

На правах рукописи

Буйко Ольга Васильевна

**КРЕМНЕЗЕМЫ, МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫМИ
ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ, И ФИТОСОРБЕНТЫ ДЛЯ
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2012

Работа выполнена на кафедре аналитической и органической химии ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет» и в лаборатории прикладной химии ФГБНУ «Научно-исследовательский инженерный центр «Кристалл»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Официальные оппоненты: Мокроусов Геннадий Михайлович
доктор химических наук, профессор,
Национальный исследовательский Томский
государственный университет,
заведующий кафедрой аналитической химии

Тихомирова Татьяна Ивановна
доктор химических наук,
Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова
старший научный сотрудник кафедры
аналитической химии

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии
СО РАН (г. Красноярск)

Защита состоится 11 апреля 2012 г. в 14.30 час. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ФГБОУ ВПО НИ ТПУ по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан 7 марта 2012 г.

Ученый секретарь совета,
кандидат химических наук,
доцент

Гиндуллина Т. М.

Актуальность работы. Определение микроколичеств элементов физическими и физико-химическими методами не всегда возможно в силу ограниченности методов по чувствительности и селективности, а также из-за сложности анализируемых объектов. Перспективным является использование комбинированных методов анализа, включающих концентрирование микрокомпонентов, и их последующее спектроскопическое определение. Среди способов концентрирования наиболее эффективным является сорбционный, позволяющий проводить концентрирование микрокомпонентов из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента. Для группового определения содержания экологически важных ионов металлов в природных водах и благородных металлов в рудах наиболее широко используется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

В этой связи особое значение приобретает поиск и разработка способов получения новых доступных и недорогих сорбентов, обладающих способностью группового извлечения ионов металлов из растворов сложного состава. Доступность сорбентов определяется доступностью матриц, органических реагентов, используемых в качестве функциональных групп, и простотой синтеза. Данным требованиям удовлетворяют сорбенты на основе неорганических оксидов, в частности кремнеземов, и материалов растительного происхождения, модифицированных различными органическими реагентами, селективными к извлекаемым ионам металлов. Применение кремнеземов в качестве основы для синтеза сорбентов обусловлено их широкой распространенностью, доступностью и возможностью получения с различными геометрическими параметрами. Среди известных способов модифицирования кремнеземов наибольшей простотой характеризуется нековалентное модифицирование, позволяющее быстро и с достаточной прочностью закрепить на поверхности органический реагент, существенно не изменяя его свойств. Материалы растительного происхождения также широко распространены, а простота их химического модифицирования растворами фосфорной кислоты и мочевины позволяет получать фитосорбенты с различной степенью фосфорилирования, т.е. с различным соотношением фосфорнокислых и первичных аминогрупп.

Цель работы. Разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов в природных водах и благородных металлов в рудах с использованием кремнеземов, модифицированных производными хромотроповой кислоты, и фитосорбентов.

Достижение поставленной цели предусматривало решение следующих задач:

- Исследование закономерностей закрепления полимерных полиаминов и производных хромотроповой кислоты на поверхности кремнезема для оптимизации методик синтеза сорбентов на его основе.

- Определение оптимальных условий сорбционного концентрирования алюминия(III), висмута(III), кобальта(II), меди(II), железа(III), кадмия(II), цинка(II), свинца(II), стронция(II), марганца(II), никеля(II), хрома(III) кремнеземами, нековалентно модифицированными производными

хромотроповой кислоты (арсеназо I, хромовым темно-синим (ХТС), SPADNS, арсеназо III, сульфоназо III, нитросульфоназо III).

- Определение возможности использования фитосорбентов с различной степенью фосфорилирования для разделения и группового концентрирования цветных и благородных металлов.

Разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов с использованием кремнеземов, нековалентно модифицированных производными хромотроповой кислоты, и фитосорбентов.

Научная новизна. Разработан способ получения сорбентов для группового извлечения ионов металлов методом последовательного модифицирования поверхности кремнезема полимерными полиаминами (ПА) (полигексаметиленгуанидин хлоридом, полигексаметиленгуанидин фосфатом, поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлоридом) и хромотроповой кислотой и ее производными (арсеназо I, хромовый темно-синий, SPADNS, арсеназо III, сульфоназо III, нитросульфоназо III).

На основании исследований сорбции полимерных полиаминов, влияния их природы и концентрации на степень извлечения органических реагентов показано, что эффективность закрепления полиаминов на поверхности кремнезема возрастает с увеличением их молекулярной массы, а органических реагентов – с увеличением в их составе количества сульфогрупп.

Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Al(III), Bi(III), Co(II), Cu(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Sr(II), Mn(II), Ni(II), Cr(III) фитосорбентами ФС-728 и ФС-745 и кремнеземами, нековалентно модифицированными хромотроповой кислотой и ее производными и условия концентрирования Pd(II), Ag(I), Au(III), Pt(II,IV) и их отделения от цветных и других металлов с использованием фитосорбента ФС-744.

На основании исследования сорбционных процессов и спектроскопических характеристик предложены механизмы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов и составы поверхностных комплексов металлов.

Разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и благородных металлов.

Практическая значимость. Предложены новые сорбенты на основе кремнеземов с функциональными группами хромотроповой кислоты для группового концентрирования и определения металлов.

Определены условия устойчивости сорбентов на основе последовательно модифицированных кремнеземов в растворах различного состава.

Сформулированы практические рекомендации по использованию сорбентов на основе кремнеземов, нековалентно модифицированных производными хромотроповой кислоты, и фитосорбентов с различной степенью фосфорилирования для разделения и группового концентрирования ионов металлов.

Разработаны методики группового сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения цветных металлов в природных и техногенных водах с использованием фитосорбентов и кремнеземов,

нековалентно модифицированных производными хромотроповой кислоты с пределами обнаружения на уровне 10^{-3} – 10^{-4} мг/л, золота и палладия в хлоридных растворах, полученных после разложения материалов с пределами обнаружения 10^{-3} - 10^{-4} г/т.

Апробация работы. Разработанные сорбционно-атомно-эмиссионные методики использованы при определении кобальта, меди, никеля, свинца, хрома, кадмия – в поверхностных природных водах, палладия и золота – в геологических материалах.

Основные результаты диссертационной работы доложены на Международной научно-практической конференции «Чистая вода - 2009», (Кемерово, 2009); XI Всероссийской научно-практической конференции «Химия и химическая технология в XXI в.» (Томск, 2010); Всероссийской молодежной конференции «Успехи химической физики» (Черноголовка, 2011); I Международной Российско-Казахстанской конференции по химии и химической технологии (Томск, 2011); III Межрегиональной конференции с международным участием «Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая» (Кызыл, 2011); Международной молодежной конференции «Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах» (Казань, 2011); IV Молодежной научно-технической конференции «Наукоемкие химические технологии – 2011» (Москва, 2011).

Публикации. По результатам диссертационной работы опубликованы 2 статьи и тезисы 9 докладов на конференциях, в том числе 2 публикации в журналах рекомендованных ВАК РФ.

На защиту выносятся:

Данные о влиянии природы и концентрации полимерного полиамина, природы производных хромотроповой кислоты на устойчивость сорбентов в растворах различного состава.

Результаты исследования и выявленные закономерности сорбционного концентрирования цветных и благородных металлов сорбентами на основе кремнеземов, модифицированных полиаминами и производными хромотроповой кислоты, и фитосорбентами.

Условия разделения и группового концентрирования цветных, тяжелых и благородных металлов модифицированными кремнеземами и фитосорбентами.

Рекомендации по применению модифицированных кремнеземов и фитосорбентов с различной степенью фосфорилирования для выделения и концентрирования цветных и благородных металлов.

Методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения кобальта(II), марганца(II), никеля(II), свинца(II), хрома(III) с использованием фитосорбентов ФС-728 и ФС-745, палладия(II) и золота(III) с использованием фитосорбента ФС-744, никеля(II), свинца(II), меди(II), кадмия(II) с использованием кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином, арсеназо I и хромовым темно-синим.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, 4 глав экспериментальной части, выводов и списка литературы,

включающего 166 литературных источников. Работа изложена на 154 страницах машинописного текста, содержит 56 рисунков, 23 таблицы.

