



005003692

Логачева Екатерина Юрьевна

ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ СОРБЕНТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

02.00.02–аналитическая химия

24 НОЯ 2011

Краснодар 2011

Работа выполнена на кафедре аналитической химии
Кубанского государственного университета

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Темердашев Зауаль Ахлоевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Березина Нинель Петровна

кандидат химических наук
Бозина Татьяна Владимировна

Ведущая организация: Государственное учебно-научное
учреждение «Химический факультет
МГУ им. М.В. Ломоносова»

Защита состоится 15 декабря 2011г. в ауд. 234С в 14 часов
на заседании диссертационного совета ДМ 212.101.16
в Кубанском государственном университете по адресу:
г. Краснодар, ул. Ставропольская,149, КубГУ

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке
Кубанского государственного университета:
350040, г.Краснодар, ул. Ставропольская,149

Автореферат разослан «12» ноября 2011г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат химических наук,
доцент



Н.В. Киселева

Актуальность работы. Совершенствование систем сорбционного извлечения аналита в практике химического анализа, в частности при определении тяжелых металлов, требует поиска новых эффективных сорбентов, содержащих функционально-аналитические группировки, обеспечивающие высокие коэффициенты концентрирования. Сочетание предварительного извлечения аналита на различных сорбентах с возможностью определения компонентов непосредственно в фазе сорбента значительно снижает пределы их обнаружения. Методы твердофазной экстракции позволяют отделить определяемые компоненты от компонентов матрицы и устранить их мешающее влияние при анализе объектов сложного состава, обеспечивают контроль низких содержаний экотоксикантов в объектах окружающей среды, а также высокую производительность анализа за счет автоматизации процесса в режиме on-line.

Развитие методов концентрирования привело к созданию большого разнообразия сорбентов, обладающих оригинальными аналитическими характеристиками, для определения как органических, так и неорганических веществ. С другой стороны, постоянно растущие требования к снижению содержания экотоксикантов в объектах окружающей среды вызывают необходимость поиска новых сорбционных материалов и подходов к определению аналитов, в частности тяжелых металлов, что стимулирует создание новых высокочувствительных гибридных методов, основанных на применении комплексобразующих сорбентов. Для этих целей представляются перспективными разработка материалов и изучение процессов сорбции с использованием модифицированных полимерных матриц, содержащих привитые комплексобразующие группировки с координационно активными N, S-донорными центрами, эффективными для извлечения тяжелых металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке проектов РФФИ 09-03-01024-а и 09-03-96522-р_юг_а.

Цель работы: Создание и исследование целлюлозных сорбентов (в виде фильтров и микрокристаллического порошка), ковалентно модифицированных тиосемикарбазонными группировками, для концентрирования и определения тяжелых металлов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

– поиск оптимальных условий синтеза 2,3-дителиосемикарбазонцеллюлозы в виде фильтров и микрокристаллического порошка;

– установление структуры и состава полученного сорбционного материала;

10

–исследование сорбционных свойств 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы по отношению к тяжелым металлам;
–разработка схем концентрирования и определения тяжелых металлов с применением предварительного твердофазного извлечения на предложенных сорбентах.

Научная новизна. Разработан способ получения перспективного сорбционного материала – 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы в виде фильтров и микрокристаллического порошка для концентрирования тяжелых металлов из водных сред.

Получены данные по сорбционному извлечению, индивидуальному и групповому концентрированию Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе в динамическом и статическом режимах.

Практическая значимость. Разработана сорбционно-рентгенофлуоресцентная схема определения Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в пресных водах с применением предварительного концентрирования на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе в виде фильтров.

Предложен способ группового сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в морской воде с использованием микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы.

Показана возможность селективного сорбционно-спектроscopicкого определения Co^{2+} в воде.

На защиту выносятся:

–результаты исследований по синтезу сорбентов с иммобилизованными тиосемикарбазонными комплексообразующими группами;

–данные о составе и идентификации полученного сорбционного материала;

–данные изучения равновесных параметров сорбционного извлечения некоторых тяжелых металлов на разработанном материале в статическом режиме;

–результаты исследования динамической сорбции тяжелых металлов на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе в виде тонкослойных фильтров;

–результаты кинетических исследований сорбции Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} на полученных сорбентах;

–рекомендации по выбору условий концентрирования Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе и их сорбционно-спектроscopicкому определению;

–способ селективного сорбционно-спектро스코пического определения Co^{2+} с применением микрокристаллической 2,3-дигидрокарбазонцеллюлозы;

–сорбционно-рентгенофлуоресцентные схемы определения Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в природных водах, включающие концентрирование на 2,3-дигидрокарбазонцеллюлозе.

Апробация работы. Основные результаты работы были представлены в докладах III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), XI Всероссийской научно-практической конференции студентов и аспирантов «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2010), IV Международной конференции «Экстракция органических соединений» (Воронеж, 2010), Международной научной конференции по аналитической химии и экологии (Алматы, 2010), XXI Российской молодежной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2011), VIII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2011), III Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием (Краснодар, 2011), XIX Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011).

