

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ С 4-(2-ПИРИДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ, ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫМ НА СИЛИКАГЕЛЕ

© 2007 г. Э. С. Яновская*, В. А. Кузовенко*, В. А. Тертых**, О. Ю. Кичкирук***

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Украина

**Институт химии поверхности НАН Украины, г. Киев

***Житомирский государственный университет им. И. Франко, Украина

Поступила в редакцию 11.09.06 г.

Исследованы комплексообразующие свойства модифицированного кремнезема с ковалентно закрепленным в результате реакции Манниха 4-(2-пиридилазо)резорцином по отношению к тяжелым металлам. Показано, что полученный адсорбент благодаря удовлетворительным кинетическим характеристикам можно использовать для предконцентрирования ионов тяжелых металлов. Методами ЭПР и электронной спектроскопии диффузного отражения изучено строение комплексов тяжелых металлов с 4-(2-пиридилазо)резорцином, иммобилизованным на поверхности силикагеля.

Неорганические адсорбенты с иммобилизованными на их поверхности гетероциклическими азосоединениями, в том числе 4-(2-пиридил-азо)резорцином (ПАР), могут быть использованы для извлечения, твердофазного концентрирования и хроматографического разделения тяжелых металлов [1, 2]. Такие адсорбенты [3–5] в зависимости от условий применения характеризуются различной степенью вымывания адсорбированного ПАР. Значительно более устойчивы к вымыванию сорбенты с ковалентно закрепленными молекулами ПАР, образующими с поверхностными группами гидролитически стабильные химические связи [6, 7].

Ранее для синтеза носителей с ковалентно закрепленным реагентом использовался многостадийный и весьма трудоемкий процесс (введение в поверхностный слой связанных с бензольным кольцом нитрогрупп, их восстановление, последующее диазотирование и азосочетание с ПАР), что приводило к получению сорбента с невысоким содержанием привитых комплексообразующих групп и неоднородным составом поверхности [6, 7]. Перспектив-

ным в этом отношении оказался метод одностадийного аминотетирования (реакция Манниха) с использованием в качестве метилирующего реагента параформальдегида, успешно примененный для химической прививки к поверхности кремнезема оксина, пиридилазонафта и ПАР [8].

В настоящей работе приведены результаты исследования адсорбционных свойств силикагеля с химически привитыми молекулами ПАР по отношению к токсичным металлам Pb(II), Cd(II), Zn(II), а также к другим металлам – Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), – к которым ПАР проявляет высокое сродство и в присутствии которых может существенно снизиться селективность адсорбента.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Силикагель с химически связанным ПАР получали по методике [8] методом одностадийного модифицирования поверхности кремнезема с помощью реакции Манниха с участием 3-аминопропилтриэтоксисилана и параформальдегида по следующей схеме:

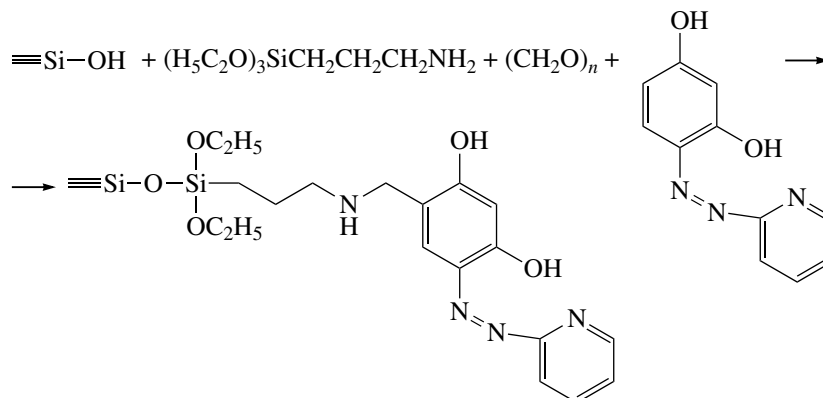


Таблица 1. Полосы поглощения в ИК-спектрах 4-(2-пиридилазо)резорцина (ПАР) и модифицированного кремнезема с привитым ПАР

ν , см^{-1}		Отнесение
ПАР	Модифицированный кремнезем с ПАР	
1060	1060	$\nu(\text{C}-\text{OH})$
1230		$\delta(\text{OH})$
1340, 1440, 1600	1340, 1440, 1600	$(\text{C}-\text{C})_{\text{ar}}$
1580	1580	$\nu(\text{C}-\text{N})_{\text{ar}}$
3360	3360	$\nu(\text{OH})$