Обзор литературы. В литературном обзоре рассмотрены методы сорбционного концентрирования различных элементов с использованием сорбентов на основе материалов природного происхождения и на основе неорганических материалов, а также методики сорбционно-спектроскопического определения металлов.

Экспериментальная часть. Исходный раствор Pt(IV) с концентрацией 1 мг/мл готовили растворением точной навески коммерческого препарата $\text{H}_2[\text{PtCl}_6] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ТУ 6-09-2026-74) квалификации «х.ч.» в 2М HCl. Раствор Pt(II) получали восстановлением исходного раствора Pt(IV) щавелевокислым калием ($\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$). Исходный раствор Au(III) (5 мг/мл) в 2М HCl готовили растворением точной навески металлического золота марки ЗЛА-1 (99,99%) в смеси конц. $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ (3:1) при нагревании, с последующим переводением в хлоридную форму. Исходный раствор Ag(I) (500 мкг/мл) в 6М HCl готовили из точной навески металлического серебра марки Ср 999.

Исходный раствор Bi(III) (1 мг/мл) готовили растворением точной навески металлического висмута марки Ви-0 в азотной кислоте.

Исходные растворы Al(III), Ca(II), Cd(II), Co(II), Cr(III), Cu(II), Mg(II), Mn(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Sr(II), Zn(II) готовили, растворением точных навесок соответствующих солей в 0,1 М растворах хлороводородной или азотной кислот. Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных растворами азотной или хлороводородной кислоты соответствующих концентраций.

Растворы полигексаметиленгуанидин хлорида (ПГМГ Х), полигексаметиленгуанидин фосфата (ПГМГ Ф), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлорида (ПДДГ) и растворы органических реагентов: 1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты – хромотроповой кислоты (ХК); 3-[(2-арсонофенил)азо]-4,5-дигидрокси-2,7-нафталиндисульфокислоты (арсеназо I); 2,7-бис-[(2-арсонофенил)азо]-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоты (арсеназо II); 2-[(5-хлор-2-оксифенил)азо]-1,8-диокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты – хромового темно-синего (ХТС); 2-(4-сульфофенилазо)-1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислоты (SPADNS); 2,7-бис-[(2-сульфофенил)азо]-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоты (сульфоназо III); 2,7-бис-[4-нитро-(2-сульфофенил)азо]-1,8-дигидрокси-3,6-нафталиндисульфокислоты (нитросульфоназо III) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов в деионизованной воде.

В работе использовали концентрированные кислоты («ос.ч.»): хлороводородную, азотную. Растворы кислот с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированных деионизованной водой. Для создания необходимых значений pH использовали водные растворы гидроксида натрия, «х.ч.», аммиачный (NH_4Cl , «х.ч.»), гидрокарбонатный (NaHCO_3 , «х.ч.») и боратный ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, «х.ч.») буферные растворы.

В качестве сорбентов использовали:

- сорбенты, полученные последовательным модифицированием кремнезема (Силохром С-120) полиаминами (ПГМГ Х, ПГМГ Ф, ПДДГ) и хромотроповой кислотой (SiO_2 -ПГМГ-ХК), арсеназо I (SiO_2 -ПГМГ-АI), хромовым темно-синим (SiO_2 -ПГМГ-ХТС), SPADNS (SiO_2 -ПГМГ-SPADNS), сульфоназо III (SiO_2 -ПГМГ-СIII), арсеназо III (SiO_2 -ПГМГ-АIII), нитросульфоназо III (SiO_2 -ПГМГ-НСIII).

- фитосорбенты, полученные на основе древесных опилок (ФС-728) и рисовой шелухи (ФС-744, ФС-745), содержащие на поверхности фосфорнокислые и аминокгруппы.

Закономерности сорбции полиаминов на силикагелях исследовали по их распределению между водной фазой и поверхностью кремнезема. Содержание ПА в водной фазе до и после сорбции контролировали титриметрически в присутствии бромфенолового синего. Состав полиаминов определяли методом капиллярного электрофореза. Электрофореграммы регистрировали с использованием прибора «Капель-105» (Люмэкс, Россия).

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Lambda 35» (Perkin Elmer, США). Спектры диффузного отражения сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар». Спектры приведены в координатах $F(R) = (1-R)^2/2R$ (функция Гуревича-Кубелки-Мунка) – длина волны, нм, где R – коэффициент диффузного отражения.

Контроль за распределением металлов осуществляли по анализу водной фазы методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой на спектрометре «iCAP 6500» (Thermo scientific, США).

Закономерности модифицирования поверхности кремнезема полиаминами

Непосредственное закрепление на поверхности кремнеземов сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов затруднительно из-за взаимного отталкивания сульфогрупп реагентов и депротонированных поверхностных гидроксильных групп. Для закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности кремнезема создавали промежуточный слой полимерных полиаминов (ПА), имеющих эффективный положительный заряд. Закрепление ПА на поверхности кремнезема осуществляется за счет образования многоцентровых водородных связей между аминокгруппами ПА и гидроксильными группами поверхности.

Полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ Х), полигексаметилегуанидин фосфат (ПГМГ Ф) и поли-(4,9-диоксододекан-1,12-гуанидин)хлорид (ПДДГ) – полиэлектролиты, являются сильными органическими основаниями ($pK_a \sim 13$), протонированными в широком диапазоне pH растворов.

Для определения влияния природы и концентрации ПА на эффективность их закрепления на поверхности кремнезема исследовали сорбцию арсеназо I на модифицированном ПА кремнеземе.

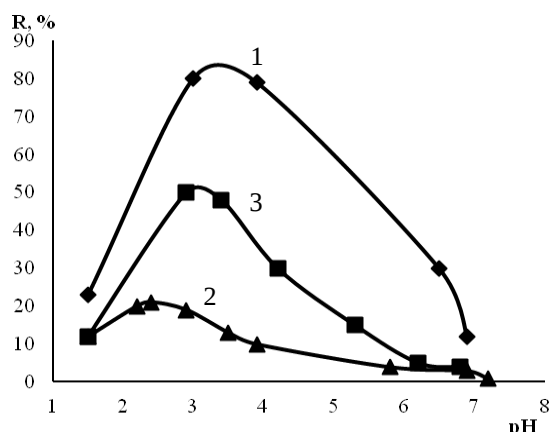


Рис. 1. Зависимости степени извлечения арсеназо I кремнеземами, модифицированными ПА, от pH

$C_{\text{реагента}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$

ПГМГ Х (1); ПГМГ Ф (2); ПДДГ (3); $C_{\text{ПА}} = 0,1 \text{ г/л}$; $m_c = 0,1 \text{ г}$, $t = 10 \text{ мин}$

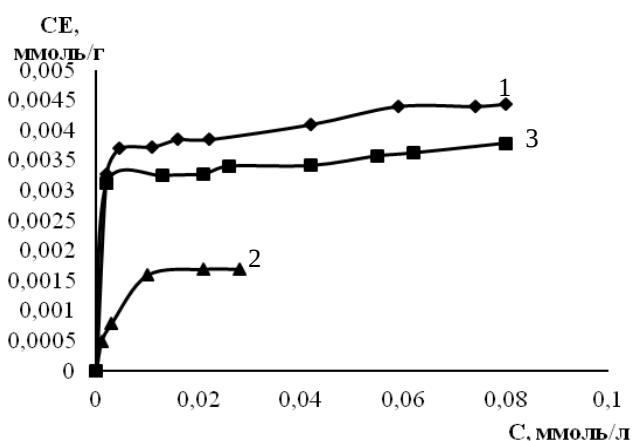


Рис. 2. Изотермы сорбции арсеназо I на поверхности кремнезема, модифицированных ПА
pH 3

Максимальная степень извлечения арсеназо I кремнеземами, модифицированными ПА с концентрацией 0,1 г/л: ПГМГ Х (83 %) при pH 3-4; ПГМГ Ф (20 %) и ПДДГ (50 %) – pH 2-3 (рис. 1). При использовании растворов ПА с концентрацией 0,1 г/л, сорбционные емкости по реагенту различаются (рис. 2). С увеличением концентрации ПА до 1 г/л степень извлечения реагента возрастает и расширяется диапазон pH его количественного извлечения (рис. 3), а сорбционные емкости аминированных кремнезема по арсеназо 1 становятся одинаковыми (рис. 4). Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с различным количеством олигомеров в растворах ПА, которые прочно закрепляются на поверхности кремнезема.