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части и обсуждения результатов, списка цитируемой литературы. Диссертационная работа изложена на 132 страницах, содержит 16 таблиц, 27 рисунков и список использованной литературы (160 наименований)

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 11 печатных работ (3 статьи, 7 тезисов докладов и 1 патент на изобретение).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении раскрыта актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В литературном обзоре систематизирована информация о методах синтеза целлюлозных сорбентов с химически привитыми комплексообразующими группировками, приведены сведения о составе, предполагаемом строении получаемых материалов и их сорбционных свойствах по отношению к тяжелым металлам. Обсуждены возможности применения различных целлюлозных сорбентов, функционализированных хелатообразующими группировками, для группового и селективного извлечения тяжелых металлов.

Во второй главе представлена информация об используемых методах и приборах, методиках получения сорбентов и исследования их сорбционных и аналитических характеристик.

Третья глава посвящена изучению условий получения сорбентов на основе 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы в виде фильтров и микрокристаллического порошка, а также исследованию их сорбционных свойств.

В четвертой главе рассмотрены возможности применения 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы для концентрирования и определения Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в природных водах.

В пятой главе описано получение целлюлозы, модифицированной тиосемикарбазидом при помощи цианурирования, приведены результаты исследований сорбционных свойств полученного материала по отношению к Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} для оценки возможности его применения в целях концентрирования.

Синтез и исследование свойств 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы

Синтез целлюлозного сорбента, содержащего ковалентно иммобилизованные тиосемикарбазонные группировки, осуществляли через стадию периодатного окисления целлюлозы (схема 1) с последующей конденсацией 2,3-дигидроксицеллюлозы с тиосемикарбазидом (схема 2):

Схема 1

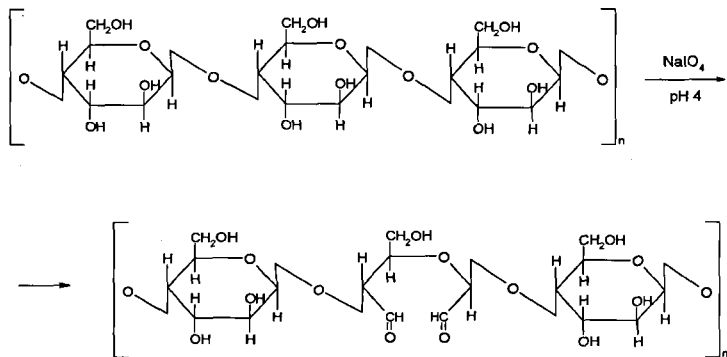
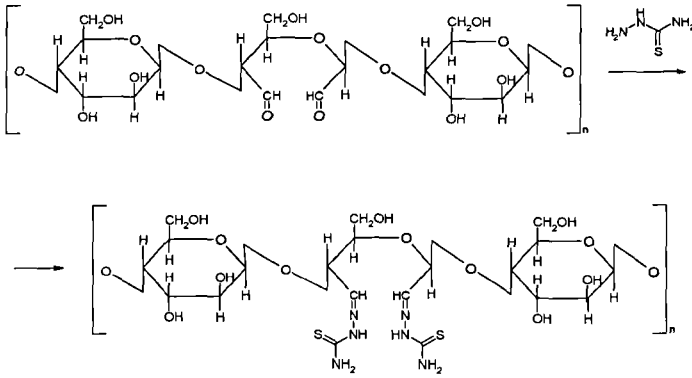


Схема 2



Экспериментальное исследование зависимости содержания альдегидных групп в 2,3-диальдегидцеллюлозе и серы в 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе от продолжительности реакций 1 и 2 показали, что для получения прочного материала, пригодного для аналитического применения, необходимо проводить окисление в течение 24 часов, а время максимального превращения альдегидных групп составляет не менее 24 часов (рис. 1,2).

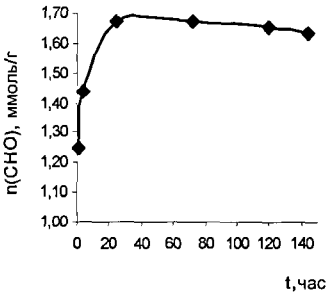


Рис.1 – Зависимость содержания альдегидных групп (n(CHO)) в 2,3-диальдегидцеллюлозе от времени окисления

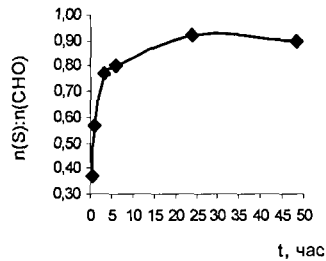
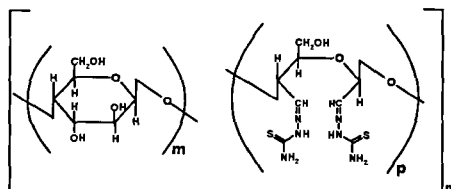


Рис.2 – Зависимость превращения альдегидных групп (n(S):n(CHO)) от времени проведения реакции

По результатам элементного анализа рассчитано соотношение иммобилизованных комплексообразующими группами и немодифицированных элементарных звеньев в макромолекуле

целлюлозы, что позволило охарактеризовать состав сорбента следующей формулой:



$$m : p = 6 : 1$$

По содержанию азота и серы в синтезированном сорбенте рассчитана концентрация функционально-аналитических групп (табл. 1).