В качестве носителя использовали силикагель с удельной поверхностью $256 \text{ м}^2/\text{г}$ и диаметром частиц $0.1\text{--}0.2 \text{ мм}$. Навеску ПАР 0.43 г (2 ммоль) растворяли в 40 мл этанола при нагревании (60°C); затем прибавляли 0.12 г параформальдегида (4 ммоль), 0.44 мл (2 ммоль) 3-аминопропилтриэтоксисилана и 50 г носителя. Общий объем спирта в реакторе доводили до 115 мл и выдерживали смесь в термостате 5 ч при 60°C , периодически встряхивая. Полученный модифицированный адсорбент сушили 2 ч при 120°C , промывали этанолом 10 раз по 70 мл и 10 раз по 50 мл и затем высушивали при 120°C до постоянной массы. Для определения концентрации привитых молекул ПАР использовали спектрофотометрический метод [9]. При этом навеску химически модифицированного кремнезема растворяли в щелочи и измеряли интенсивность поглощения полученного раствора при $\lambda = 485 \text{ нм}$. Для построения калибровочной кривой использовали растворы ПАР в щелочи. Проведенный анализ показал, что после тщательной отмывки этиловым спиртом на поверхности модифицированного кремнезема содержатся молекулы привитого реагента в количестве 0.2 ммоль/г .

Исходные растворы металлов готовили растворением точных навесок следующих солей (марки "ч. д. а."): $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, ZnCl_2 , $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, CuSO_4 , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$. Затем растворы подкисляли во избежание гидролиза. Далее концентрации металлов в исходных растворах уточняли титриметрически с помощью ЭДТА. Рабочие растворы с нужной концентрацией металла готовили разбавлением исходных растворов бидистиллятом.

Процессы адсорбции изучали в статическом режиме с массой сорбента 0.1 г и объемом рабочих растворов 25 см^3 . pH рабочих растворов поддерживали добавлением буферов, приготовленных из фиксаналов стандартных растворов или аммиачно-ацетатных смесей, и контролировали на ионометре И-130.2М.1.

Равновесную концентрацию комплексов $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$ и $\text{Cu}(\text{II})$ с ПАР определяли фотометри-

чески на спектрофотометре СФ-46 (квадратные кюветы с $l = 1 \text{ см}$) при $\lambda = 520, 500, 510$ и 490 нм соответственно [10–12]. Для фотометрического определения концентрации $\text{Zn}(\text{BB})$ в равновесных растворах использовали методику с мурексидом при $\lambda = 455 \text{ нм}$ [13], для $\text{Fe}(\text{III})$ – реакцию с фенантролином в присутствии восстановителя [14], а для $\text{Ni}(\text{II})$ – реакцию с диметилглиоксимом [15]. Количество металла, адсорбированного химически модифицированным силикагелем, определяли по разности между содержанием ионов в исходном и равновесном растворах.

Спектры диффузного отражения (СДО) комплексов на поверхности модифицированного силикагеля регистрировали на приборе Specord M40. Спектры ЭПР комплексов меди(II) снимали на 3-см радиоспектрометре РЭ-1306 при 293 К . Резонансную частоту измеряли с помощью прибора ЧЗ-54 с преобразователем частоты ЯЗЧ-87. В качестве эталона служили дифенилпикрилгидразил ($g = 2.0036$) и ионы Mn^{2+} в матрице MgO ($g = 2.0015$). Образцы помещали в резонатор в ампулах диаметром 3 мм . Параметры анизотропных спектров рассчитывали из положения линий в параллельной ориентации g -фактора (g_{\parallel}) с точностью 0.005 или оценивали из линий в перпендикулярной ориентации g -фактора (g_{\perp}) согласно [16]. ИК-спектры образцов регистрировали на спектрофотометре Nexus 470 с Фурье-преобразованием в области $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для подтверждения иммобилизации молекул ПАР в поверхностном слое силикагеля сравнивали ИК-спектры синтезированного сорбента и исходного реагента (табл. 1). В ИК-спектре модифицированного адсорбента в областях <1200 и $3000\text{--}3800 \text{ см}^{-1}$ наблюдаются интенсивные полосы поглощения остова и гидратного слоя кремнезема, которые затрудняют идентификацию некоторых функциональных групп иммобилизованных молекул. Вместе с тем полосу валентных колебаний групп OH молекул ПАР при 3360 см^{-1} можно идентифицировать в спектре адсорбента достаточно надежно. Для подтверждения присутствия ПАР в модифицирующем слое кремнезема наиболее информативной в ИК-спектрах является область $1000\text{--}1600 \text{ см}^{-1}$, в которой наблюдаются полосы поглощения при 1580 см^{-1} , отвечающие скелетным колебаниям связей $\text{C}-\text{N}$, при 1600 см^{-1} (наиболее интенсивная полоса), а также полосы при 1340 и 1440 см^{-1} , обусловленные колебаниями ароматических колец.

