

СИЛИКАГЕЛЬ С КОВАЛЕНТНО ИММОБИЛИЗОВАННЫМ ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ ДЛЯ ТВЕРДОФАЗНОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РТУТИ

*Дж.Н. Коншина, В.В. Опенько, З.А. Темердашев,
В.В. Коншин, К.А. Романовский*

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

Поступила в редакцию 7 августа 2014 г.,
после доработки – 19 сентября 2014 г.

Осуществлен синтез силикагеля с химически иммобилизованным тиосемикарбазидом (степень функционализации 0.49 мМ/г). Изучены некоторые параметры, влияющие на адсорбционную способность полученного материала по отношению к ртути, такие как рН, время контакта фаз, объем раствора и элюента, а также селективность сорбции в присутствии посторонних ионов. Максимальная сорбционная емкость полученного силикагеля по отношению к ионам ртути при рН = 2 составила 0.48 ± 0.04 мМ/г. Изменение скорости пропускания (от 0.5 мл/мин (0.25 см/мин) до 6 мл/мин (3.2 см/мин)) как и увеличение объема пропускаемого раствора от 50 мл до 2000 мл для уровней концентраций 0.0125, 0.0375 и 0.075 мМ/л не влияет на степень извлечения ртути. Количественной десорбции ртути можно добиться при использовании 5 мл 6 М НСl. В выбранных условиях концентрирования ртути присутствие в растворе Fe^{3+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} в $n \cdot 10^2$ мольных избытках не влияет на степень её извлечения. Полученный сорбционный материал был применен для сорбционно-спектрофотометрического определения ртути в минерализате, полученном после СВЧ автоклавного разложения образца рыбы.

Ключевые слова: силикагель, тиосемикарбазид, сорбция, ртуть, спектрофотометрия.

Коншина Джамиля Наибова – кандидат химических наук, преподаватель кафедры аналитической химии, старший научный сотрудник УНПК «Аналит», КубГУ.

Область научных интересов – химия новых органических и гибридных функциональных материалов.

Опенько Виктор Владимирович – аспирант кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов – получение и применение для разделения и концентрирования силикагелей с ковалентно иммобилизованными серосодержащими фрагментами.

Темердашев Зауаль Ахлоович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии КубГУ.

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

Коншин Валерий Викторович – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры аналитической химии, старший научный сотрудник УНПК «Аналит», КубГУ.

Область научных интересов – химия новых органических и гибридных функциональных материалов.

Романовский Константин Андреевич – аспирант кафедры аналитической химии КубГУ.

Область научных интересов – атомно-абсорбционный анализ, сорбенты, модификаторы.

Введение

Твердофазное извлечение компонентов из разнообразных образцов является одним из наиболее распространенных и эффективных приемов,

используемых на стадиях подготовки проб к анализу и обеспечивающих высокий коэффициент концентрирования. Простота технической реализации, наряду с практически безграничными возможностями вариабельности природы твердой фазы и функ-

ционального слоя, позволяющие создавать материалы с заданными свойствами, обуславливают достижение наилучших результатов при проведении анализа. Среди большого разнообразия твердофазных экстрагентов наиболее привлекательны химически модифицированные силикагели, представленные не только оригинальными образцами материалов, полученными в научных группах [1, 2], но и коммерчески доступными «scavenger» [3, 4]. Такая распространенность этих материалов обуславливается, в первую очередь, доступностью самого носителя, возможностями варьирования его структурных характеристик в широких пределах, а также благодаря высокой реакционной способности поверхностных силанольных групп, за счет которых реализуется ковалентная иммобилизация [5].

В случае концентрирования и разделения неорганических токсикантов часто прибегают к функционализации поверхности силикагеля аналитическими группировками с донорными атомами, способными координировать металлы и образовывать устойчивые хелаты. Применение в химическом анализе таких сорбционных материалов позволяет значительно улучшить метрологические характеристики [6, 7] и уменьшить матричные помехи [8] при определении токсикантов в природных образцах сложного состава. Особый интерес представляют сорбционные материалы на основе силикагеля, позволяющие проводить не только предварительное концентрирование из природных и технологических водных образцов, но и выполнять разнообразное инструментальное детектирование (атомно-абсорбционной [9, 10], атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой [11, 12], спектрофотометрией [13]) таких нормируемых высокотоксичных загрязнителей, как ртуть.