Таблица 1. Функциональный состав модифицированных целлюлоз

Материал	ммоль/г		
	-CHO*	-C=N-NH-C(S)-NH ₂	
2,3-диальдегидцеллюлоза	1.5 ± 0.1	-	
2,3-дитиосемикарбазонцеллюлоза	-	1.53 – по N	1.59 – по S

*-определено йодометрическим методом

Наличие функциональных групп в синтезированном сорбенте устанавливали методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре диальдегидцеллюлозы наблюдается интенсивная полоса 1728 см⁻¹, соответствующая валентным колебаниям карбонильной группы, в продукте взаимодействия диальдегидцеллюлозы с тиосемикарбазидом данная полоса отсутствует и появляется поглощение при 1591 см⁻¹, соответствующее полосе C=N связи, что является качественным подтверждением образования гидразонных групп в составе сорбционного материала.

Данные элементного и ИК-спектроскопического анализов, титриметрического определения содержания альдегидных групп

свидетельствуют о практически полном превращении альдегидных групп в диальдегидцеллюлозе при ее взаимодействии с тиосемикарбазидом.

Предложенный способ позволяет получить материалы на основе хроматографической бумаги и микрокристаллического порошка с одинаковым содержанием функциональных группировок, которое хорошо воспроизводится от синтеза к синтезу. Это создало возможность осуществления эффективного концентрирования на материале одинаковой химической природы как в динамическом режиме (на фильтрах), так и в статическом режиме (на микрокристаллическом порошке).

Сорбционные свойства 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы

Для выбора оптимальных условий концентрирования проводились исследования сорбционных свойств разработанного материала и оценивались кинетические и равновесные параметры процесса сорбции тяжелых металлов на нем.

Изучено влияние pH раствора на степень извлечения Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе в динамическом режиме при концентрации металлов 1 мкг/мл. Установлено, что в процессе сорбции на фильтрах происходит количественное извлечение Co^{2+} в диапазоне pH 9-10, Cd^{2+} – 6-9, Hg^{2+} – 2-10 (рис.3). Сорбция Ni^{2+} не превышает 6 % во всей исследованной области значений pH. Fe^{3+} количественно извлекается при pH = 8 в виде гидроокиси по механизму осаждения. Максимальная сорбция Pb^{2+} соответствует значению степени извлечения металла – 50%.

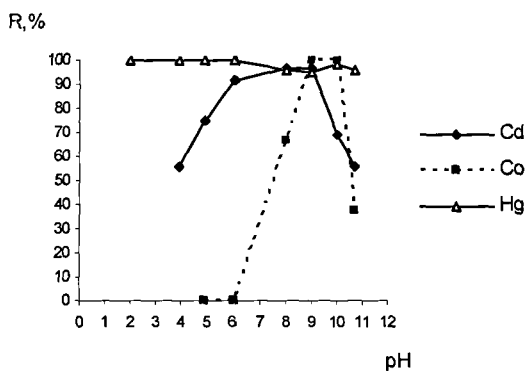


Рис.3 –Зависимость степени извлечения Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} от pH раствора в процессе динамической сорбции на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе

Полученные результаты демонстрируют возможность применения 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы для группового концентрирования Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} при $\text{pH} = 9$, которое для этих металлов при их концентрации 1 мкг/мл обеспечивает достижение степеней извлечения этих металлов $> 95\%$. В кислых областях из ряда изученных металлов количественно извлекается только Hg^{2+} . Поэтому 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлоза может найти применение в качестве сорбента для селективного концентрирования Hg^{2+} при $\text{pH} = 2$.

Физико-химические свойства сорбента изучали в оптимальных условиях сорбции для каждого из металлов.

Эффективность взаимодействия Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} с 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозой в статическом режиме определяли по результатам анализа изотерм сорбции; некоторые из них приведены на рис.4.

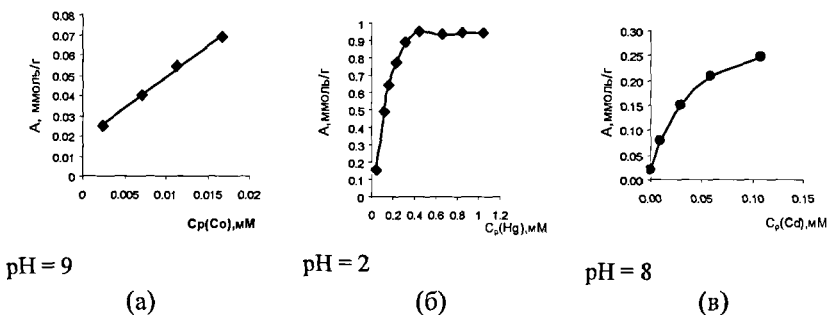


Рис.4 – Изотермы сорбции Co^{2+} (а), Hg^{2+} (б), Cd^{2+} (в) на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе

Как видно, изотермы сорбции Hg^{2+} и Cd^{2+} , полученные при соответствующих значениях pH среды и времени контакта фаз, удовлетворительно описываются уравнением Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\max} \cdot K_L \cdot C_p}{(1 + K_L \cdot C_p)} \quad (1)$$

где A – равновесная сорбционная емкость, A_{\max} – максимально возможная сорбционная емкость; C_p – равновесная концентрация сорбата; K_L – константа равновесия, характеризующая интенсивность процесса.

