

УДК 543-414:546.562

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕДИ(II) ВИСМУТОЛОМ I, ИММОБИЛИЗОВАННЫМ НА ПРИРОДНОМ ЦЕОЛИТЕ

В.М. Иванов, Р.А. Полянсков*, А.А. Седова*

(кафедра аналитической химии; e-mail: sandro@analyt.chem.msu.ru)

Иммобилизацией висмутуола I на природном цеолите получен сорбент для извлечения тяжелых металлов из растворов. Найдены оптимальные условия сорбции ионов меди(II). В статических условиях ($pH_{\text{опт}} = 5$) время контакта фаз для достижения равновесия 140 мин. В динамических условиях показано влияние природы растворителя и способа импрегнирования цеолита раствором висмутуола I при иммобилизации, а также концентрации ионов меди на сорбцию. Установлено, что при десорбции меди термической обработкой сорбента при 500°C ее потери составляют менее 10%.

Одним из перспективных методов концентрирования тяжелых металлов является их хемосорбция в виде устойчивых хелатов на пористых носителях. Существуют два основных варианта введения комплексообразующих групп на поверхность сорбента – модифицирование сорбента ковалентно связанными функциональными группами и иммобилизация молекул органических реагентов за счет межмолекулярного взаимодействия. Сорбенты, полученные первым путем, обладают некоторыми преимуществами [1], однако их получение включает довольно сложную подготовку, синтез и очистку веществ. Технологическое оформление второго варианта обычно гораздо проще, хотя имеется ряд требований к иммобилизуемым реагентам.

В качестве основы часто применяют неуглеродные пористые носители, например силикагели [2, 3]. Цеолиты (природные материалы, содержащие кремнезем) несколько уступают им по чистоте и сорбционным свойствам, но значительно дешевле и доступны в промышленных количествах [4]. В литературе имеются сведения о модифицировании цеолитов неорганическими веществами для придания им необходимых свойств. Пористая структура, хорошие физико-механические характеристики и невысокая стоимость позволяют широко применять эти материалы в качестве ионообменников, катализаторов или их носителей [4], а также для фильтрования и очистки вод [5].

Поскольку ионы меди(II) обладают большим сродством к серосодержащим органическим реагентам, представляется перспективным использовать дитиокарбаминаты [6, 7] и висмутолы (1,3,4-тиадиазолин-

2,5-дитионы) [8] в качестве реагентов для концентрирования меди на носителях.

Дитиокарбаминаты менее пригодны для иммобилизации на сорбенте, так как при $pH < 4,5$ они быстро разрушаются [9], а повышение pH способствует десорбции реагента с поверхности за счет ионизации реагента. Висмутол I в кислых средах гораздо устойчивее [10], что расширяет область pH его применения, а структура его молекул способствует образованию водородных связей. Кроме того, значительная растворимость в ацетоне и очень малая растворимость в воде этого реагента говорит о возможности насыщения им носителя без последующего смывания его с сорбента водными растворами. Комплекс висмутуола I с медью(II) также обладает качествами [8, 11], необходимыми для удержания его на носителях.

В данной работе предложена методика получения сорбентов для концентрирования ионов меди(II) на основе природного цеолита с иммобилизованным на нем висмутолом I. Показано влияние способа приготовления сорбента, величины pH и времени контакта фаз на степень извлечения ионов меди(II) в динамическом и статическом режимах. Результаты сопоставлены с аналогичными характеристиками при сорбции на исходном цеолите.

Экспериментальная часть

Реагенты, растворы и аппаратура. Исходные растворы соли меди(II) (1,055 мг/мл) и тиосульфата натрия (0,0308 моль/л) готовили согласно руководству [12] и стандартизовали иодометрически [13]. Растворы меньшей концентрации готовили в день

*Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева, кафедра аналитической химии (polyanskov_aleks@mail.ru).

использования разбавлением соответствующих исходных растворов. Ацетон и хлороформ для растворения висмута I имели квалификацию "х.ч.". Буферные растворы готовили из $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ("ч.д.а."), CH_3COOH , NH_4Cl ("ч.д.а.") и NH_3 ("ч.д.а."). Кислотность растворов контролировали с помощью стеклянного электрода на иономере рН-340. Величину концентрации остаточных и сорбированных ионов меди определяли иодометрическим титрованием при рН 4–5 и подтверждали в ряде случаев атомно-абсорбционным методом или спектрофотометрически реакцией с 4-(2-пиридилазо)резорцином [14]. В качестве исходного носителя использовали добытый открытым способом цеолит из месторождения, расположенного в Республике Мордовия (Атяшевский район, 60 км северо-восточнее Саранска).