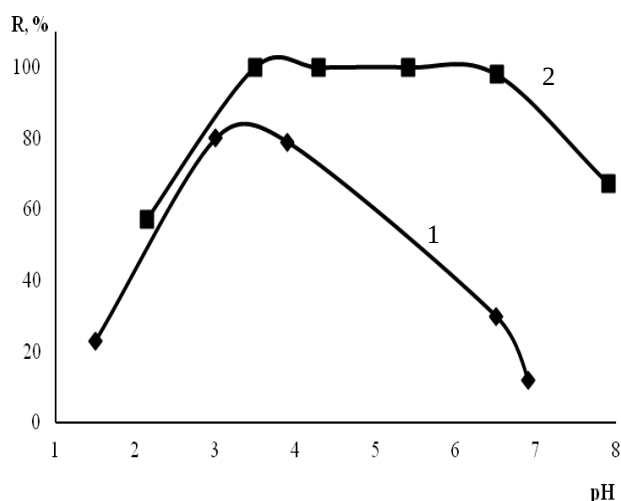


Рис. 3. Зависимости степени извлечения арсеназо I кремнеземом, модифицированным ПГМГ Х, от pH и концентрации ПА на поверхности

$C_{\text{ПГМГ Х}}: (1) - 0,1 \text{ г/л}, (2) - 1 \text{ г/л}; C_{\text{реагента}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; m_c = 0,1 \text{ г}; t = 10 \text{ мин}$

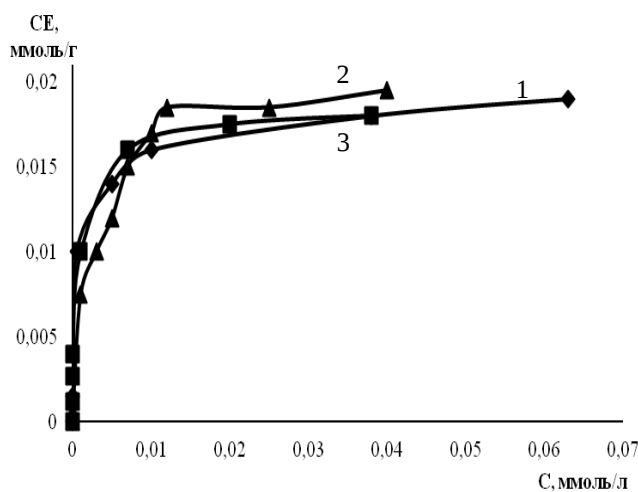


Рис. 4. Изотермы сорбции арсеназо I на поверхности кремнезема, модифицированных полиаминами ПГМГ Х (1); ПГМГ Ф (2); ПДДГ (3); $C_{\text{ПА}} = 1 \text{ г/л}$; $m_c = 0,1 \text{ г}$; $t = 10 \text{ мин}$; pH 3

Для определения природы прочно удерживающихся на поверхности кремнезема молекул ПА проводили определение олигомерного состава ПА до и после сорбции методом капиллярного электрофореза. Для этого проводили сорбцию ПА в динамическом режиме пропусканием их растворов через слой кремнезема, а выходящие фракции анализировали методом капиллярного электрофореза. Как видно из электрофореграмм растворов ПГМГ X, приведенных на рис. 5, в первой фракции выходящего раствора ПГМГ X наблюдается пик соответствующий мономерам (рис. 5б), в последующих фракциях (рис 5в,г) появляются пики соответствующие олигомерам с низкой и средней молекулярной массой, а на поверхности кремнезема остаются олигомеры ПГМГ X с высокой молекулярной массой, характеризующиеся максимальным временем удерживания и не элюирующиеся с поверхности кремнезема разбавленными растворами кислот (до 2М по HCl) и высокосолевыми растворами (до 100 г/л по NaCl).

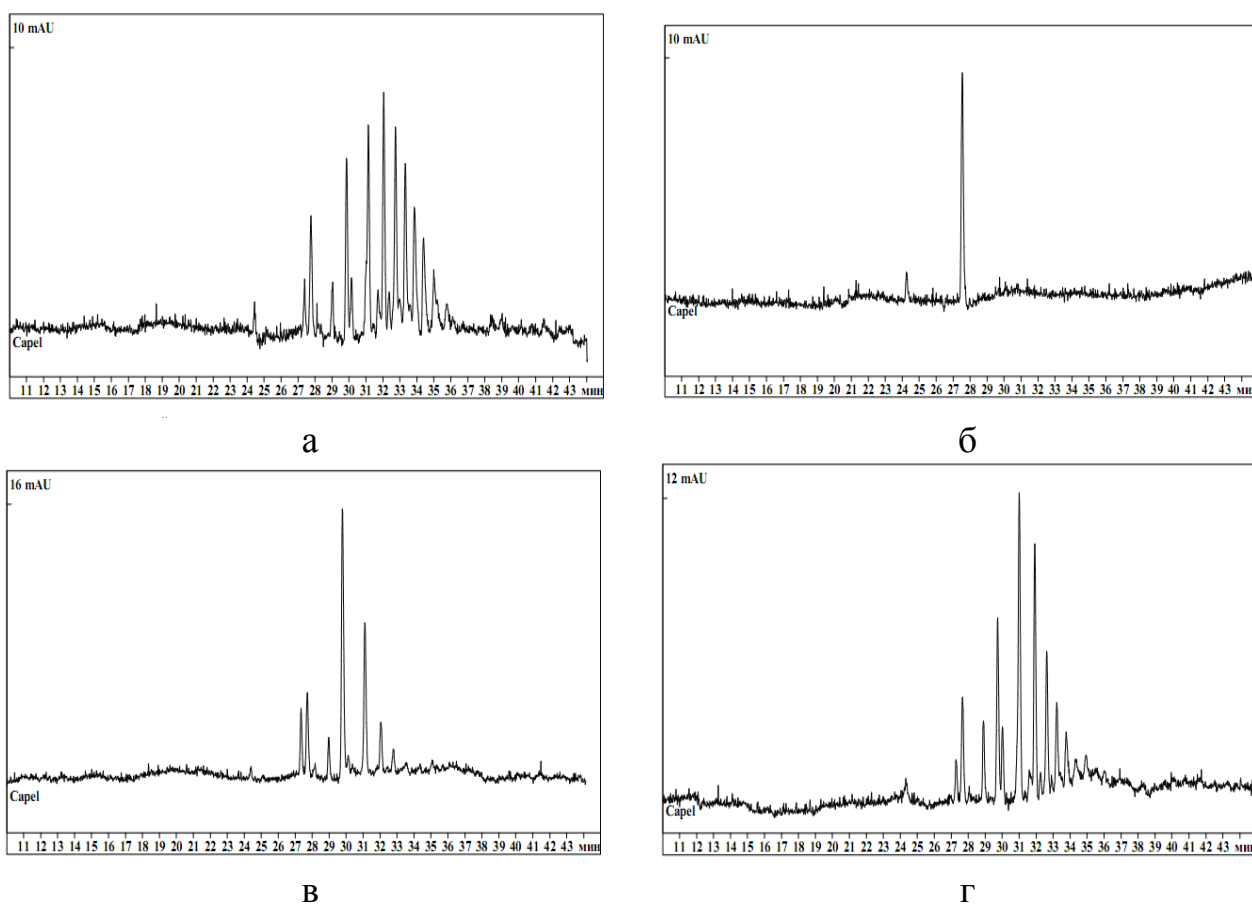


Рис. 5 – Электрофореграммы водных растворов ПГМГ X до сорбции (а), после сорбции: после пропускания 0,5 мл раствора – (б); после пропускания 5 мл раствора – (в); после пропускания 10 мл раствора – (г)

$C_{\text{ПГМГ X}}=1$ г/л; $m_c=0,2$ г; параметры электрофоретического определения: ввод пробы – 30 мБар*10с, 25 мМ фосфатный буфер+200 мМ сульфата калия, $U=+12$ кВ, $d_{\text{капил}}=50$ мкм

Модифицирование аминированной поверхности кремнезёмов хромотроповой кислотой и ее производными

Максимальная степень извлечения производных хромотроповой кислоты кремнезёмом, модифицированным ПГМГ, достигается в диапазоне рН 3-8 (рис. 6). При $\text{pH} < 2$ и $\text{pH} > 9$ происходит снижение степени извлечения реагентов.