Графическое решение уравнений Ленгмюра в линейной форме позволило определить параметры сорбции Hg^{2+} и Cd^{2+} на исследуемом сорбенте – K_L и A_{max} .

Достижение значения максимальной адсорбции Cd^{2+} (pH = 8) и Co^{2+} (pH = 9) невозможно вследствие образования гидроксидов. По этой же причине процесс сорбции Co^{2+} удалось рассмотреть только в линейной области зависимости $A - C_p$, характеризуемой моделью Генри:

$$A = K_G \cdot C_p, (2)$$

где A – равновесная сорбционная емкость, K_G – константа Генри, C_p – равновесная концентрация.

Начальный участок изотермы Hg^{2+} описывается уравнением Генри, из которого вычислена константа взаимодействия (K_G) ионов Hg^{2+} с 2,3-дигидроксибензоилцеллюлозой в области низких концентраций сорбата. Параметры сорбционного равновесия в системе раствор Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} – 2,3-дигидроксибензоилцеллюлоза приведены в табл. 3.

Таблица 3. Значения предельной сорбции (A_{max}) и констант уравнений Генри (K_G) и Ленгмюра (K_L) Cd^{2+} , Hg^{2+} и Co^{2+} на поверхности 2,3-дигидроксибензоилцеллюлозы

Металл	pH	A_{max} , ммоль/г	K_L , л/моль	K_G , л/г
Cd^{2+}	6	0.17	3332	–
	8	–	31282	–
Hg^{2+}	2	0.96	58723	4.2
Co^{2+}	9	–	–	3.1

Из табл. 3 видно, что наибольшее сродство к сорбенту проявляет Hg^{2+} . Сорбционная активность 2,3-дигидроксибензоилцеллюлозы по отношению к Cd^{2+} возрастает при увеличении pH и объясняется повышением концентрации координационно активных групп сорбента при переходе в щелочную область.

Различие в скорости сорбции тяжелых металлов может являться критерием селективности сорбента. Проведена оценка константы скорости сорбции Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} на фильтрах с использованием уравнения кинетики первого порядка, имеющего следующий вид:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}, (3)$$

где C_0 и C_t – начальная и текущая концентрации металла в растворе, k – константа скорости сорбции, t – время сорбции.

Обработка полученных результатов в соответствии с приведенным уравнением позволила получить линейные зависимости в координатах $\ln C_t - t$, угловой коэффициент которых представляет собой константу скорости процесса (табл.4). Адекватность выбранной модели для описания сорбции подтверждается высокими коэффициентами корреляции (R^2) аппроксимирующего уравнения.

Таблица 4. Кинетические уравнения и значения констант скорости сорбции Cd^{2+} , Hg^{2+} , Co^{2+} на фильтрах, иммобилизованных тиосемикарбазонными группами

Ион	pH	n, мкмоль	Кинетическое уравнение	$k \cdot 10^{-4}, c^{-1}$
Co^{2+}	9	0.4	$\ln C_t = -(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} t - (11.1 \pm 0.1),$ $R^2 = 0.999$	2.7 ± 0.3
		0.8	$\ln C_t = -(2.0 \pm 0.4) \cdot 10^{-4} t - (10.4 \pm 0.1),$ $R^2 = 0.998$	2.0 ± 0.4
Cd^{2+}	9	0.2	$\ln C_t = -(2.0 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} t - (11.65 \pm 0.09),$ $R^2 = 0.994$	2.0 ± 0.2
		0.4	$\ln C_t = -(1.7 \pm 0.3) \cdot 10^{-4} t - (10.9 \pm 0.1),$ $R^2 = 0.998$	1.7 ± 0.3
	8	0.2	$\ln C_t = -(1.9 \pm 0.6) \cdot 10^{-4} t - (10.8 \pm 0.2),$ $R^2 = 0.997$	1.9 ± 0.6
Hg^{2+}	2	0.5	$\ln C_t = -(1.6 \pm 0.5) \cdot 10^{-4} t - (10.8 \pm 0.2),$ $R^2 = 0.999$	1.6 ± 0.5

Из представленных данных можно сделать следующие выводы:

- по значениям констант сорбции, полученных в оптимальных условиях для каждого элемента, средство металлов к 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе изменяется в ряду $\text{Co} > \text{Cd} \approx \text{Hg}$;

- селективность извлечения Co^{2+} и Cd^{2+} не обеспечивается ввиду соизмеримых значений констант скорости их сорбции.