Высокое сродство ртути к органическим реагентам, в составе которых имеются атомы азота и серы, обусловили применение тиосемикарбазонов [14], дитиокарбамата [15], тиаоацетамида [16], N-бензоил-N'-пропилтиомочевины [17] тиофен-2-карбоксальдегида [9] в качестве модифицирующих реагентов, обеспечивающих получение эффективных сорбентов, способных извлекать ее как из образцов воды, так и из минерализатов биологических объектов. Однако, в большинстве случаев, эти материалы не обладают высокой селективностью по отношению к ртути [15, 16], а также часто сорбционное извлечение проводят при pH среды выше 5 [18], что весьма нежелательно вследствие гидролитической неустойчивости аналита.

Известно, что тиосемикарбазид образует очень прочный бесцветный комплекс со ртутью, и именно этот факт позволил использовать его как маскирующий агент и предложить методики комплексонометрического определения висмута, цинка, свинца и кадмия в слабокислых средах в образцах с большим содержанием ртути [19].

Нами ранее был получен и охарактеризован сорбент на основе иммобилизованного на целлюлозную матрицу тиосемикарбазид [20-22], показавший достаточно высокую селективность к ионам ртути при pH = 2. Однако, ввиду индивидуальных особенностей матрицы, сорбент позволяет получать хорошие результаты лишь при реализации концентрирования в статических условиях.

Целью данной работы являлось осуществление ковалентной иммобилизации тиосемикарбазид на поверхности силикагеля, изучение некоторых равновесно-кинетических характеристик полученного материала и оценка возможности применения его для твердофазного извлечения ртути.

Приборы и реактивы

Исходный раствор ртути готовили растворением точной навески $HgCl_2$ в дистиллированной воде с добавлением HCl («ос.ч.»). Растворы NaCl, K_2SO_4 , Na_2SO_4 , $CaCl_2$, $MgSO_4$ и $NaHCO_3$ готовили растворением соответствующих солей квалификации «х.ч.» в бидистиллированной воде. Раствор Fe(III) готовили растворением железо-аммонийных квасцов в 0.1 M HCl. В качестве матрицы использовали силикагель MN Kiesegel 60 (размер частиц 0.040-0.063 мм) (Macherey-Nagel), предварительно отмытый 10 % HCl [23]. В качестве силилирующего агента использовали (3-глицидилоксипропил)триметоксисилан (Aldrich). Солянокислый тиосемикарбазид квалификации «ч.» перекристаллизовывали из водного раствора, содержащего эквимольное количество NaOH. Рабочие растворы ртути для построения градуировочных зависимостей готовили разбавлением ГСО ионов ртути 8004-93 (ООО «ЦСОВВ»). Раствор $SnCl_2$ готовили, растворяя 40 г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ квалификации «х.ч.» в 20 мл конц. HCl при нагревании, и приливали 200 мл бидистиллированной воды.

Изучение зависимости сорбции ртути от pH раствора проводили в статических условиях методом ограниченного объема при перемешивании в течение двух часов из растворов с концентрацией 0.05 мМ/л в интервале pH = 2—8. pH создавали боратными, ацетатными и солянокислыми буферными растворами, которые готовили в соответствии с [24].

Изотермы сорбции металлов получены в статическом режиме при периодическом перемешивании в течение трех суток при pH = 2 в диапазоне концентраций Hg(II) от 0.23 до 2.8 мМ/л.

Кинетику сорбции металлов изучали в статическом режиме при периодическом перемешивании (методом отдельных навесок при pH = 2), затем отбирали аликвоту водной фазы и спектрофотометрически определяли концентрацию металла, находящегося в растворе в фиксированный момент времени.

Остаточную концентрацию ртути в растворе определяли методами молекулярной спектрофотометрии (при начальных концентрациях 0.23—2.8 мМ/л) и

атомной абсорбции (спектрометр Shimadzu AA-6800 с дейтериевым корректором фона, проточная ртутно-гидридная приставка Shimadzu PMC-1 с кварцевой проточной ячейкой (10×100 мм)).

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

Кислотную минерализацию образца рыбы ($m = 1.5$ г) проводили, используя систему микроволновой пробоподготовки ETHOS 1 (Milestone). В качестве окислителя использовали смесь $\text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O}$ в соотношении 7 : 2 (по объему). Полученный минерализат обрабатывали 30 % мас. водным раствором H_2O_2 при нагревании с целью удаления образовавшихся нитро- и нитрозосоединений.

Получение сорбента

1 стадия. К 40 г силикагеля, предварительно отмытого 10 %-м водным раствором HCl и высушенного в вакууме при 120 °С в течение 6 часов, приливали 150 мл толуола и 20 мл (3-глицидилоксипропил)триметоксисалана. Реакционную массу перемешивали при 95 °С в течение 6 часов, затем силикагель отфильтровывали на фильтре Шотта и промывали трижды порциями по 100 мл толуола и ацетона. После высушивания в вакууме при остаточном давлении 3 мм. рт. ст. и температуре 50 °С определяли титриметрически [25] количество закрепленных эпокси групп, которое составило 0.8 ммоль/г.