Исследования зависимости степени извлечения металлов от кислотности раствора (табл. 2) показали, что силикагель с химически закрепленным ПАР количественно извлекает ионы Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} в нейтральной и слабощелочной средах. Сорбционная емкость полученного сорбента по отношению к этим металлам достаточно высока и позволяет количественно извлекать их из

Таблица 2. Зависимость степени извлечения (%) ионов металлов на силикагеле с химически привитым ПАР от pH раствора*

Ион металла	pH раствора						
	1.0	1.7	4.0	6.8	7.0	8.0	9.2
Zn ²⁺	55.5	84.6	78.8	92.9	87.5	89.3	71.3
Cd ²⁺	0	0	0	92.0	99.9	92.0	92.4
Pb ²⁺	0	0	21.2	99.9	99.9	99.9	95.6
Cu ²⁺	36.4	69.7	76.6	85.1	83.0	86.4	82.3
Fe ³⁺	0	92.6	93.0	97.5	88.8	68.8	67.6
Co ²⁺	0	0	72.5	99.9	84.8	84.8	84.8
Ni ²⁺	20.0	50.0	75.0	99.9	99.9	99.9	99.9

* Условия эксперимента: статический режим, масса адсорбента 0/1 г, масса металлов в исходном растворе 100 мкг, время адсорбции 24 ч.

водных растворов в широком концентрационном интервале (0.1–100 мкг/мл). При этом происходит частичное извлечение ионов Zn²⁺, Co²⁺, Cu²⁺ и Fe³⁺. В кислых средах при pH 1–4 синтезированный адсорбент количественно не извлекает ни один из этих металлов.

Результаты исследования кинетики адсорбции исследованных металлов в статическом режиме в нейтральной среде при pH 6.8–7.0 показывают, что в этих условиях силикагель с химически закрепленным ПАР за 2–5 мин контакта количественно извлекает ионы Pb²⁺, Cd²⁺ и Co²⁺. За это же время достигается максимально возможная (свыше 83%) степень извлечения ионов Cu²⁺. Достигнутая степень адсорбции ионов Fe³⁺ и Zn²⁺ составляют ~89 и 95% соответственно (10 мин контакта). Максимальная степень извлечения ионов Ni²⁺ достигается в течение часа.

Таким образом, кремнеземный адсорбент с ковалентно связанным ПАР, синтезированный в результате одностадийной реакции аминотилирования, характеризуется вполне удовлетворительной скоростью адсорбции ионов токсичных металлов и может быть использован для их извлечения из растворов в динамическом режиме.

Спектры ЭПР комплексов, образующихся на поверхности силикагеля с ковалентно закрепленными молекулами ПАР при адсорбции ионов Cu²⁺, характеризуются асимметричной формой, анизотропией и сверхтонкой структурой сигнала g_{\parallel} (рис. 1, табл. 3). Величины параллельной компоненты g -фактора и константы сверхтонкого расщепления (A_{\parallel}), рассчитанные из спектров ЭПР образца 1, в котором концентрация адсорбированной меди в несколько раз меньше концентрации привитых молекул ПАР, характерны для октаэдрических кислородных комплексов с координационным узлом Cu[O₄O₂] – аддуктов бис(хелатов) меди с сильной аксиальной координацией по 5 и 6 позициям [17] – или октаэдрических комплексов, подобных образу-

ющимся в кристаллогидрате CuSO₄ · 5H₂O [18, 19]. Такие комплексы могут образоваться при координации меди(II) с атомами кислорода двух гидроксильных групп двух молекул ПАР и двух молекул воды или двух гидроксильных групп одной молекулы 4-(2-пиридилазо)резорцина и четырех молекул воды.

При малой степени заполнения медью(II) поверхности модифицированного ПАР силикагеля преобладают комплексы, отличные по способу ко-