Кинетические свойства микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы исследованы на примере Co^{2+} . На рис.5 показана зависимость сорбционной емкости материала по Co^{2+} от времени контакта фаз, из которой определено время полусорбции $\tau_{1/2} = 0.3$ мин, что значительно меньше времени полусорбции Co^{2+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе на основе фильтровальной бумаги, соответствующее $\tau_{1/2} = 20.5$ мин.

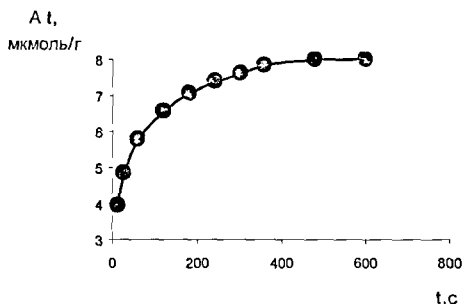


Рис.5 – Кинетическая зависимость сорбции Co^{2+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе

Кинетику сорбции Co^{2+} на поверхности микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы изучали с применением уравнений псевдопервого

$$\ln(A_e - A_t) = \ln A_e - k_1 t \quad (4)$$

и псевдвторого

$$\frac{t}{A_t} = \frac{1}{k_2 A_e^2} + \frac{t}{A_e} \quad (5)$$

порядков, где A_e , A_t – сорбционная емкость в состоянии равновесия и в момент времени t ; t – время процесса; k_1 , k_2 – константа кинетики первого и второго порядка. Процесс сорбции адекватно описывается уравнением кинетики псевдвторого порядка – $t/A_t = 0.12t + 3.08$, о чем свидетельствует высокий коэффициент корреляции полученной модели ($R^2 = 0.9993$). Сорбция Co^{2+} на микрокристаллической 2,3-

дитиосемикарбазонцеллюлозе характеризуется значением константы скорости $k_2 = (4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что на порядок больше константы скорости его сорбции на фильтрах в аналогичных условиях.

Эффективность концентрирования микроэлементов в динамическом варианте сорбции зависит от величины динамической обменной емкости (ДОЕ, емкость «до проскока»), которая накладывает ограничения на верхние пределы определения извлекаемых компонентов. Оценку ДОЕ фильтров на основе 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы по отношению к Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} проводили методом выходных динамических кривых. Результаты определения емкости фильтров при различных условиях сорбции представлены в табл. 5, из которой видно, что при сорбционном извлечении тяжелых металлов на фильтрах достигаются высокие коэффициенты концентрирования.

Таблица 5. Динамическая обменная емкость модифицированных фильтров по тяжелым металлам

Металл	Условия	ДОЕ, мкмоль/г	ДОЕ, мг/г	Коэффициент концентриро- вания
Hg^{2+}	рН 2 $v = 1.6 \text{ мл/мин}$ $C_0 = 10 \text{ мкг/мл}$ $C_0 = 5 \text{ мкг/мл}$	11-12,9 16-20	2.2-2.6 3.2-4.0	220-260 640-800
Cd^{2+}	рН 8 $C_0 = 5 \text{ мкг/мл}$ $v = 0.8 \text{ мл/мин}$ $v = 1.6 \text{ мл/мин}$	9.8-10.2 8.9	1.1-1.15 1.0	220-230 200
	рН 9 $C_0 = 5 \text{ мкг/мл}$ $v = 1.6 \text{ мл/мин}$	12-17.2	1.35-1.93	270-386
Co^{2+}	рН 9 $C_0 = 1 \text{ мкг/мл}$ $v = 1.6 \text{ мл/мин}$	6.8-10.2	0.4-0.6	400-600
	$v = 0.8 \text{ мл/мин}$	13.6-17.0	0.8-1.0	800-1000
	$v = 0.5 \text{ мл/мин}$	23.8-27.2	1.4-1.6	1400-1600
	$C_0 = 0.5 \text{ мкг/мл}$ $v = 1.6 \text{ мл/мин}$	13.6-17.0	0.8-1.0	800-1000

В качестве критерия эффективности сорбционного процесса рассматривали характер выходных динамических кривых. Оценку полноты сорбции проводили по наклону кривой $C/C_0 - V$ (чем выше значения C/C_0 , тем больше содержание сорбата в элюате и, следовательно, меньше емкость сорбента в данных условиях). При анализе зависимостей $C/C_0 - V$ наблюдали уменьшение сорбционной способности с увеличением скорости фильтрования. В качестве примера на рис. 6 представлены выходные динамические кривые сорбции Hg^{2+} при разных скоростях. Ввиду низких значений констант скорости для достижения большей емкости требуется большее время контакта фаз, поэтому в динамическом режиме для увеличения времени взаимодействия раствора с сорбентом необходимо уменьшение скорости фильтрования.