Сорбционная емкость по органическим реагентам зависит от размеров молекулы и количества в ней сульфогрупп (рис. 7). Сорбционная емкость по хромотроповой кислоте, составляет 30 мкмоль/г. Введение в ее состав бензольного кольца с арсено-, сульфо- или гидроксогруппами (арсеназо I, SPADNS, хромовый темно-синий) снижает сорбционную емкость сорбента до ~20 мкмоль/г, а введение двух бензольных колец с различными заместителями (арсеназо III, сульфоназо III, нитросульфоназо III) снижает сорбционную емкость сорбента практически в три раза (~10 мкмоль/г) по сравнению с хромотроповой кислотой.

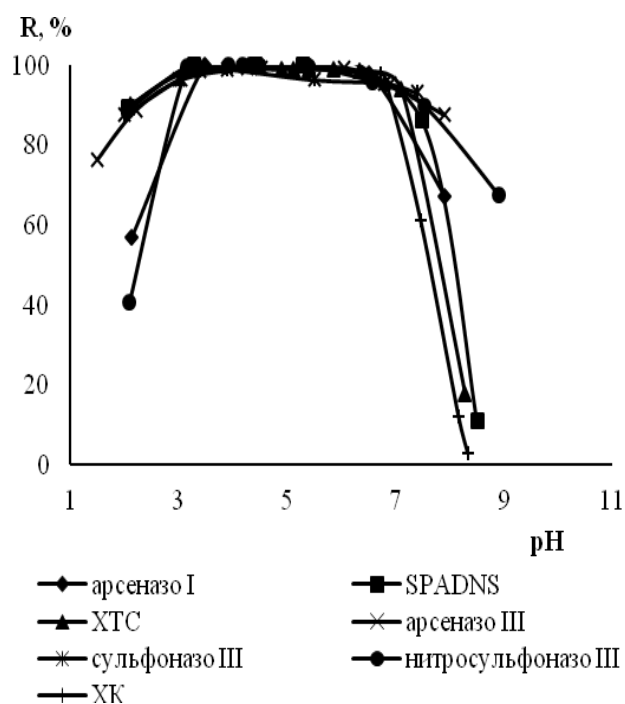


Рис. 6. Влияние pH растворов на степень извлечения хромотроповой кислоты и ее производных аминированной поверхностью кремнезёмов
 $C_{\text{ПА}} = 1 \text{ г/л}$; $C_{\text{реагента}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}$; $m_c = 0,1 \text{ г}$,
 $t = 10 \text{ мин}$

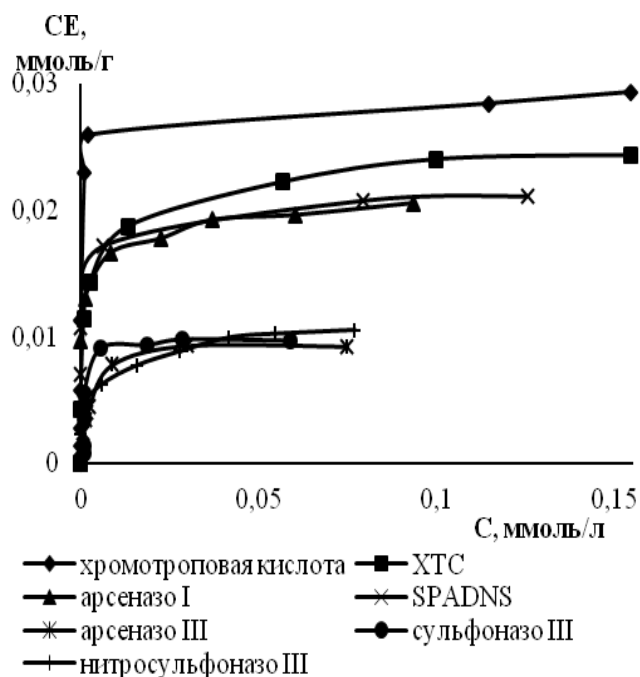
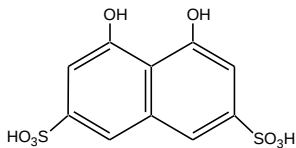
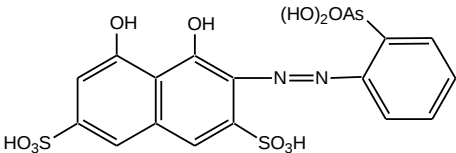
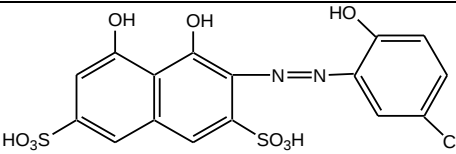
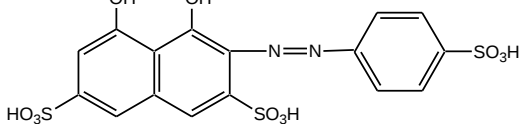
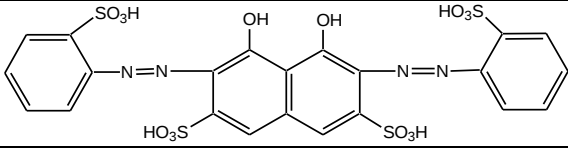
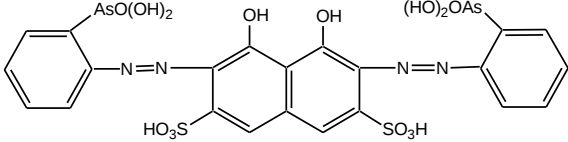
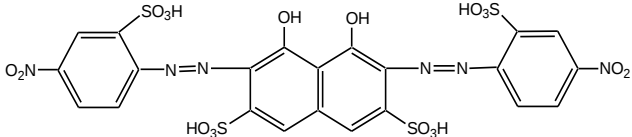


Рис. 7. Изотермы сорбции хромотроповой кислоты и ее производных на поверхности кремнезёмов, модифицированных полиаминами
 $C_{\text{ПА}} = 1 \text{ г/л}$; $m_c = 0,1 \text{ г}$; $t = 10 \text{ мин}$; $\text{pH} 4$

В табл. 1 приведены сорбционные емкости по реагентам, определенные из горизонтальных участков изотерм сорбции. С увеличением площади молекулы сорбционная емкость по реагентам кремнезёмом, модифицированным ПГМГ, пропорционально уменьшается.

Таблица 1.

Характеристики модифицированных кремнезёмов

Название сорбента	Органические реагенты	Площадь молекулы, нм ²	СЕ, мкмоль/г
SiO ₂ -ПГМГ-ХК		2,3	30,3
SiO ₂ -ПГМГ-AI		3,5	19,5
SiO ₂ -ПГМГ-ХТС		3,4	24,0
SiO ₂ -ПГМГ-SPADNS		3,6	20,8
SiO ₂ -ПГМГ-СIII		4,6	9,7
SiO ₂ -ПГМГ-AIII		4,6	9,3
SiO ₂ -ПГМГ-НСIII		5,1	10,2

ПГМГ, закрепленный на поверхности кремнезема, имеет протонированные аминогруппы, за счет электростатического взаимодействия с которыми сульфогрупп реагента осуществляется его закрепление на аминированной поверхности кремнезема. Поэтому, при увеличении числа отрицательно заряженных групп в составе реагента (сульфо-, арсеногрупп) эффективность его закрепления должна увеличиваться.