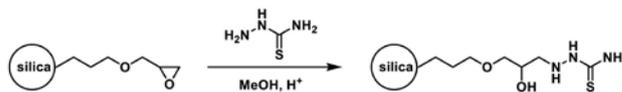
2 стадия. В 200 мл метанола растворяли 2.92 г тиосемикарбазида, вносили 40 г (3-глицидилоксипропил)силикагеля и 0.15 мл хлорной кислоты в качестве катализатора. Реакционную массу перемешивали в течение 8 часов при кипении растворителя. Затем силикагель отфильтровывали, непрореагировавший тиосемикарбазид экстрагировали этанолом в экстракторе Сокслета. Отмытый силикагель высушивали до постоянной массы при 60 °С.

Обсуждение результатов

Применение силикагелей, содержащих в качестве донорного центра серу, для извлечения ртути является распространенным приемом, однако во многих оригинальных работах сорбция протекает достаточно неселективно в слабокислых и нейтральных средах (pH = 5–7), что налагает концентрационные ограничения вследствие гидролитической неустойчивости сорбата [18, 26, 27], а также не всегда рассматривается возможность регенерации сорбента и количественной десорбции сор-

бата [28, 29], поэтому получение новых химически модифицированных силикагелей, исследование их свойств и возможности применения в химическом анализе в сочетании с различными инструментальными способами определения ртути остается активно развивающимся направлением [30, 31].

Силикагель, содержащий ковалентно иммобилизованный тиосемикарбазид, получали взаимодействием (3-глицидилоксипропил)силикагеля (емкость 0.8 ммоль/г) и тиосемикарбазида:



Полученный материал охарактеризован данными элементного анализа и ИК-спектроскопии. Содержание серы в полученном материале составило 1.57 ± 0.03 % мас., что соответствует 0.49 мМ/г функциональных групп, коэффициент распределения ртути в диапазоне начальных концентраций 0.00164–0.0013 мМ/л составляет $1 \cdot 10^4$ см³/г.

Наличие в сорбционном материале комплексобразующих функциональных групп обуславливает взаимодействие сорбата с сорбционным материалом по механизму хемосорбции. С учетом того, что реакции комплексообразования чувствительны как к форме существования металла в растворе, так и к форме существования функциональной группы, на начальном этапе исследования изучено влияние кислотности среды на сорбционный процесс. Зависимость коэффициента распределения ртути в фазе сорбента от pH среды позволяет выбрать рабочие значения кислотности для проведения концентрирования. С целью адекватной оценки сорбционной способности модифицированной поверхности по отношению к ртути нами была получена зависимость сорбции Hg(II) на немодифицированной поверхности (рисунок), которая иллюстрирует плавное увеличение значения коэффициента распределения с ростом pH среды, что связано с изменением формы нахождения рту-

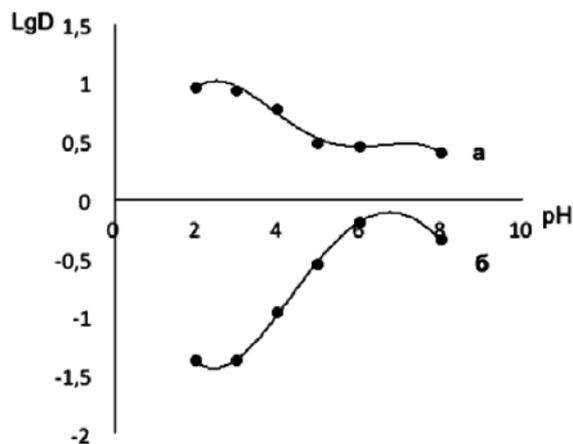


Рис. Зависимость коэффициентов распределения Hg(II) в фазе модифицированного (а) и немодифицированного (б) силикагеля от pH среды

ти в растворе. Дальнейшие исследования проводили, поддерживая pH = 2.

Максимальную емкость сорбента определяли из изотерм сорбции, полученных в статическом режиме при оптимальных значениях pH среды (время контакта фаз трое суток, диапазон начальных концентраций 0.23–2.8 мМ/л). Емкость составила 0.48 ± 0.04 мМ/г, что соответствует количеству функционально аналитических групп по данным элементного анализа.