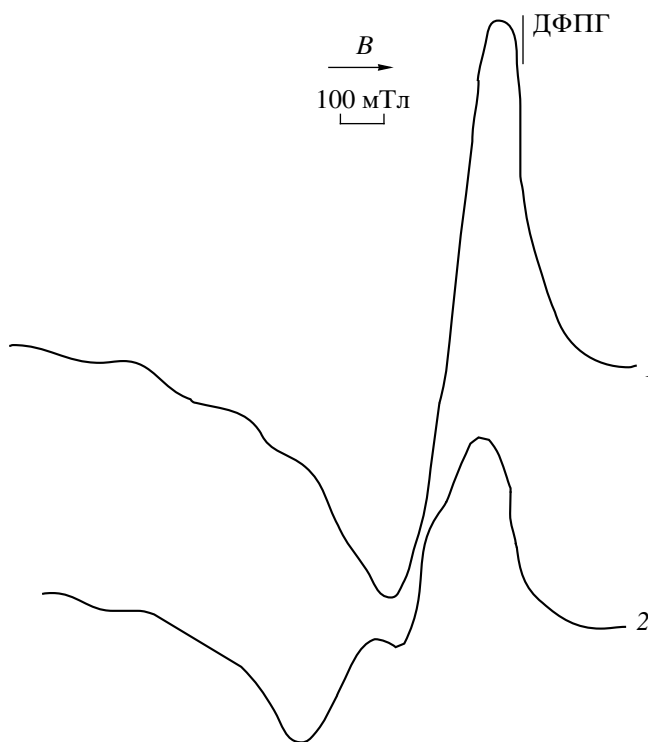


Рис. 1. Спектры ЭПР комплексов Cu(II) с ПАР, химически закрепленным на поверхности силикагеля, после адсорбции меди: 0.013 (1), 0.062 ммоль/г (2).

Таблица 3. Параметры ЭПР спектров комплексов ионов Cu^{2+} с ПАР, ковалентно связанным с поверхностью кремнезема

Образец	Величина адсорбции ионов Cu^{2+} , ммоль/г	Параметры спектров ЭПР		
		g_{\parallel}	g_{\perp}	$A_{\parallel} \times 10^{-4}, \text{см}^{-1}$
1	0.013	2.380	2.039	179
2	0.062	2.310	2.028	173

ординации от известных для растворов. Это косвенно подтверждается тем, что при малых концентрациях медь сорбируется незначительно и хуже, чем ионы Pb^{2+} и Cd^{2+} (табл. 2.), хотя константа устойчивости комплексов меди с этим реагентом в растворе значительно выше, чем у последних [9].

Сравнение спектра ЭПР образца 2, в котором количество адсорбированной меди превышает концентрацию привитых молекул ПАР, со спектром образца 1 показывает, что увеличение концентрации адсорбированной меди приводит к уменьшению

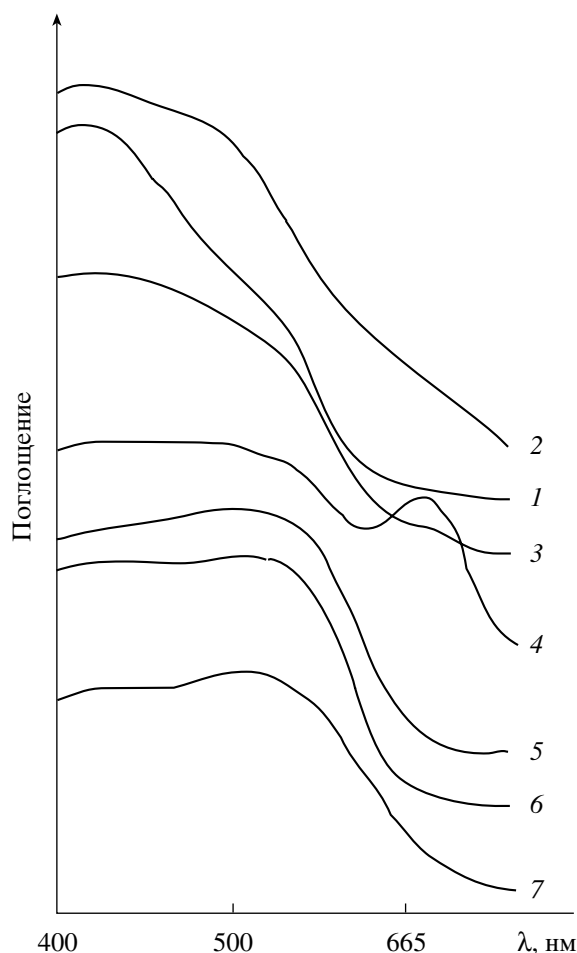
значений g_{\parallel} и A_{\parallel} (табл. 3). Рассчитанные параметры спектра образца 2 (концентрация координированного металла составляет 0.062 ммоль/г) соответствуют таковым для комплексов четырехкоординированной меди(II) с координационным узлом $[\text{N}_2\text{O}_2]$ [20–22], как это обычно происходит при комплексообразовании молекул ПАР с ионами Cu^{2+} в растворах.