Для исследования устойчивости сорбентов в растворах различного состава сорбенты обрабатывали растворами HCl и NaCl различных концентраций. Как видно из табл. 2 с увеличением числа сульфогрупп в составе реагента степень его десорбции снижается.

Таблица 2.

Степень десорбции производных хромотроповой кислоты с аминированной поверхности кремнезема в слабо кислых и высоко солевых растворах ($m_c=0,1$ г; $C_{\text{реагента}}=10^{-3}$ М; $V_{\text{реагента}}=10$ мл; pH 3,5-5,0; $V_{\text{элюента}}=10$ мл; $t_{\text{после синтеза}}=20$ суток)

Элюент	$R_{\text{desorb, \%}}$ ХК	$R_{\text{desorb, \%}}$ арсеназо I	$R_{\text{desorb, \%}}$ ХТС	$R_{\text{desorb, \%}}$ сульфоназо III	$R_{\text{desorb, \%}}$ арсеназо III
Деионизованная вода	0	0	0	0	0
0,01 М HCl	1	0	0	0	0
0,1 М HCl	28	0	0	0	0
0,5 М HCl	76	10	3	1	1
1 М HCl	90	18	8	6	2
2 М HCl	96	23	20	10	5
1 г/л NaCl	8	0	0	0	0
5 г/л NaCl	19	0	0	0	0
10 г/л NaCl	29	1	2	1	0
50 г/л NaCl	56	6	8	5	0
100 г/л NaCl	64	9	9	6	1

Сорбционное концентрирование цветных и тяжелых металлов кремнеземами, модифицированными производными хромотроповой кислоты

При групповом извлечении Al(III), Bi(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Mg(II), Sr(II) из водных растворов кремнеземами, модифицированными производными хромотроповой кислоты, время установления сорбционного равновесия не зависит от природы металла и органического реагента и не превышает 15 мин.

Оптимальные значения pH растворов, из которых достигается максимальная (95-99%) степень извлечения ионов металлов в статическом режиме кремнеземом, модифицированным производными хромотроповой кислоты, приведены в таблице 3.

Сопоставление сорбционной емкости по Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Al(III) (рис. 8) и поверхностной концентрации арсеназо I позволяют сделать об образовании на поверхности сорбента комплексов стехиометрии 1:1.

Сорбционная емкость кремнезема, модифицированного хромовым темно-синим, по ионам Cu(II) и Fe(III) (рис. 9) практически в два раза меньше, чем поверхностная концентрация реагента, что соответствует поверхностным комплексам стехиометрии Me:R=1:2. Комплексы ионов металлов аналогичного состава с данными реагентами образуются в водных растворах.

Таблица 3.

Диапазон pH максимального извлечения ионов металлов кремнеземом, последовательно модифицированным ПГМГ и производными хромотроповой кислоты ($C_{Me}=0,5$ мкг/мл; $V=10$ мл; $m_c=0,1$ г; $t=10$ мин)

Элемент	SiO ₂ - ПГМГ- арсеназо I	SiO ₂ - ПГМГ- SPADNS	SiO ₂ - ПГМГ- ХТС	SiO ₂ - ПГМГ- арсеназо III	SiO ₂ - ПГМГ- сульфо- назо III	SiO ₂ -ПГМГ- нитросульфо- назо III
	pH					
Al(III)	4,0-7,0	5,0-6,0	4,0-7,0	4,0-6,0	4,0-6,0	5,0-7,0
Bi(III)	4,0-6,0	-	-	<2	4,0-6,0	-
Fe(III)	3,0-6,0	4,0-7,0	3,0-5,0	3,0-5,0	4,0-6,0	4,0-6,0
Cd(II)	6,0-7,0	-	6,0-8,0	-	-	-
Cu(II)	5,0-7,0	5,0-7,0	4,0-7,0	4,0-7,0	5,0-7,0	5,0-7,0
Ni(II)	6,0-7,0	6,0-7,0	-	6,0-7,0	-	-
Pb(II)	6,0-7,0	-	7,0-8,0	4,0-7,0	7,0-8,0	-
Ca(II)	-	-	-	5,0-8,0*	-	-
Mg(II)	-	-	-	3,0-7,0*	-	-

* сорбент, хранившийся не дольше суток после синтеза

«-» степень извлечения меньше 90 %

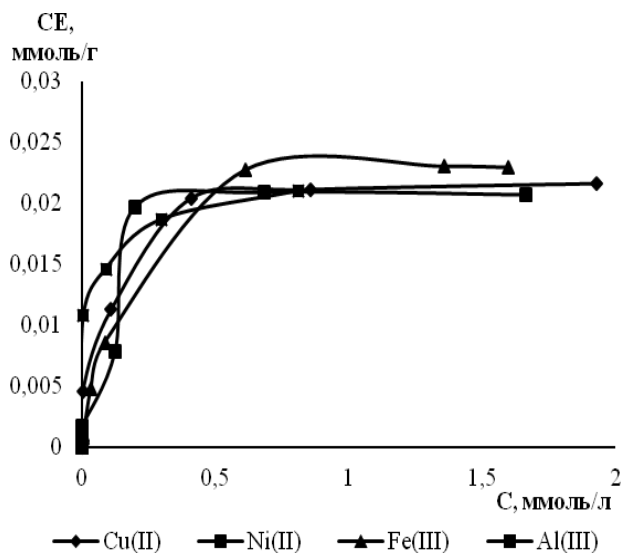


Рис. 8. Изотермы сорбции Al(III), Cu(II), Ni(II) и Fe(III) кремнеземом, модифицированным арсеназо I $m_c=0,1$ г; $t=10$ мин; Al(III), Cu(II), Ni(II) – pH 5-6; Fe(III) – pH 3

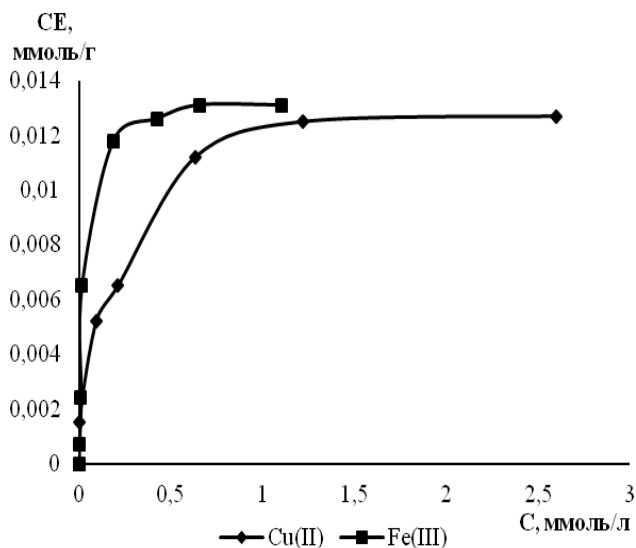


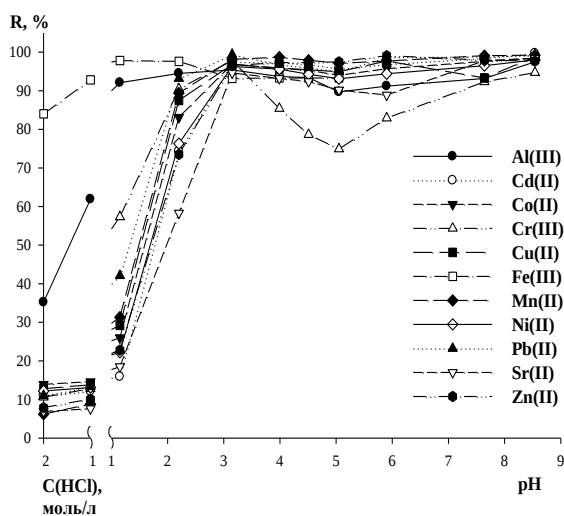
Рис. 9. Изотермы сорбции Cu(II) и Fe(III) кремнеземом, модифицированным хромовым темно-синим $m_c=0,1$ г; $t=10$ мин; Cu(II) – pH 5,5-6,0; Fe(III) – pH 3