Исследование кинетических характеристик сорбентов по отношению к аналитам позволяет не только сравнить их параметры с известными материалами, но и выбрать условия проведения сорбции. Для устранения вклада диффузионной составляющей в скорость сорбции ртути на модифицированной поверхности, осуществлялось перемешивание системы сорбент - жидкая фаза. Поскольку полученный материал имеет максимальную сорбционную емкость по ртути, то можно предположить, что по мере накопления сорбата на активных центрах градиент его концентрации на границе сорбент-раствор, как и скорость сорбции, будет снижаться. Поэтому начальные концентрации ртути выбирали максимально большими, превышающими более чем в 10³ раз ее ПДК в хозяйственно-питьевом и культурном водопользовании, а так же морских водах, которые составили соответственно – 0.0125, 0.0375 и 0.075 мМ/л. Для всех выбранных уровней концентраций через 10 мин можно наблюдать практически количественную (≥ 95%) сорбцию

Таблица 1

Результаты определения Hg(II) в модельной смеси* (n = 5, P = 0.95)

Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
0.05	0.048 ± 0.001	0.02
0.1	0.101 ± 0.008	0.04
0.3	0.30 ± 0.01	0.03

Примечание: * - состав модельного раствора: C(Na⁺) = 10.6, C(Mg²⁺) = 2.5, C(Ca²⁺) = 0.4, C(K⁺) = 0.4, C(Cl⁻) = 18, C(SO₄²⁻) = 2.7 и C(HCO₃²⁻) = 0.15 г/л; C(Fe³⁺) = 10, C(Zn²⁺) = 10, C(Cu²⁺) = 5, C(Ni²⁺) = 1, C(Cd²⁺) = 1, C(Co²⁺) = 1 и C(Pb²⁺) = 1 мкг/л

Таблица 2

Аналитические характеристики сорбционно-спектрофотометрического определения ртути (n = 6, P = 0.95)

Зависимость аналитического сигнала от концентрации, CHg ²⁺ , мкг/л A = (a ± Δ a) · C + (b ± Δ b)	r ²	C _{min} , мкг/л	K _d
A = (0.0988 ± 0.0007) · C + (0.007 ± 0.002)	0.998	0.07	5 · 10 ²

ртути из раствора, поэтому нами была рассмотрена возможность проведения динамического варианта сорбции, предусматривающего создание мини-концентрирующего патрона, заполненного модифицированным силикагелем (m(сорбента) = 200 мг, внутренний диаметр концентрирующего патрона 0.4 см). Влияние скорости (от 0.5 до 6 мл/мин) пропускания раствора на степень извлечения ртути, как и увеличение объема пропускаемого раствора от 50 до 2000 мл, для выбранных уровней концентраций не наблюдалось.

Поиск эффективного десорбента среди сильных минеральных кислот H₂SO₄ (1, 2 и 3 М), HNO₃ (1, 2 и 3 М), HCl (2, 3 и 6 М) и органических реагентов (ЭДТА – 1 и 2 М), способного разрушить образующиеся комплексы ртути на поверхности силикагеля и количественно десорбировать ее при использовании минимального объема, показал, что применение 6 М HCl (объем V = 5 мл) как десорбента является эффективным и позволяет достигать ≥ 97 % десорбции (m(сорбента) = 200 мг, m(Hg(II)) = 0.1-300 мкг). Однако выбор основных параметров (таких как скорость пропускания раствора, максимально возможный объем пропускаемого раствора, объем десорбента) для сорбции и десорбции ртути на модифицированном силикагеле был осуществлен на достаточно больших концентрациях, поэтому представлялось интересным проверить их работоспособность для концентраций ртути на уровне ПДК для хозяйственно-питьевого и культурного водопользования, а также морских вод. Для учета влияния солевого фона, характерного для реальных объектов, модельные растворы готовили в соответствии с рекомендациями [32]. Определение ртути после сорбции и десорбции на модифицированном силикагеле в модельных водных образцах, содержащих помимо аналита Na⁺, Mg²⁺, K⁺, Ca²⁺, Fe³⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ и Cd²⁺ (перечислены в порядке уменьшения их концентрации в растворе) проводили с использованием метода атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара, результаты представлены в табл. 1.

Высокая селективность полученного материала к ртути в присутствии других элементов и возможность количественной десорбции ее с поверхности силикагеля минимальным объемом десорбента позволили провести селективное извлечение ртути из минерализата, полученного после СВЧ-автоклавной пробоподготовки образца рыбы (трески), и провести экстракционно-спектрофотометрическое определение ее в элюате с дитизном [33]. Метрологические характеристики сорбционно-экстракционного спектрофотометрического определения ртути представлены в табл. 2. Правильность экстракционно-спектрофотометрического определения ртути с предварительным концентрированием и разделением на силикагеле с ковалентно-иммобилизованным тиосемикарбазидом подтверждена сравнением с результатами

определения ее методом атомно-абсорбционной спектроскопии холодного пара (табл. 3).