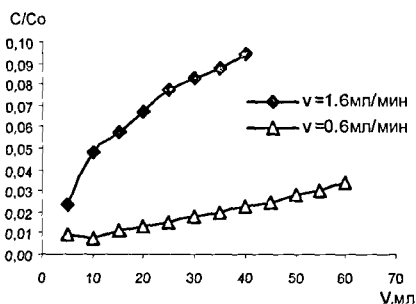


Рис.6 – Выходные динамические кривые сорбции Hg^{2+} на модифицированных фильтрах при различных скоростях пропускания раствора

Анализ выходных динамических кривых применяли для изучения процесса сорбции Cd^{2+} при различных pH. Видно, что сорбционная активность привитых на поверхность целлюлозы тиосемикарбазонных группировок увеличивается с возрастанием pH раствора (рис.7).

Изучено конкурентное влияние тяжелых металлов на сорбционные характеристики 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы при извлечении Co^{2+} из раствора, содержащего Cd^{2+} и Hg^{2+} . Величина динамической обменной емкости 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы в виде фильтров по Co^{2+} при pH = 9, концентрации Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} = 1мкг/мл и скорости фильтрования 1.6 мл/мин составила 0.23-0.24 мг/г, что заметно ниже ДОЕ, определенной для кобальта при его извлечении из раствора, не содержащего другие тяжелые металлы.

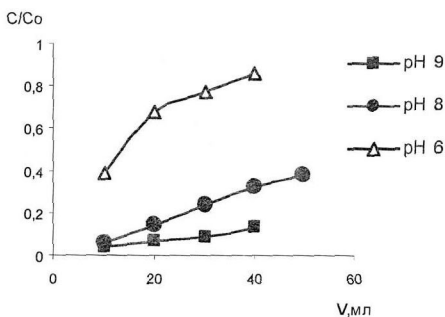


Рис.7 – Выходные динамические кривые сорбции Cd^{2+} на 2,3-дителиосемикарбазонцеллюлозе при различных pH

Применение 2,3-дителиосемикарбазонцеллюлозы в аналитических целях

Изучение физико-химических свойств полученных сорбентов позволило выбрать оптимальные условия концентрирования тяжелых металлов. Извлечение Hg^{2+} осуществляли из раствора при $\text{pH} = 2$, Cd^{2+} и Co^{2+} – при $\text{pH} = 9$. Это обусловлено тем, что при $\text{pH} = 2$ Hg^{2+} селективно сорбируется синтезированными материалами, а при $\text{pH} = 9$ незначительна сорбция Fe^{3+} , которое является одним из основных компонентов природных вод. Несмотря на достаточно высокую концентрацию привитых функционально-аналитических группировок, совместное извлечение металлов на фильтрах характеризуется снижением значений величин ДОЕ, что, вероятно, связано с небольшими значениями констант скорости сорбции металлов на фильтрах. Поэтому аналитические характеристики сорбционной системы на основе фильтров были оценены в процессе индивидуального концентрирования тяжелых металлов в динамическом режиме.

Использование мелкодисперсного микрокристаллического сорбента в динамическом режиме ограничено большим сопротивлением потоку жидкости, поэтому такие сорбенты более эффективны в статическом режиме. Исследование кинетики сорбции Co^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} на микрокристаллическом порошке в статическом режиме при $\text{pH} = 9$ показало, что количественное извлечение металлов при совместном присутствии происходит в течение 30 мин (рис.8). Ввиду большой емкости микрокристаллической 2,3-дителиосемикарбазонцеллюлозы и

высокой скорости извлечения сорбатов на ее поверхности был применен статический вариант группового концентрирования тяжелых металлов.

После проведения сорбции перед исследователем встает проблема детектирования компонентов в твердофазном концентрате. Для ее решения обычно реализуют два пути: эффективная минерализация концентрата или определение сорбатов непосредственно в фазе сорбента.

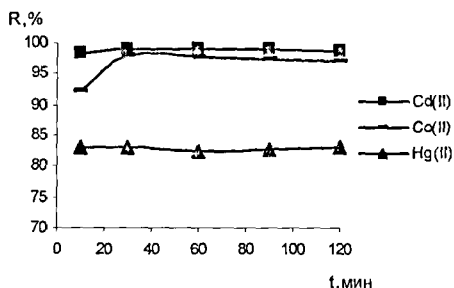


Рис.8 – Кинетика сорбции Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в процессе группового концентрирования на микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе

Оценку возможности применения фильтров на основе 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы в аналитических целях проводили на примере разработки комбинированных одноэлементных сорбционно-рентгенофлуоресцентных схем анализа природных вод на содержание Co^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} . В динамическом режиме при поддержании соответствующих значений pH среды получены зависимости интенсивности характеристического излучения $\text{CoK}\alpha$, $\text{CdK}\alpha$ и HgLa от массы металла на фильтре (табл. 6). Диапазон концентраций элементов при построении градуировочных зависимостей выбирали с учетом значений ДОЕ в условиях анализа, чтобы верхняя граница определяемых содержаний не превышала емкость «до проскока» сорбционного фильтра по соответствующим металлам. Полученные зависимости линейны в выбранных диапазонах содержаний и характеризуются высокими коэффициентами корреляции 0.994-0.996.

