17. Determination of Trace Metals in Drinking Water Using Solid-Phase Extraction Disks and X-ray Fluorescence Spectrometry / Hou Xiandeng [et al.] // *Applied Spectroscopy*. 2003. V. 57, № 3. P. 338-342.
18. Zolotov Yu. New methods of natural water analysis // *Analytical Sciences*. 1991. V. 7. P. 991-996.
19. Detata-Filters for Metal Preconcentration and Multielement Determination in Natural Waters / G. M. Varshal [et al.] // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1994. V. 57, № 2. P. 107-124.
20. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение меди, никеля, цинка и хрома в сточных водах / Н.И. Щербинина [и др.] // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45, № 4. С. 766-771.
21. Ho Y. S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review // *Separation and purification methods*. 2000. V. 29. P. 189-232.
22. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия. 1980. 336 с.

SURFACE FUNCTIONALIZATION OF CELLULOSE THIOSEMICARBAZIDE GROUPS TO CREATE SORBENT FOR CONCENTRATION AND DETERMINATION OF HEAVY METALS IN WATER

Dzh.N. Konshina, Z.A. Temerdashev, V.V. Konshin, E.I. Byshkina

*Federal State Educational Institution of Higher Professional Education
«Kuban State University»
ul. Stavropolskay, 149, Krasnodar, 350040, Russian Federation*

A novel cellulose adsorbent bearing chemically immobilized thiosemicarbaside is synthesized. The adsorbent is used for the preconcentration of cobalt (II), mercury (II), and cadmium (II) followed by their X-ray fluorescence quantification in the concentrate. After approximation of experimental data on sorption capacity dependency on equilibrium concentration of element in the solution in coordinates of the Langmuir equation, the linear functions with correlation coefficient ≥ 0.99 were obtained. These functions we used to calculate maximum adsorption capacity (A_{max}) and adsorption equilibrium constant. Using pseudo-first order kinetic equations for the approximation of experimental data on time-dependencies of sorbents capacity for Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} the sorption rate constants were calculated. The possibility of determination of adsorbed Cd^{2+} , Co^{2+} , Hg^{2+} , by X-ray fluorescence in the sorbent phase was estimated for concentration phase under static conditions and pH = 9 in case of the presence of all metals.

Keywords: cellulose adsorbent, thiosemicarbazide, preconcentration

REFERENCES

- Lemos V.A., Gomes L.S., Marcos de Almeida Bezerra, Spnola Costa Antonio Celso, J. Castro A.T., Martins Cardoso L.A., Djane S., Elenir E.S., Baliza P.X. Santos L.N. New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2008, vol. 43, pp. 303–334, doi:10.1080/05704920802031341
- Nikiforov T.E., Kozlov V.A. [Specificity of the sorption of heavy metals cellulose sorbents from aqueous media]. *Zhurn. prikl. himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2010, vol. 83, no. 10, pp. 1642-1645 (in Russian).
- Zolotov Ju. A., Ivanov V.M., Amelin V.G. *Himicheskie test-metody analiza* [Chemical test methods of analysis]. M.: Editorial URSS, 2002. 304 p. (in Russian).
- Mjasoedova G.V., Savvin S.B. *Helatoobrazujushhie sorbenty* [Chelating sorbents]. M.: Nauka, 1984. 171 p. (in Russian).
- Rogovin Z.A. *Himija cellulozy* [Chemistry of cellulose]. M.: Himija. 1972. 520 p. (in Russian).
- O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresource Technology*, 2008, vol. 99, pp. 6709-6724. doi.org/10.1016/j.biortech.2008.01.036.
- Martin G., Trygg J., Fardim P. Functional cellulose beard: preparation, characterization, and applications. *Chemical reviews*, 2013, vol. 113, pp. 4812-4836. doi: 10.1021/cr300242j.
- Mjasoedova G.V., Savin S.B. Makarova S.B, Eliseeva O.P. [Concentration and separation of the elements on the chelating sorbents. Sorption and separation of Pd, Pt, Rh, Au]. *Zhurn. analit. himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1972, vol. 27, no. 10, pp. 2004-2008 (in Russian).
- Laine Jaakko, Sxjstrxm Eero. Bonding of sequestering groups to cellulose fibers. Part I. Bridging of 4-(2-pyridylazo)-resorcinol to cellulose. *Paperi Ja puu*, 1973, vol. 55, no. 9, pp. 631-642.
- Nikifirova, T.E., Kozlov V.A., Gagina A.N. [Sorption of copper cellulose sorbents modified dihlortriazinovym compound and polyvinylpyrrolidone]. *Zhurn. prikl. Himii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2010, vol. 83, no. 10, pp. 1635-1641 (in Russian)
- Kitaev Ju. P., Buzykin B. I. *Gidrazony* [Hydrazones]. M.: Nauka, 1974. 415 p. (in Russian).
- Ivanov A.V., Figurovskaja V.N., Ivanov V.M. [Molecular absorption spectroscopy of complexes of 4 - (2-pyridylazo) resorcinol as an alternative to atomic absorption spectroscopy].

- Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2, Himija* [Bulletin of the Moscow university. Ser.2: Chemistry], 1992, vol. 33, no. 6, pp. 570-574.
13. Lur'e Ju.Ju. *Analiticheskaja himija stochnyh vod* [Analytical chemistry of wastewater] M.: Himija, 1984. 448 p. (in Russian).
14. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh.N., Logacheva E.Ju., Konshin V.V. [Sorption properties of cellulose filters with covalently immobilized thiosemicarbazide]. *Zh. analit. Himii* [Journal of Analytical Chemistry], 2011, vol. 66, no. 10, pp. 1048-1054 (in Russian).
15. Volyncev M.P., Egorov V.V., Mjasoedova G.V. [TLC in inorganic analysis. Post 8. Using a new modified sorbents for separation of inorganic ions]. *Zh. analit. Himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1971, vol. 26, no. 7, pp.1435-1438 (in Russian).
16. Abe W., Satoshi Isaka, Koike Y., Nakano K., Fujita K., Toshihiro N. X-ray fluorescence analysis of trace metals in environmental water using preconcentration with iminodiacetate extraction disk. *X-ray spectrometry*, 2006, vol. 35, pp. 184-189. DOI: 10.1002/xrs.892.
17. Hou, Xiandeng, Peters, Heather L., Yang, Zheng, Wagner, Karl A.; Batchelor, James D.; Daniel, Meredith M., Jones, Bradley T. Determination of Trace Metals in Drinking Water Using Solid-Phase Extraction Disks and X-ray Fluorescence Spectrometry *Applied Spectroscopy*, 2003, vol. 57, no. 3, pp. 338-342.
18. Zolotov Yu. New methods of natural water analysis. *Analytical Sciences*. 1991, vol. 7, pp. 991-996.
19. Varshal G.M., Velyukhanova T.K., Pavlutsкая V.I., Starshinova N.P., Formanovsky A.A., Seregina I.F., Shilnikov A.M., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. Detata-Filters for Metal Preconcentration and Multielement Determination in Natural Waters. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, 1994, vol. 57, pp. 107-124.
20. Shherbinina N.I., Ishmiyarova G.R., Nikitina I.E., Myasoedova G., Polosukhina L.A., Uralov I.I., Simonova A.D., Danilova E.Ya. [Sorption-ray fluorescence determination of copper, nickel, zinc and chromium in wastewater]. *Zhurn. analit. himii* [Journal of Analytical Chemistry], 1990, vol. 45, no. 4, pp. 766-771 (in Russian).
21. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. *Separation and purification methods*, 2000, vol. 29, pp. 189-232.
22. Saldadze K.M., Kopylova-Valova V.D. *Kompleksoobrazujushhie ionity (kompleksity)* [Chelating resins]. M.: Himija. 1980. 336 p. (in Russian).