Аналитические характеристики полученного сорбционного материала на основе силикагеля с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для разделения и концентрирования ртути значительно превосходят имеющиеся аналоги [34, 35] и открывают возможность селективного извлечения ртути из водных образцов и дальнейшего ее экстракционно-спектрофотометрического определения с дитизином в диапазоне от 0.1 до 5 мкг/л.

Исследования проводились с использованием научного оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» при финансовой поддержке РФФИ (12-03-00331-а) и гранта Президента РФ (МК-4160.2014.3).

ЛИТЕРАТУРА

1. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / Н.Н. Власова [и др.] // Успехи химии. 2013. Т. 82, № 5. С. 449-464.
2. Kara D., Fisher A. Modified silica gel and their use for the preconcentration of trace elements // Separation and purification reviews. 2012. V. 41. P. 267-317.
3. Sigma-aldrich // [электронный ресурс]: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=silica&N=0&mode=match%20partialmax&focus=product&lang=en®ion=RU> (дата обращения 01.08. 2014).
4. Silicycle // [электронный ресурс]: <http://www.silicycle.com/> (дата обращения 01.08. 2014).
5. Химия привитых поверхностных соединений / Г.В. Лисичкин [и др.]. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
6. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В.Н. Лосев [и др.] // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 1. С. 81-85.
7. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by x-ray fluorescence techniques / E. Margui [et al.] // Appl. Spectrosc. Rev. 2010. V. 45. P. 179-205.
8. Zougagh M., Cano Pavon J. M., Garcia de Torres A. Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry // Anal. Bioanal. Chem. 2005. V. 381. P. 1103-1113.
9. Soliman E.M., Saleh M. B., Salwa A.A. New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases // Anal. Chim. Acta. 2004. V. 523. P. 133-140.
10. Silica gel modified with diaminothiourea as selective solid-phase extractant for determination of Hg(II) in biological and natural water samples / Q. Wu [et al.] // Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2008. V. 88. P. 245-254.
11. Selective solid phase extraction and preconcentration of mercury(II) from environmental and biological samples using nanometer silica functionalized by 2,6-pyridine dicarboxylic acid / L. Zhang [et al.] // Microchim. Acta. 2010. V. 168. P. 79-85.
12. Chen D., Hu B., Huang C. Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission

Таблица 3

Результаты определения Hg(II) в образце, полученном после кислотной автоклавной минерализации рыбы ($m = 1.5$ г, $n = 4$, $P = 0.95$)

Метод определения	Найдено, мкг/кг	S_r
Спектрофотометрия (с предварительным концентрированием)	87 ± 4	0.04
Атомная абсорбция	90 ± 3	0.03

- spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples // Talanta. 2009. V. 78. P. 491-497.
13. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration - separation of mercury from waters / J. Fan [et al.] // J. Hazard. Mater. 2007. V. 145. P. 323-330.
 14. Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions / Y. Zhou [et al.] // Ind. Eng. Chem. Res. 2013. V. 52. P. 876-884.
 15. Mahmoud M. E. Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives // Anal. Chim. Acta. 1999. V. 398. P. 297-304
 16. Сорбционное извлечение Hg(II), Cd(II), Zn (II), Ni(II), Co (II) кремнийорганическим полимером с тиацетомидной группировкой / А.И. Кириллов [и др.] // Аналитика и контроль. 2000. Т. 4, № 1. С. 62-65.
 17. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной / Л. Н. Симонова [и др.] // Журн. аналит. химии. 1989. № 4. С. 661-665.
 18. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for her removal of heavy metal ions / L. Bai [et al.] // J. Hazard. Mater. 2011. V. 195. P. 261-275.
 19. Перрин Д. Органические аналитические реагенты: пер. с англ. М.: Мир, 1967. 407 с.
 20. Функционализация поверхности целлюлозы тиосемикарбазидными группами с целью создания сорбента для концентрирования и определения металлов в водах / Дж.Н. Коншина [и др.] // Аналитика и контроль. 2013. Т. 17, № 4. С. 393-400.
 21. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом / З.А. Темердашев [и др.] // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66, № 10. С. 1048-1054.
 22. Патент 2417231 РФ, МПК С08В 15/06 G01N 31/22. Способ получения 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы и ее применение для концентрирования тяжелых металлов из растворов в аналитических целях. / Темердашев З.А., Коншин В.В, Коншина Д.Н., Логачева Е.Ю. (RU). №2009149712/05; заявл. 30.12.2009; опубл. 27.04.2011, Бюл. №12.
 23. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes / K.C. Vrancken [et al.] // Colloids Surf. Part A. 1995. V. 98. P. 235-241.
 24. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
 25. New polysiloxane-chemically immobilized C,C-bipyrazolic receptor for heavy metals adsorption / S. Radi [et al.] // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 121. P. 1393-1399.