Таблица 6. Зависимость интенсивности характеристического рентгенофлуоресцентного излучения от массы металла на фильтре ($n=6$, $P=0.95$)

Металл	Диапазон содержаний, мкг	Уравнение регрессии $y=bm+a$		C^*_{min} , мкг
		b	a	
Co^{2+}	0-25	0.050 ± 0.005	0.015 ± 0.007	2,9
Cd^{2+}	0-50	0.0051 ± 0.0003	0.0063 ± 0.0001	5,7
Hg^{2+}	0-25	0.028 ± 0.001	0.03 ± 0.02	1,8

* – 3S-критерий ($n=25$)

Изучены две схемы определения металлов после их сорбционного концентрирования с использованием порошкообразного сорбента на основе 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы. Первая схема включает в себя СВЧ-минерализацию твердофазного концентрата с последующим спектрофотометрическим определением Co^{2+} . В этом случае появляются дополнительные этапы анализа (озоление и разбавление аналита), увеличивающие погрешность определения металлов. Вторая схема предусматривает групповое сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение Co^{2+} , Hg^{2+} и Cd^{2+} с применением микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы. Образцы-излучатели получали прессованием таблетки из микрокристаллического концентрата со связующим веществом, размер которой точно соответствовал диаметру облучаемой зоны в приборе – 10 мм. В качестве связующего вещества в процессе формования таблеток применяли H_3BO_3 . В оптимизированных условиях регистрации аналитического сигнала получены зависимости интенсивности аналитических линий Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} от их содержания в фазе сорбента при совместном присутствии и рассчитаны пределы обнаружения металлов по 3S-критерию (табл. 7).

Таблица 7. Зависимость интенсивности характеристического рентгенофлуоресцентного излучения от массы Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в таблетке-излучателе после группового концентрирования на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе ($n=6$, $P=0.95$)

Мг/галл	Диапазон содержаний, мкг	Уравнение регрессии		C^*_{\min} , мкг
		$y=bx+a$		
		b	a	
Co^{2+}	10-50	$0.062 \pm 0,006$	$0.05 \pm 0,01$	1.4
Cd^{2+}	10-50	$0.015 \pm 0,003$	$0.09 \pm 0,03$	7.8
Hg^{2+}	10-40	$0.036 \pm 0,009$	$0.21 \pm 0,05$	2.8

* – 3S-критерий ($n=20$)

Как видно из табл. 6 и 7, использование в качестве излучателя микрокристаллического сорбента в виде таблетки приводит к увеличению чувствительности анализа.

Результаты оценки селективности разработанных сорбентов в присутствии макрокомпонентов природных вод показали, что Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Cl^- , HCO_3^- , SO_4^{2-} в количествах, характерных для морских вод, не влияют на сорбцию Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} на микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе. Сорбционные характеристики фильтров на основе 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы не снижаются в присутствии солевого фона речных вод.

Предложенные сорбционно-рентгенофлуоресцентные схемы апробированы при анализе образцов природных вод методом «введено – найдено», получены удовлетворительные результаты определения Co^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} в речных, грунтовых и морских водах.

Выводы

1. Получены новые сорбционные материалы с химически иммобилизованными тиосемикарбазонными группировками в виде тонкослойных фильтров и микрокристаллического порошка путем конденсации 2,3-диальдегидцеллюлозы с тиосемикарбазидом. Найдены оптимальные условия модификации целлюлозы, позволяющие закрепить максимальное количество функциональных группировок на поверхности полимера. Методом ИК-спектроскопии доказано присутствие гидразонных группировок $-\text{C}=\text{N}-\text{NH}-$ в структуре сорбента. По данным

элементного анализа рассчитано соотношение модифицированных (m) и немодифицированных (n) элементарных звеньев в макромолекуле целлюлозы – m:n = 1:6. Концентрация тиосемикарбазонных группировок, привитых на поверхность целлюлозы, составила 1.59 ммоль/г (по S) и 1.53 (по N).

2. Исследованы сорбционные свойства 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы по отношению к ряду тяжелых металлов в динамическом режиме. Показано, что при pH = 9 возможно групповое концентрирование Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} , а при pH = 2 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозу можно использовать в качестве селективного сорбента Hg^{2+} . Значения динамической обменной емкости фильтров по Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} варьируются в пределах 0.4–2.6 мг/г в зависимости от исходной концентрации металла в растворе и скорости фильтрования. Величины динамической обменной емкости фильтров, достигаемые в процессе извлечения металлов, обеспечивают значения коэффициентов концентрирования Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} 200 – 1600.

3. Установлено, что изменение адсорбционной емкости 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы на основе фильтровальной бумаги во времени описывается кинетическим уравнением псевдопервого порядка, а скорость процесса сорбции на микрокристаллической целлюлозе подчиняется кинетической модели псевдovторого порядка. Определены кинетические параметры сорбции Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} на 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозе, значения констант скорости сорбции в процессе извлечения металлов на поверхности фильтров составили величины порядка $n \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости сорбции Co^{2+} микрокристаллической 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозой составляет $(4.0 \pm 0.3) \cdot 10^{-3} \text{ г} \cdot \text{мкмоль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$.