Приготовление сорбента. Природный цеолит дробили, просеивали, собирая фракцию с размером гранул 1,5–2,0 мм, и просушивали при 120–130°C до получения постоянной камневидной массы однородного светло-серого (цементного) цвета. В работе использовали сорбент, приготовленный тремя разными способами. Сорбент I – исходный цеолит, обработанный описанным выше способом; сорбент II – цеолит, находившийся в течение 20 мин в контакте с раствором висмута I в ацетоне, а затем отфильтрованный; сорбент III – сорбент II с полным испарением ацетона. Чаще всего использовали сорбент II. Навеску сорбента I (5 г) обрабатывали 10 мл $1\cdot 10^{-2}$ М раствора висмута I в ацетоне (либо в смесях ацетон–хлороформ в объемных соотношениях 3:7 или 1:1). При изучении особенностей иммобилизации самого реагента фазы контактировали в течение 20 мин, в других случаях – до полного испарения растворителей (до постоянной массы). Получали сорбент с емкостью по модификатору $2\cdot 10^{-5}$ моль на 1 г матрицы; 1 г модифицированного висмутом цеолита извлекает 0,64 мг меди при стехиометрии комплекса медь:висмут = 1:2.

Сорбция в статическом режиме. К 10 мл раствора меди с известной концентрацией и определенным значением рН прибавляли 0,5 г сорбента, встряхивали в течение заданного времени и отделяли твердую фазу фильтрованием. В фильтрате определяли остаточную концентрацию ионов меди.

Сорбция в динамическом режиме. В колонку диаметром 20 мм помещали 5 г сорбента и пропускали раствор меди с известной концентрацией при рН 5 со скоростью 3 мл/мин, собирая порции по 15 мл и определяя в каждой концентрации ионов меди.

Десорбция. Сорбент с сорбатом помещали в фарфоровый тигель, высушивали до удаления влаги и прокаливали при 500°C в течение 10 мин. После охлаждения остаток обрабатывали 1 М H_2SO_4 (по 3 мл на 1 г сорбента), отфильтровывали твердую фазу и промывали ее на фильтре небольшими порциями дистиллированной воды (5 мл). Фильтрат нейтрализовали до рН 4–5 и определяли содержание меди.

Расчеты. Степень извлечения (R , %) рассчитывали по формуле

$$R = [(c_0 - c_b)/c_0] \times 100\% ,$$

где c_0 – исходное содержание меди, а c_b – содержание меди в растворе после сорбции; концентрацию сорбированной меди определяли по разности.

Результаты и их обсуждение

Выбор реагента и носителя. В качестве иммобилизуемого реагента выбран висмут I, так как он обладает качествами, необходимыми для концентрирования тяжелых металлов на кремнеземсодержащих носителях: быстро образуются устойчивые комплексные соединения; мала растворимость в воде как реагента, так и образующихся хелатов большинства металлов в широком интервале рН; устойчив в кислых средах; в молекуле присутствуют электроотрицательные атомы, способствующие образованию межмолекулярных связей с поверхностью носителя; хорошо растворяется в легколетучих растворителях, позволяя сорбировать реагент на пористой основе.

Выбор в качестве носителя природного цеолита обусловлен его высокой пористостью, хорошими физико-механическими характеристиками, благоприятными для сорбционного концентрирования тяжелых металлов в виде хелатов, а также потребностью в изучении возможности применения природных пористых кремнеземсодержащих материалов для подобных процессов.

Оптимальное время контакта фаз. Влияние времени контакта фаз (t) на извлечение меди в статическом режиме при рН 5 приведено в табл. 1 (содержание меди 781,6 мкг, масса сорбента II 0,5 г).

Видно, что степень извлечения достигает 30% за сравнительно небольшое время (10–20 мин), однако постоянной (~60%) становится через 140 мин. Это можно объяснить тем, что висмут I, адсорбированный на части активной поверхности цеолита, довольно быстро извлекает ионы меди за счет комплексообразования, в то же время остающаяся незанятой часть ее также сорбирует медь из раствора, но с гораздо меньшей скоростью, причем этот процесс об-

Таблица 1

t , мин	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100	120	130	140	150
R , %	29	33	34	37	42	44	46	49	50	53	57	58	59	59

ратим. Время контакта, выбранное для дальнейшей работы, составляло 120 мин.