26. Leyden D.E., Howard L.G., Patterson T.A. Silica gel with immobilized chelating groups as an analytical sampling tool // *Anal. Lett.* 1975. V.8. P. 51-56.
 27. Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva P.R. Removal of complexed mercury from aqueous solutions using dithiocarbamate grafted on silica gel // *Sep. Sci. Technol.* 2002. V. 37. P. 1417-1429.
 28. Radi S., Attayibat A. Functionalized SiO₂ with S-donor thiophene: synthesis, characterization, and its heavy metals adsorption phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements // *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 2010. V. 185. P. 2003-2013.
 29. Brown J., Mercier L., Pinnavaia T.J. Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nanoporous silica // *Chem. Commun.* 1999. № 1. P. 69-70.
 30. Regenerable multifunctional mesoporous silica nanocomposites for simultaneous detection and removal of mercury(II) / D. He [et al.] // *Langmuir.* 2013. V. 29. P. 5896-5904.

31. Johari K., Saman N., Ma H. A comparative evaluation of mercury (II) adsorption equilibrium and kinetics onto silica gel and sulfur-functionalised silica gels adsorbents // *Can. J. Chem. Eng.* 2014. V. 92. P. 1048-1058.
 32. Preparation of artificial seawater / D.R. Kester [et al.] // *Limnol. Oceanogr.* 1967. V. 12, № 1. P. 176-179.
 33. Резников А.А., Муликовская Е.П., Соколов И.Ю. Методы анализа природных вод. М.: Недра, 1970. 488 с.
 34. Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl)hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES / X. Chai [et al.] // *Talanta.* 2010. V. 82. P. 1791-1796.
 35. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry / J. Fan [et al.] // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 150. P. 343-350.

SILICA GEL WITH COVALENTLY IMMOBILIZED THIOSEMICARBAZIDE FOR SOLID-PHASE CONCENTRATION OF MERCURY

**Dzh. N. Konshina, V.V. Open'ko, Z.A. Temerdashev,
V.V. Konshin, K.A. Romanovskii**

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

A new thiosemicarbazide modified silica gel sorbent was prepared and applied for pre-concentration of trace mercury(II) prior to the measurement by spectrophotometry and atomic absorption spectroscopy. The optimization of some analytical parameters affecting the adsorption of the analyte such as acidity, shaking time, sample flow rate and volume, eluent condition, and interfering substances were investigated. At pH 2, the maximum static adsorption capacity of Hg(II) onto the thiosemicarbazide modified silica gel was 0.49 mM·g⁻¹. The sorbent was used to remove mercury in a dynamic mode. Changing the speed of pumping solution from (0.5 ml / min (0.25 cm / min) to 6 ml / min (3.2 cm / min)) as an increase in volume from 50 ml to 2000 ml with levels of concentrations (0.0125 mM / l, 0.0375mM / l, 0.075mM / l) did not affect the recovery of mercury. The quantitative recovery (>95%) of Hg(II) could be obtained using 5 mL of 6 mol L⁻¹ HCl solution as eluent. Common coexisting substances did not interfere with the separation of mercury(II) under optimal conditions. The detection limit of sorption-spectrophotometric method definition of mercury was 0.07 µg L⁻¹, and the relative standard deviation (RSD) was lower than 5.0%. The prepared sorbent was successfully applied for the pre-concentration of trace Hg(II) in mineralizate sample fish.