Сорбционное концентрирование цветных, тяжелых и благородных металлов фитосорбентами ФС-728, ФС-744 и ФС-745

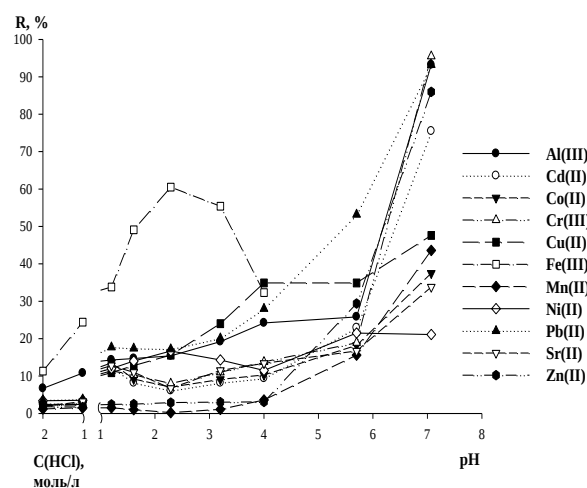
В результате обработки растительных материалов растворами, содержащими мочевины, диметилформамид и ортофосфорную кислоту на их поверхности образуются фосфорнокислые группы и первичные аминогруппы. Изменением соотношения концентраций мочевины и фосфорной кислоты, достигаются различные степени фосфорилирования, т.е. различное соотношение фосфорнокислых и аминогрупп сорбента.

Сорбенты с высокой степенью фосфорилирования (ФС-745, ФС-728) преимущественно содержат фосфорнокислые группы, а сорбенты с низкой степенью фосфорилирования (ФС-744) наряду с фосфорнокислыми группами содержат первичные аминогруппы.

Максимальная (96-99%) степень извлечения ионов Al(III) , Cd(II) , Co(II) , Cr(III) , Cu(II) , Mn(II) , Ni(II) , Fe(III) , Pb(II) , Sr(II) , Zn(II) достигается фитосорбентами ФС-728 и ФС-745 из растворов с pH 3-9 (рис. 10а), что позволяет использовать их для группового концентрирования цветных и тяжелых металлов.



а



б

Рис. 10. Зависимости степени извлечения ионов цветных и тяжелых металлов сорбентам ФС-728 (а) и ФС-744 (б) от концентрации хлороводородной кислоты и pH $C_{\text{Me}} = 10$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m_c = 0,1$ г, $t = 10$ мин

Время установления сорбционного равновесия при извлечении ионов металлов фитосорбентами не превышает 10 минут.

Степень извлечения ионов металлов ФС-744 в диапазоне 2 М HCl – pH 4 не превышает 20% (рис. 10б). Увеличение степени извлечения ионов металлов из растворов с $\text{pH} > 6$ связано с сорбцией их малорастворимых гидролизированных форм.

Исследованы сорбционные свойства фитосорбента ФС-744 по отношению к ионам Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(II,IV). Максимальная степень извлечения (99%) Pd(II) и Au(III) наблюдается для ФС-744 (рис. 11) в диапазоне 2М HCl- pH 1. В этих условиях не наблюдается заметного извлечения ряда цветных металлов, что позволяет отделять от них золото и палладий. В оптимальных условиях коэффициент распределения составляет $1 \cdot 10^4$ см³/г для Au(III) и $5 \cdot 10^3$ см³/г для Pd(II).

Извлечение хлорокомплексов Pt(II), Pt(IV) и Ag(I) при комнатной температуре в диапазоне 1-4 М HCl незначительно. Повышение температуры с 20°C до 90 °C и увеличение времени контакта фаз до 20 мин приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) и а Pt(IV) из 1 М HCl с 15-30% до 98 %.

Различия в степени извлечения позволяют проводить отделение Au(III), Pd(II) и Pt(II,IV) от Ag(I) и сопутствующих металлов при повышенной температуре, так и отделение Au(III) и Pd(II) от Pt(II), Pt(IV) и Ag(I) и других металлов при комнатной температуре.

Сорбционные емкости ФС-728 и ФС-745 по цветным и ФС-744 по благородным металлам приведены в табл. 4.

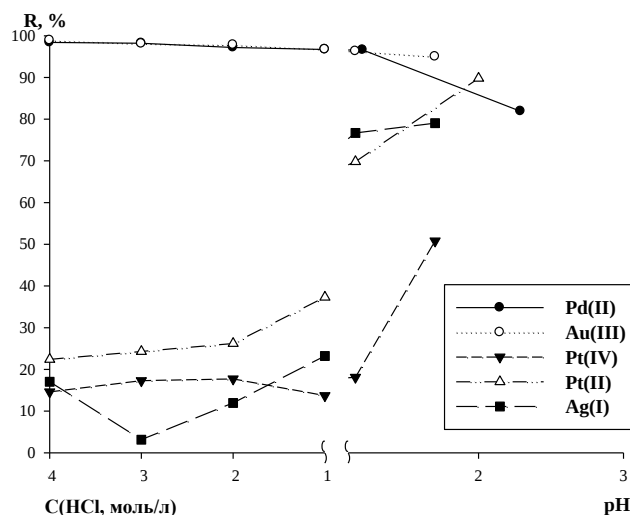


Рис. 11. Зависимости степени извлечения ионов благородных металлов из растворов сорбентом ФС-744 от концентрации хлороводородной кислоты и pH
C_{Me}= 10 мкг/мл, V=10 мл, m_c=0,1 г, t= 10 мин

Таблица 4.

Сорбционная емкость фитосорбентов по отношению к ионам цветных и благородных металлов.

Элемент	Сорбент	СЕ, ммоль/г
Co(II)	ФС-728	0,89
	ФС-745	1,06
Ni(II)	ФС-728	0,81
	ФС-745	1,07
Cr(III)	ФС-728	0,46
	ФС-745	0,56
Cu(II)	ФС-728	0,92
	ФС-745	1,29
Pd(II)	ФС-744	0,06
Au(III)	ФС-744	0,07

Исходя из заряда хлорокомплекса золота(III) (-1) и заряда протонированной аминогруппы (+1), можно сделать заключение о соотношении взаимодействующих компонентов 1:1 и поверхностной концентрации аминогрупп фитосорбента ФС-744 0,06-0,07 ммоль/г, что практически в 10 раз меньше концентрации фосфорнокислых групп, определенной по количеству сорбированных ионов цветных металлов (табл. 4).

Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов в природных водах

С использованием фитосорбентов ФС-728, ФС-745 и кремнеземов, модифицированных хромовым темно-синим и арсеназо I, разработаны методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения ряда металлов в природных речных водах, включающих концентрирование в динамическом режиме, десорбцию элементов разбавленными растворами неорганических кислот и определение металлов в элюате атомно-эмиссионным (ИСП) методом.

Разработанные методики опробованы при определении свинца(II), кадмия(II), меди(II) и никеля(II) в воде р. Кача с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-AI и SiO₂-ПГМГ-ХТС; кобальта(II), марганца(II), свинца(II), хрома(III) и никеля(II) в р. Кача и р. Чулым с использованием фитосорбентов ФС-728 и ФС-745. Результаты определения приведены в табл. 5-7.

Таблица 5.

Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов металлов в природной воде ($m_c=0,1$ г; $V_{\text{раствора}}=500$ мл; pH 7; $C_{\text{HNO}_3}=1$ М; $V_{\text{HNO}_3}=10$ мл; скорость пропускания раствора 1 мл/мин; $n=5$; $P=0,95$)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$, мкг/л	S_r	Найдено $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$, мкг/л	S_r
		SiO ₂ -ПГМГ-AI		SiO ₂ -ПГМГ-ХТС	
Pb(II)	0	—	-	—	-
	4,0	4,0±0,2	0,04	3,9±0,2	0,04
	8,0	7,9±0,4	0,04	7,9±0,3	0,03
Cd(II)	0	—	-	—	-
	4,0	4,1±0,2	0,04	4,0±0,1	0,02
	8,0	8,2±0,4	0,04	7,9±0,3	0,03
Cu(II)	0	—	-	—	-
	4,0	3,8±0,2	0,04	3,9±0,2	0,04
	8,0	7,9±0,3	0,03	7,8±0,3	0,03
Ni(II)	0	4,8±0,2	0,03	4,7±0,1	0,02
	4,0	8,6±0,2	0,02	8,7±0,2	0,02
	8,0	13,4±0,5	0,03	13,2±0,5	0,03

Таблица 6.

Результаты определения Cr(III), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) в реках Кача и Чулым с использованием ФС-728 ($m_c=0,1$ г; $V_{\text{раствора}}=100$ мл; pH 3,0; $C_{\text{HNO}_3}=2$ М; $V_{\text{HNO}_3}=5$ мл; скорость пропускания раствора 1 мл/мин; $n=5$, $P=0,95$)

Элемент	Введено мкг/л	Найдено $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$, мкг/л			
		р. Чулым	S_r	р. Кача	S_r
Co(II)	0	-	-	-	-
	10	9,8±0,4	0,03	9,9±0,4	0,03
	30	29±1	0,03	29±1	0,03
Cr(III)	0	2,7±0,1	0,03	-	-
	4,0	6,6±0,3	0,04	3,8±0,2	0,04
	8,0	11,0±0,4	0,03	7,9±0,3	0,03
Mn(II)	0	5,1±0,2	0,03	-	-
	4,0	8,9±0,3	0,03	4,0±0,2	0,04
	8,0	13,0±0,5	0,03	7,9±0,4	0,04
Ni(II)	0	5,0±0,2	0,03	5,1±0,2	0,03
	4,0	8,8±0,3	0,03	8,9±0,3	0,03
	8,0	12,8±0,4	0,03	12,9±0,3	0,02
Pb(II)	0	-	-	-	-
	10	10,2±0,4	0,03	10,1±0,3	0,03
	30	30±1	0,03	30±1	0,03

Таблица 7.

Результаты определения Cr(III), Mn(II), Ni(II), Co(II) и Pb(II) в реках Кача и Чулым с использованием ФС-745 ($m_c=0,1$ г; $V_{\text{раствора}}=100$ мл; pH 3,0; $C_{\text{HNO}_3}=2$ М; $V_{\text{HNO}_3}=5$ мл; скорость пропускания раствора 1 мл/мин; $n=5$, $P=0,95$)

Элемент	Введено мг/л	Найдено $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$, мкг/л			
		р. Чулым	S_r	р. Кача	S_r
Co(II)	0	-	-	-	-
	10	9,9±0,4	0,03	9,8±0,4	0,03
	30	29±1	0,03	29±1	0,03
Cr(III)	0	2,5±0,1	0,03	-	-
	4,0	6,4±0,2	0,03	4,0±0,1	0,02
	8,0	10,5±0,4	0,04	7,9±0,3	0,03
Mn(II)	0	4,9±0,2	0,03	-	-
	4,0	8,8±0,3	0,03	3,8±0,2	0,04
	8	12,8±0,5	0,03	7,9±0,3	0,03
Ni(II)	0	5,0±0,2	0,03	5,0±0,2	0,03
	4,0	8,9±0,3	0,03	8,8±0,3	0,03
	8,0	12,9±0,5	0,03	12,8±0,4	0,03
Pb(II)	0	-	-	-	-
	10	10,0±0,3	0,02	9,8±0,3	0,02
	30	30±1	0,03	29±1	0,03

Как видно из таблиц методики характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

Результаты, полученные при использовании фитосорбентов ФС-728 и ФС-745, а также при использовании кремнеземов, модифицированных ХТС и арсеназо I, идентичны, что позволяет рекомендовать данные сорбенты при определении ионов металлов в природных водах. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Фитосорбент ФС-744, обеспечивающий количественное извлечение палладия(II) и золота(III), использован при разработке методики их сорбционно-атомно-эмиссионного определения, включающей сорбционное концентрирование из 1 М HCl при комнатной температуре, десорбцию 5 мл 5%-ным раствором тиомочевины и атомно-эмиссионное определение золота и палладия в элюате.

Методика использована при определении золота и палладия в стандартном образце сульфидной медно-никелевой руды ВТ-1 (табл.8) характеризуется высокой правильностью и воспроизводимостью. При использовании 100 мл исходного раствора и 5 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования равен 20.

Использование растворов комплексообразующих реагентов, в частности раствора тиомочевины, для десорбции благородных металлов приводит к изменению интенсивности сигналов и, как следствие к необходимости построения градуировочных зависимостей на фоне используемого десорбирующего раствора. Исследовано влияние 5 %-ного раствора тиомочевины на характер градуировочной зависимости при определении палладия и золота в различных режимах измерения (аксиальный, радиальный обзор плазмы) и различных длинах волн (324,270; 340,458; 360,955; 363,470 нм для Pd и 208,209; 242,795; 267,595 нм для Au). Наименьшее влияние оказывает присутствие тиомочевины в диапазоне концентраций 0,1-50 мкг/мл при аксиальном режиме обзора для Pd и радиальном для Au.

На рис. 12-13 в качестве примера приведены градуировочные зависимости при определении палладия и золота в 5 %-ном растворе тиомочевины и 0,5 М растворе хлороводородной кислоты на длинах волны $\lambda=324,270$; $\lambda=363,470$ нм для Pd и 242,795; 267,595 нм для Au, при радиальном и аксиальном режимах обзора плазмы. Полученные зависимости показывают возможность определения благородных металлов в тиомочевинных растворах по градуировочным зависимостям, построенным на основе его хлоридных растворов.

Фитосорбент 744 обладает достаточно хорошими сорбционными характеристиками: высокими значениями сорбционной емкости, малым временем установления сорбционного равновесия, высокой селективностью по отношению к золоту и палладию и может использоваться для выделения и их последующего определения атомно-спектроскопическими методами.

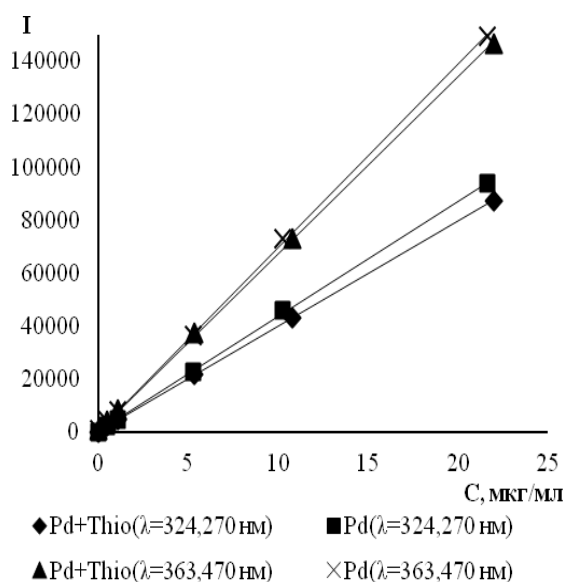


Рис.12. Градуировочные зависимости интенсивности сигнала от концентрации Pd при аксиальном режиме обзора плазмы в присутствии тиомочевины и без $\lambda=324,270; 363,470$ нм, $C_{\text{Thio}}=5\%$, $C_{\text{HCl}}=0,5$ М