Влияние pH раствора. Выбранные для исследования реагент и кремнеземсодержащий носитель обладают весьма заметными протолитическими свойствами. Кроме того, определяемый ион в зависимости от pH и наличия определенных компонентов раствора может существовать в виде различных комплексных частиц. Поэтому важным параметром, влияющим на извлечение меди(II) полученным сорбентом, является кислотность контактирующего с ним раствора. Характер этого влияния на сорбцию в статических условиях при pH 3–10 (ацетатно-аммиачные буферные растворы) показан в табл. 2 (содержание меди 781,6 мкг, масса сорбента II – 0,5 г, время контакта 120 мин; приведены средние значения R из трех параллельных опытов, индексы указывают на вид сорбента).

Таблица 2

pH	3	4	5	6	7	8	9	10
R_I , %	8,5	19,0	38,5	81,0	79,5	59,5	40,5	67,0
R_{II} , %	20	30	57	74	77	61	69	85

Видно, что ионы меди сорбируются обоими сорбентами. На обеих зависимостях выражено по одному максимуму (pH 6–7) и минимуму (pH 8–9) степени извлечения меди из раствора. В более кислой среде (pH < 3) разрушаются карбонатные примеси носителя, что приводит к помутнению анализируемых растворов. Особенно ярко это было выражено при кислотности 0,1–1,0 М. Сравнение восходящих ветвей этих кривых в области pH 3–5 показывает, что модифицированный цеолит сорбирует в 1,5–3 раза больше по сравнению с исходным, что свидетельствует об активном участии реагента в процессе сорбции за счет хелатообразования. При pH 6–7 величина R достигает 75–80%. При pH 8–9 на кривых наблюдается минимум, обусловленный, вероятно,

изменением механизма сорбции при переходе меди(II) в другое ионное состояние за счет взаимодействия ее с компонентом буферного раствора (NH_3). В более щелочных средах (pH > 10) наблюдалась десорбция висмута I с цеолита вследствие его ионизации и перехода в водорастворимую анионную форму. Оптимальным для сорбции меди(II) является интервал pH 6–7. В дальнейшем для более полного учета роли органического реагента было выбрано значение pH 5,0.

Импрегнирование цеолита раствором висмута I. При подготовке сорбента необходимо знать особенности взаимодействия носителя и иммобилизуемого на нем реагента в среде органического растворителя, в частности оптимальное время пропитки или характер сорбции реагента. Для этого сорбент готовили импрегнированием навески цеолита (5 г) 10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ М раствора реагента в смеси ацетон–хлороформ (1:1) и последующим: а) полным испарением растворителей (рис. 1, сорбент III); б) отделением раствора через 20 мин и высушиванием остатка при комнатной температуре (сорбент II). В целях увеличения пористости цеолит перед иммобилизацией реагента во всех случаях высушивали в течение 1 ч при 120–130°C. На полученных таким образом сорбентах изучена сорбция меди(II) в динамическом режиме при pH 5,0. График зависимости степени извлечения от объема пропущенного раствора меди приведен на рис. 1. График показывает гораздо большую емкость сорбента III по сравнению с сорбентами I и II. Интересен факт, что емкость сорбента II, контактировавшего в течение 20 мин с раствором висмута I, меньше этой же величины для исходного сорбента I. Исходя из предположения о том, что сам реагент сорбируется на носителе за счет сил межмолекулярного взаимодействия между поверхностными силанольными группами цеолита и электроотрицательными атомами висмута I, это можно объяснить следующим. В среде малополярных ($\epsilon_{\text{ац}}^{298} = 20,9$ и $\epsilon_{\text{хл}}^{298} = 4,8$) по сравнению с водой ($\epsilon^{298} = 78,3$) органических растворителей эти водородные связи весьма слабы, что уменьшает сорбцию реагента. Между тем поры носителя заполняются молекулами растворителей, на-