Keywords: silica gel, thiosemicarbazide, sorption, mercury, spectrophotometry

REFERENCES

- Vlasova N.N., Oborina E.N., Grigor'eva O.Yu., Voronkov M.G. [Organosilicon ion-exchange and complexing adsorbents]. *Russian Chemical Reviews*, 2013, vol. 82, no. 5, pp. 449-465. doi:10.1070/RC2013v082n05ABEH004301 (in Russian).
- Kara D., Fisher A. Modified silica gel and their use for the preconcentration of trace elements. *Separation and Purification Reviews*, 2012, vol. 41, pp. 267-317. doi:10.1080/15422119.2011.608765.
- Sigma-aldrich. Available at: <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search?interface=All&term=silica&N=0&mode=match%20partialmax&focus=product&lang=en®ion=RU> (accessed 1 August 2014).
- Silicycle. Available at: <http://www.silicycle.com/> (accessed 1 August 2014).
- Lisichkin G.V., Fadeev A. Iu., Serdan A.A., Nesterenko P.N., Mingalev P.G., Furman D.B. *Khimiia privykh poverkhnostnykh soedinenii* [Chemical compounds grafted surface]. Moscow, Fizmatlit, 2003, 592 p. (in Russian).
- Losev V.N., Mazniak N.V., Buiko E.I., Trofimchuk A.K. [Sorption-atomic-absorption and sorption-atomic-emission (with inductively coupled plasma) definition of metals in natural waters with silica gel chemically modified mercaptopropyle groups]. *Analitika i Kontrol'* [Analytical and Control], 2005, vol. 9, no. 1, pp. 81-85 (in Russian).
- Margu E., Van Grieken R., Fontas C., Hidalgo M., Queralt I. Preconcentration methods for the analysis of liquid samples by x-ray fluorescence techniques. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2010, vol. 45, pp. 179-205. doi: 10.1080/05704920903584198.
- Zougagh M., Cano Pavon J. M., Garcia de Torres A. Chelating sorbents based on silica gel and their application in

- atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, vol. 381, pp. 1103-1113. doi:10.1007/s00216-004-3022-2.
9. Soliman E.M., Saleh M. B., Salwa A. A. New solid phase extractors for selective separation and preconcentration of mercury (II) based on silica gel immobilized aliphatic amines 2-thiophenecarboxaldehyde Schiff's bases. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 523, pp. 133-140. doi: 10.1016/j.aca.2004.07.002.
10. Wu Q., Chang X., He Q., Zhai Y., Cui Y., Huang X. Silica gel modified with diaminothiourea as selective solid-phase extractant for determination of Hg(II) in biological and natural water samples. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 2008, vol. 88, pp. 245-254. doi: 10.1080/03067310701648278.
11. Zhang L., Chang X., Zheng Hu Z., Zhang L., Shi J., Gao R. Selective solid phase extraction and preconcentration of mercury(II) from environmental and biological samples using nanometer silica functionalized by 2,6-pyridine dicarboxylic acid. *Microchimica Acta*, 2010, vol. 168, pp. 79-85. doi:10.1007/s00604-009-0261-0.
12. Chen D., Hu B., Huang C. Chitosan modified ordered mesoporous silica as micro-column packing materials for on-line flow injection-inductively coupled plasma optical emission spectrometry determination of trace heavy metals in environmental water samples. *Talanta*, 2009, vol. 78, pp. 491-497. doi: 10.1016/j.talanta.2008.11.046.
13. Fan J., Wu C., Wei Y., Peng C., Peng P. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration - separation of mercury from waters. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 145, pp. 323-330. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.11.025.
14. Zhou Y., Hu X., Zhang M., Zhuo X., Niu J. Preparation and characterization of modified cellulose for adsorption of Cd(II), Hg(II), and acid fuchsin from aqueous solutions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2013, vol. 52, pp. 876-884. doi:10.1021/ie301742h.
15. Mahmud M.E. Selective solid phase extraction of mercury(II) by silica gel-immobilized-dithiocarbamate derivatives. *Analytica Chimica Acta*, 1999, vol. 398, pp. 297-304. doi: 10.1016/S0003-2670(99)00429-8.
16. Kirillov A.I., Panezhda E.V., Vlasova N.N., Pozhidaev Iu.N., Belousova L.I., Voronkov M.G. [Silicone polymer with thioacetamide group for a concentration of Hg(II), Cd(II), Zn (II), Ni(II), Co (II)]. *Analitika i Kontrol'* [Analytical and Control], 2000, vol. 4, no. 1, pp. 62-65 (in Russian).
17. Simonova L.N., Bruskina I.M., Trofimchuk A.K., Triashin A.S. [Sorption photometric determination of different forms of mercury by means of silica gel grafted with N-benzoyl-N'-propylthiourea]. *Zhurnal analiticheskoi khimii* [Journal of Analytical Chemistry], 1989, vol. 44, no. 4, pp. 661-665.
18. Bai L., Hu Y., Fu W., Wan J., Cheng X., Zhuge L., Xiong L., Chen Q. Synthesis of a novel silica-supported dithiocarbamate adsorbent and its properties for the removal of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 2011, vol. 195, pp.261-275. doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.08.038.
19. Perrin D. D. Organic complexing reagents: structure, behavior, and application to inorganic analysis. New York, Interscience (Wiley), 1964. 365 p. (Rus. Ed.: Perrin D. *Organicheskie analiticheskie reagenty*. Moscow, Mir, 1967. 407 p.)
20. Konshina Dzh.N., Temerdashev Z.A., Konshin V.V., Byshkina E.I. [Surface functionalization of cellulose thiosemicarbazide groups to create sorbent for concentration and determination of heavy metals in water]. *Analitika i Kontrol'* [Analytical and Control], 2013, vol. 17, no. 4, pp. 393-400 (in Russian).
21. Temerdashev Z.A., Konshina Dzh. N., Logacheva E. Yu., Konshin V.V. Sorption properties of cellulose filters with covalently immobilized thiosemicarbazide. *Journal of Analytical Chemistry*, 2011, vol. 66, no. 10, pp. 930-936. doi: 10.1134/S1061934811100157.
22. Temerdashev Z.A., Konshin V.V., Konshina Dzh.N., Logacheva E.Yu. *Sposob polucheniia 2,3-ditiosemikarbazont-selliulozy i ee primenenie dlia kontsentrirovaniia tiazhelykh metallov iz rastvorov v analiticheskikh tseliakh* [Method of producing 2,3-dithiosemicarbazone cellulose and use thereof in concentrating heavy metals from solutions for analytical purposes]. Patent RF, no. 2417231, 2011 (in Russian).
23. Vrancken K.C., Possemiers K., Van Der Voort P., Vansant P. Surface modification of silica gels with aminoorganosilanes. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1995, vol 98, no. 3, pp. 235-241. doi: 10.1016/0927-7757(95)03119-X.
24. Lur'e Iu. Iu. *Spravochnik po analiticheskoi khimii* [Handbook of Analytical Chemistry]. Moscow, Khimiia, 1979. 480 p. (in Russian).
25. Radi S., Toubi Y., Attayiba A., Bacquet M. New polysiloxane-chemically immobilized C,C-bipyrazolic receptor for heavy metals adsorption. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, vol. 121, pp. 1393-1399. doi: 10.1002/app.33541.
26. Leyden D.E., Howard L.G., Patterson T.A. Silica gel with immobilized chelating groups as an analytical sampling tool. *Analytical Letters*, 1975, vol. 8, pp. 51-56. doi:10.1080/00032717508060360.
27. Venkatesan K.A., Srinivasan T.G., Vasudeva P.R. Removal of complexed mercury from aqueous solutions using dithiocarbamate grafted on silica gel. *Separation Science and Technology*, 2002, vol. 37, pp. 1417-1429. doi: 10.1081/SS-120002619.
28. Radi S., Attayibat A. [Functionalized SiO₂ with S-donor thiophene: synthesis, characterization, and its heavy metals adsorption phosphorus, sulfur, and silicon and the related elements. *Phosphorus, sulfur and silicon and the related elements*, 2010, vol. 185, pp. 2003-2013. doi: 10.1080/10426500903440042.
29. Brown J., Mercier L., Pinnavaia T.J. Selective adsorption of Hg²⁺ by thiol-functionalized nanoporous silica. *Chemical Communications*, 1999, no.1, pp. 69-70. doi: 10.1039/A807249C.
30. He D., He X., Wang K., Zhao Y., Zou Z. Regenerable multifunctional mesoporous silica nanocomposites for simultaneous detection and removal of mercury (II). *Langmuir*, 2013, vol. 29, pp. 5896-5904. doi: 10.1021/la400415h
31. Johari K., Saman N., Ma H. A comparative evaluation of mercury (II) adsorption equilibrium and kinetics onto silica gel and sulfur-functionalised silica gels adsorbents. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 2014, vol. 92, no. 6, pp.1048-1058. doi: 10.1002/cjce.21949.
32. Kester D.R., Duedall I.W., Connors D.N., Pytkowicz R. M. Preparation of artificial seawater. *Limnology and Oceanography: Methods*, 1967, vol. 12, no. 1, pp. 176-179. doi: 10.4319/lo.1967.12.1.0176.
33. Reznikov A.A., Mulikovskaia E.P., Sokolov I. Iu. *Metody analiza prirodnykh vod* [Methods for analysis of natural waters]. Moscow, Nedra, 1970. 488 p. (in Russian)
34. Chai X., Chang X., Hu Z., He Q., Tu Z., Li Z. Solid phase extraction of trace Hg(II) on silica gel modified with 2-(2-oxoethyl) hydrazine carbothioamide and determination by ICP-AES. *Talanta*, 2010, vol. 82, pp. 1791-1796. doi: 10.1016/j.talanta.2010.07.076.
35. Fan J., Qin Y., Ye C., Peng P., Wu C. Preparation of the diphenylcarbazone-functionalized silica gel and its application to on-line selective solid-phase extraction and determination of mercury by flow-injection spectrophotometry. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, vol. 150, pp. 343-350. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.04.111.