4. Получены изотермы сорбции Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} на поверхности 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы и рассчитаны значения констант Ленгмюра (K_L) и Генри (K_H), свидетельствующие о достаточно интенсивном протекании сорбционного процесса. Максимальная адсорбция (A_{max}) Hg^{2+} при pH = 2 – 0.96 ммоль/г, Cd^{2+} при pH = 6 – 0.17 ммоль/г.

5. С применением целлюлозных материалов, модифицированных тиосемикарбазонными группировками, разработаны комбинированные сорбционно-рентгенофлуоресцентные схемы определения Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в воде, включающие предварительное концентрирование на фильтрах в динамическом режиме и микрокристаллическом порошке в статическом режиме. Минимально обнаруживаемое содержание элементов на фильтре 1.8–5.7 мкг, в фазе микрокристаллического

сорбента – 1.4–7.8 мкг. Разработанные схемы анализа апробированы при определении Co^{2+} , Cd^{2+} и Hg^{2+} в образцах природных вод.

Автор выражает искреннюю благодарность за консультации по синтезу сорбентов к.х.н. В.В. Коншину и за помощь в обсуждении результатов к.х.н. Д.Н. Коншиной и к.х.н., доценту Т.Г. Цюпко.

**Основное содержание диссертационной работы изложено
в следующих публикациях:**

1. З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с химически иммобилизованным тиосемикарбазидом // Изв. учебн. заведений. Химия и химическая технология. – 2011. – Т. 54. – № 3. – С.7–11.

2. З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин. Сорбционные свойства целлюлозных фильтров с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом // Журн. аналит. химии. – 2011. – Т. 66. – № 10. – С.1048–1054.

3. Е.Ю. Артемьева (Логачева), Д.Н. Коншина. Кинетика сорбции Co^{2+} материалами на основе дитиосемикарбазонцеллюлозы // Всероссийская научная школа по аналитической химии: сборник материалов научной школы. – Краснодар. – 2011. – С.175–181.

4. Е.Ю. Логачева, В.В. Коншин. Концентрирование и рентгенофлуоресцентное определение кобальта на целлюлозных фильтрах с химически привитыми тиосемикарбазонными группами // Материалы III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием. – Краснодар. – 2009. – С.185.

5. З.А. Темердашев, Е.Ю. Логачева, Д.Н. Коншина, В.В. Коншин. Целлюлозные фильтры с химически иммобилизованным тиосемикарбазидом в твердофазной экстракции // Материалы IV Международной конференции «Экстракция органических соединений». – Воронеж. – 2010. – С.197.

6. З.А. Темердашев, Е.Ю. Логачева, Д.Н. Коншина, В.В. Коншин. Фильтры на основе дитиосемикарбазонцеллюлозы для определения кобальта (II), кадмия (II) и ртути (II) // Материалы международной научной конференции по аналитической химии и экологии. – Алматы. – 2011. – С.177–178

7. Е.Ю. Артемьева (Логачева), Д.Н. Коншина, В.В. Коншин. Дитиосемикарбазонцеллюлоза как сорбент для концентрирования и определения тяжелых металлов // Проблемы теоретической и экспериментальной химии: тез. докл. XXI Рос. молодеж. науч. конф.,

посвящ. 150-летию со дня рожд. Академика Н.Д. Зелинского.– Екатеринбург. – 2011. – С.156 – 157.

8. Е.Ю. Артемьева (Логачева), Д.Н. Коншина, В.В. Коншин. Некоторые закономерности кинетики сорбции кобальта (II) дитиосемикарбазонцеллюлозой [Электронный ресурс] // Материалы международного молодежного научного форума «Ломоносов – 2011». Секция «Химия», подсекция «Аналитическая химия».– М.: МАКС Пресс, 2011. // http://lomonosov-msu.ru/archive/Lomonosov_2011/structure_32_1344.htm.

9. Е.Ю. Артемьева (Логачева), Д.Н. Коншина, В.В. Коншин. Сорбционно-рентгенофлуоресцентные схемы определения тяжелых металлов с применением дитиосемикарбазонцеллюлозы // Материалы III Всероссийского симпозиума «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» с международным участием. – Краснодар. – 2011. – С.102.

10. Д.Н. Коншина, В.В. Коншин, Е.Ю. Артемьева (Логачева). Новые материалы для извлечения тяжелых металлов из объектов окружающей среды // Тез. докл. XIX Менделеевского съезда по общей и прикладной химии. – Волгоград. – 2011. – Т.4. – С.477.

11. Патент РФ № 2417231. Способ получения 2,3-дитиосемикарбазонцеллюлозы и ее применение для концентрирования тяжелых металлов из растворов в аналитических целях / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, В.В.Коншин, Е.Ю. Логачева // Бюлл. 2011. №12.

Логачева Екатерина Юрьевна

**ЦЕЛЛЮЛОЗНЫЕ СОРБЕНТЫ С ИММОБИЛИЗОВАННЫМ
ТИОСЕМИКАРБАЗИДОМ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ
И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Бумага тип. №2. Печать трафаретная.
Тираж 110 экз. Заказ № 895. от 08.11.11г.

350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, 149,
Центр «Универсервис», тел.21-99-551.