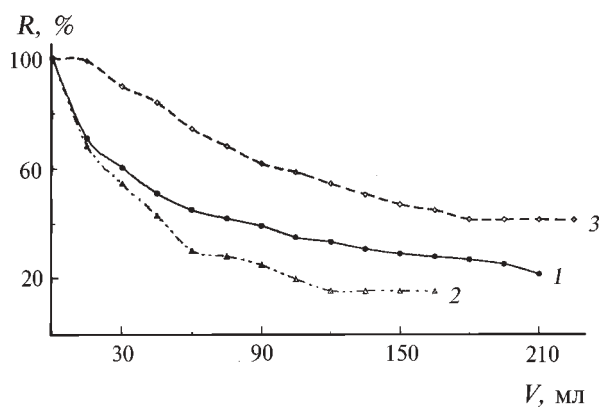


Рис. 1. Влияние способа подготовки сорбента на сорбцию меди (R , %) в динамических условиях (исходная концентрация меди 74,25 мкг/мл, рН 5,0, масса сорбента 5 г, диаметр колонки 20 мм, скорость 3 мл/мин); сорбент: 1 – I; 2 – II; 3 – III

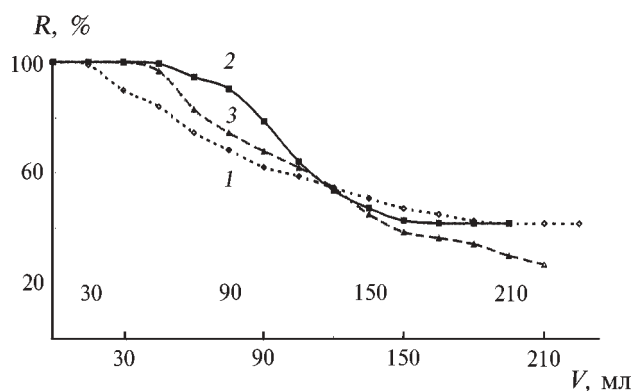


Рис. 2. Влияние природы растворителя на извлечение меди сорбентами с иммобилизованным висмутолом I (условия указаны в подписи к рис. 1). Сорбенты получены иммобилизацией из растворов: 1 – ацетон–хлороформ (1:1); 2 – ацетон; 3 – ацетон–хлороформ (3:7)

ходящихся в избытке и снижающих на нем долю активной поверхности. Это приводит к затруднению сорбции других частиц. При постепенном испарении растворителей увеличиваются концентрация реагента и диэлектрическая проницаемость, что способствует вытеснению с поверхности носителя ацетона и хлороформа молекулами реагента. Результаты эксперимента показывают, что использование сорбента III более предпочтительно. Вполне возможно, что при уменьшении внутреннего диаметра колонки и при том же количестве сорбента высота слоя сорбента будет в 3–4 раза выше, скорость подачи раствора меньше, и полнота сорбции будет достигаться при меньших объемах раствора. Однако вид кривых сорбции должен сохраниться.

Растворители для висмутола I при импрегнировании цеолита. Висмутол I мало растворим в воде и органических растворителях малой и средней полярности, таких как CCl_4 , CHCl_3 , C_6H_{14} и др. Для его растворения наиболее часто используют ацетон. В данной работе для приготовления сорбента применяли растворы висмутола I в ацетоне, а также в смесях (1:1) и (3:7) ацетона с хлороформом (рис. 2). Полученными таким образом сорбентами в динамическом режиме извлекали ионы меди(II) при рН 5,0. Видно, что природа растворителя для приготовления раствора иммобилизуемого реагента влияет на сорбцию меди(II). В случае применения чистого ацетона сорбция идет вначале более эффективно, но сорбент быстрее насыщается. Известно, что в ацетоне висмутол I существует преимущественно в виде дитиокетонной формы [15], которая, не образуя хелатов, является неактивной, но в присутствии ионов комплексообразователя (в нашем случае Cu^{2+}) таутомерное равновесие в молекуле реагента смещается в сторону образования тион-тиольной формы, способной к образованию хелатов (кривая 2). В случае использования смесей растворителей эффективнее протекает сорбция при выдерживании цеолита в смеси (3:7) ацетон и хлороформ (кривая 3), где преобладает тион-тиольная форма висмутола I. Видно, что 5 г сорбента даже при рН 5,0 количественно извлекают 3,7 мг меди.