СДО комплексов металлов с молекулами ПАР, химически закрепленными на поверхности кремнезема (рис. 2), характеризуются полосами поглощения в видимой области при 525, 510, 700, 520 и 700, 500 для $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$, $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$ соответственно. Эти данные указывают на то, что способ координации ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} с молекулами ПАР, химически привитыми к поверхности силикагеля путем одностадийной реакции аминотилирования, подобен таковому при образовании комплексов в растворах. Отметим также, что, по данным [23], комплексы с ионами Zn^{2+} , образующиеся на поверхности ПАР-содержащего сорбента, полученного золь-гель методом, также характеризуются полосой в области 500 нм. СДО комплексов $\text{Cu}(\text{II})$ с ПАР при различном содержании меди в образцах подобны.

Таким образом, силикагель с ковалентно закрепленным ПАР, синтезированный путем одностадийного аминотилирования по реакции Манниха, количественно извлекает при pH 6.8–7.0 такие особенно токсичные металлы, как $\text{Pb}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, а также $\text{Ni}(\text{II})$ и частично сорбирует ионы Zn^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} и Co^{2+} за счет образования поверхностных комплексов. Данные СДО показали, что способ координации ПАР, химически привитого к поверхности кремнезема ионами Cd^{2+} и Pb^{2+} , аналогичен таковому при взаимодействии компонентов в растворах.

Исследование методом ЭПР строения комплексов ионов Cu^{2+} с закрепленным на кремнеземе ПАР свидетельствует о том, что при малых степенях заполнения поверхности металлом преобладают октаэдрические кислородные комплексы $\text{Cu}[\text{O}_4\text{O}_2]$, при увеличении содержания адсорбированной меди преобладают комплексы с координационным узлом $[\text{N}_2\text{O}_2]$.

Синтезированный химически модифицированный кремнезем характеризуется достаточно хорошей способностью адсорбировать ионы металлов за счет выраженных комплексообразующих свойств поверхностных групп. Это делает получен-

**Рис. 2.** СДО ПАР (1), силикагеля с химически привитым ПАР (2) и поверхностных комплексов ПАР с ионами Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} (3–7 соответственно).

ный адсорбент перспективными для использования в процессах твердофазного концентрирования тяжелых металлов при анализе различных природных объектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Басова Е.М., Большова Т.А., Шнигун О.А., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 7. С. 1094.
2. Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46. № 4. С. 645.
3. Sato K., Monden M., Goto T. // Bunseki kagaku. 1999. V. 48. № 2. P. 261.
4. Tange H., Yasuda M., Goto T. // Bunseki kagaku. 2000. V. 49. № 4. P. 239.
5. Иванов В.М., Еришова Н.И., Фигуровская В.Н. // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1052.
6. Lieser K., Breitwieser E., Burda P. // Mikrochim. Acta (Wien). 1978. № 1. P. 363.
7. Forster M., Lieser K., Fresenius Z. // Anal. Chem. 1981. V. 309. № 5. P. 355.
8. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O.Yu. // J. Therm. Anal. Calorim. 2000. V. 62. № 2. P. 545.
9. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. // Органические реактивы в неорганическом анализе. Киев: Наук. думка, 1994. С. 54.
10. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.: Мир, 1971. С. 343.
11. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия. М.: Наука, 1973. С. 93.
12. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. С. 147.
13. Живописцев В.П., Селезнева Е.А. Аналитическая химия цинка. М.: Наука, 1975. С. 86.
14. Шарло Г. Количественный анализ неорганических соединений. М.: Химия, 1969. С. 98.
15. Пешикова В.М., Савостина В.М. Аналитическая химия никеля. М.: Наука, 1966. С. 100.
16. Липатова Т.Э., Низельский Ю.Н. Успехи химии полиуретанов, Киев: Наук. думка, 1972. С. 218.
17. Шкляев А.А., Низельский Ю.Н. Каталитические свойства б-дикетонатов металлов. Киев: Наук. думка, 1983. С. 78.
18. Kivelson D., Neiman R.J. // Chem. Phys. 1961. V. 35. № 1. P. 149.
19. Альтишлер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. М.: Наука, 1972. С. 125.
20. Шкляев А.А., Ануфриенко В.Ф., Огородников В.Д. // Журн. структур. химии. 1973. Т. 14. № 6. С. 994.
21. Маров И.Н., Костромина Н.А. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений. М.: Наука, 1979. С. 98.
22. Тихомирова Н.Н., Замараев К.И. // Журн. структур. химии. 1963. Т. 4. № 2. С. 224.
23. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Conceicao M., Montenegro B.S.M. Sensors and Actuators. B: Chemical. 2004. V. 103. P. 169.