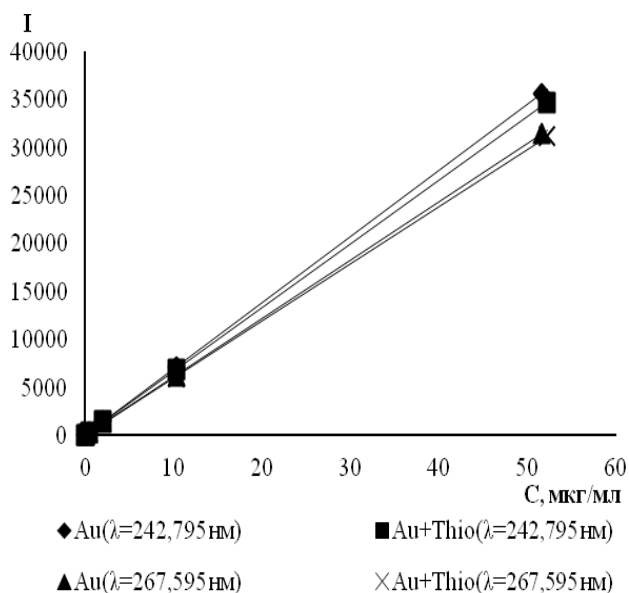


Рис.13. Градуировочные зависимости интенсивности сигнала от концентрации Au при радиальном режиме обзора плазмы в присутствии тиомочевины и без $\lambda=242,795; 267,595$ нм, $C_{\text{Thio}}=5\%$, $C_{\text{HCl}}=0,5$ М

Таблица 8.

Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения золота и палладия в стандартном образце медно-никелевой руды с использованием ФС-744 ($n=5$, $P=0,95$, $m_c=0,1$ г; $V_{\text{раствора}}=100$ мл; $C_{\text{HCl}}=1$ М; $C_{\text{Thio}}=5\%$, $V_{\text{Thio}}=5$ мл; скорость пропускания раствора 1 мл/мин)

Элемент	Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1 ГСО № 929-76		
	найдено, г/т $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$	S_r	аттестованное значение, г/т $\bar{x} \pm \frac{t_s S}{\sqrt{n}}$
Pd	6,3±0,2	0,03	6,40±0,45
Au	0,27±0,01	0,03	0,26±0,04

ВЫВОДЫ

1. Предложен способ получения сорбентов для группового концентрирования ионов металлов последовательной обработкой поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидин хлоридом и производными хромотроповой кислоты.
2. Установлено, что максимально эффективно на поверхности кремнезема закрепляются олигомеры полиаминов с максимальной молекулярной массой, а эффективное закрепление органического реагента на поверхности аминированного кремнезема определяется его строением и количеством отрицательно заряженных групп. Сорбенты с функциональными группами сульфоназо III, арсеназо III и нитросульфоназо III устойчивы в растворах до 1 М по HCl и в высоко солевых растворах - до 50 г/л по NaCl. Сорбенты с

группами арсеназо I, хромового темно-синего, SPADNS устойчивы в растворах до 0,5 М по HCl и до 10 г/л по NaCl, Сорбенты с группами хромотроповой кислоты устойчивы в растворах с $pH \geq 2$ и $C_{NaCl} \leq 1$ г/л.

3. Поверхностная концентрация органического реагента зависит от размеров молекулы и количества сульфогрупп, уменьшаясь с их увеличением. Поверхностная концентрация хромотроповой кислоты составляет ~ 30 мкмоль/г, арсеназо I, хромового темно-синего, SPADNS ~ 20 мкмоль/г, сульфоназо III, арсеназо III и нитросульфоназо III ~ 10 мкмоль/г.
4. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования алюминия(III), висмута(III), меди(II), никеля(II), железа(III), магния (II), стронция(II), свинца(II), цинка(II) кремнеземами, нековалентно модифицированными хромотроповой кислотой и ее производными. Установлено, что Fe(III), Bi(III), Al(III) извлекаются из растворов с pH 3-5, а двухзарядные катионы металлов из растворов с pH 5-7.
5. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования алюминия(III), кадмия(II), меди(II), кобальта(II), хрома(III), марганца(II), никеля(II), железа(III), стронция(II), свинца(II), цинка(II) фитосорбентами ФС-728 и ФС-745, а также золота(III), палладия(II), платины(II, IV), серебра(I) сорбентом ФС-744. Количественное извлечение (99%) Cd(II), Co(II), Cu(II), Ni(II), Mn(II) фитосорбентами достигается в диапазоне pH 4-9, Fe(III), Cr(III), Al(III) – pH 1-3. ФС-744 количественно (99 %) извлекает Pd(II), Au(III) при комнатной температуре, а Pt(II,IV) при 90°C в диапазоне 3 М HCl – pH 2, а Ag(I) – pH > 2.
6. Сорбированные ионы металлов количественно (99%) десорбируются с поверхности кремнезёмов с функциональными группами производных хромотроповой кислоты, и фитосорбентов 1-2 М растворами хлороводородной или азотной кислот, а благородные металлы - 5%-ным раствором тиомочевины.
7. Разработаны комбинированные методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения цветных и тяжелых металлов в природных водах с использованием сорбентов – кремнезёмов с функциональными группами производных хромотроповой кислоты и фитосорбентов, а также благородных металлов в рудах с использованием фитосорбента ФС-744.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Лосев В.Н., Буйко О.В., Величко Б.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбентов // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – № 1. – С. 73-78.
2. Лосев В.Н., Буйко О.В., Величко Б.А. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение золота и палладия с использованием фитосорбента // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – № 4. – С. 355-361.
3. Лосев В.Н., Буйко О.В., Буйко Е.В. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно эмиссионное определение цветных и тяжелых металлов с использованием фитосорбента ФС-745 // Чистая вода – 2009 :

международная научно-практическая конференция : сборник докладов. – Кемерово, 2009. – С. 193-195.

4. Буйко О.В. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение цветных и благородных металлов с использованием фитосорбентов // Химия и химическая технология в XXI веке : XI Всероссийская научно-практическая конференция студентов и аспирантов : сборник материалов. – Томск, 2010. – С. 297-299.
5. Лосев В.Н., Буйко О.В. Сорбционное концентрирование и сорбционно-атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой определение цветных и тяжелых металлов кремнеземом, нековалентно модифицированным арсеназо I // I Международная Российско-Казахстанская конференция по химии и химической технологии : сборник материалов. – Томск, 2011. – С. 492-495.
6. Буйко О.В., Лосев В.Н. Сорбенты на основе силикагелей, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидоном и производными хромотроповой кислоты, для концентрирования и определения цветных и редкоземельных металлов // Успехи химической физики: всероссийская молодежная конференция : сборник тезисов докладов. – Черногловка, 2011. – С. 184.
7. Лосев В.Н., Буйко О.В., Дидух С.Л., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. Применение кремнеземов, нековалентно модифицированных производными хромотроповой кислоты, для концентрирования цветных и тяжелых металлов в природных водах // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая : III Межрегиональная конференция с международным участием : сборник материалов. – Кызыл, 2011. – С. 171-173.
8. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Дидух С.Л., Метелица С.И., Буйко О.В. Твердотельные оптические чувствительные элементы на основе неорганических оксидов в анализе природных вод // Актуальные проблемы исследования этноэкологических и этнокультурных традиций народов Саяно-Алтая : III Межрегиональная конференция с международным участием : сборник материалов. – Кызыл, 2011. – С. 203-206.
9. Метелица С.И., Буйко О.В. Чувствительный элемент на основе кремнезема с супрамолекулярным ансамблем, включающим хромовый темно-синий // Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах : международная молодежная конференция : сборник докладов. – Казань, 2011. – С. 15-16.
10. Буйко О.В., Метелица С.И., Никифорова А.В. Супрамолекулярный сорбент на основе кремнезема, модифицированного хромовым темно-синим, для концентрирования и группового определения металлов // Нано- и супрамолекулярная химия в сорбционных и ионообменных процессах : международная молодежная конференция : сборник докладов. – Казань, 2011. – С. 13-14.

11. Буйко О.В. Нековалентное модифицирование кремнеземов некоторыми производными хромотроповой кислоты // Наукоемкие химические технологии – 2011 : IV Молодежная научно-техническая конференция : сборник тезисов докладов. – М., 2011. –С. 88.