Влияние концентрации меди(II) изучали в динамическом режиме при рН 5,0 с применением сорбента II. Для сравнения степени извлечения из раствора с исходной концентрацией рабочего раствора последнюю уменьшили вдвое. Результаты приведены на

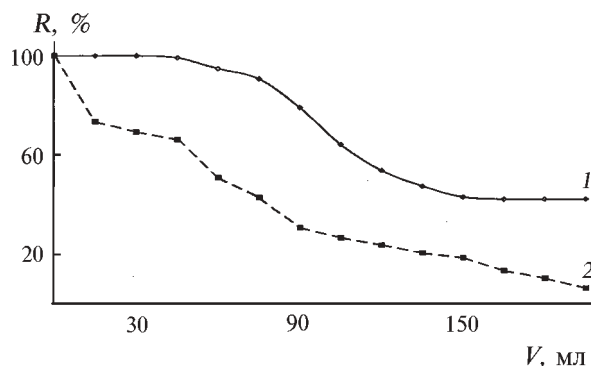


Рис. 3. Влияние исходной концентрации меди на степень ее извлечения сорбентом II в динамических условиях (условия указаны в подписи к рис. 1). Исходные концентрации меди (мкг/мл): 1 – 74,25; 2 – 38,30

рис. 3, из которого видно, что сорбция из раствора с большей концентрацией (кривая 1) гораздо выше. Это отвечает общим закономерностям протекания сорбционных процессов и говорит о том, что сорбент в этом интервале концентраций меди(II) не насыщается.

Десорбция. Одной из важнейших задач при использовании сорбционного концентрирования является поиск удобного способа десорбции аналита. В

данной работе применена описанная выше методика, показавшая во всех случаях хорошую сходимость результатов при потере меди менее 10%. Разрушение хелата с переводением ионов меди в раствор в более мягких условиях (с использованием азотной кислоты вместо температурной обработки) должно еще больше снизить потери, однако определить медь иодометрическим методом из-за окислительного действия нитрат-ионов затруднительно.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Вовк М.В., Сухан В.В. // Укр. хим. журн. 1992. **58**. № 11. С. 962.
2. Кочелаева Г.А., Иванов В.М., Гусейнова А.Р. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2002. **43**. № 3. С. 155.
3. Софьина Н.А., Беклемишев М.К., Капанадзе А.Л., Долманова И.Ф. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. № 3. С. 189.
4. Химия. Большой энциклопедический словарь. М., 1998. С. 675.
5. Шадерман Ф.И. Природные цеолиты в технологиях водоподготовки и очистки сточных вод / Лаб. и технол. исслед. минер. сырья. М., 1998. С. 18.
6. Бырько В.М. Дитиокарбаматы. М., 1984. С. 98.
7. Умланд Ф., Янсен А., Тириг В., Вюниш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. М., 1975. С. 334.
8. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Заюкова Н.Д. // Труды Комиссии по аналитической химии. М., 1969. **17**. С. 218.
9. Пилипенко А.Т., Пилипенко Л.А., Зубенко А.И. Органические реагенты в неорганическом анализе. Киев, 1994.
10. Бусев А.И., Симонова Л.Н., Лебедева С.П., Берлова Т.Э. // ЖАХ. 1970. **25**. № 9. С. 1777.
11. Самкаева Л.Т. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М., 1995. С. 15.
12. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М., 1970.
13. Основы аналитической химии / Под ред. Ю.А. Золотова. М., 2002. С. 94.
14. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. № 6. С. 570.
15. Самкаева Л.Т., Симонова Л.Н., Бусев А.И., Гень Л.И., Дородных В.П. // ЖАХ. 1979. **34**. № 2. С. 226.

Поступила в редакцию 01.07.04

SORPTION OF COPPER(II) IONS BY BISMUTHOL I IMMOBILIZED ON NATURAL ZEOLYTE

(Division of Analytical Chemistry)

V.M. Ivanov, R.A. Polyanskov, A.A. Sedova

By immobilization of bismuthol I on natural zeolyte is received a sorbent for extraction of heavy metals from solutions. The optimum conditions sorption of copper(II) ions are found. In static conditions pH 5, time of contact of phases for achievement of balance 140 mines. In dynamic conditions the influence of a nature of the solvent and way impregnation of zeolyte by a solution bismuthol I is shown, and also concentration of copper ions on sorption. Is established, that at copper desorption by thermal processing of sorbent at 500°C of its loss less than 10 % makes.