

Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.Н. Швец

СОРБЦИЯ Cd(II) ИЗ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ НИТРАТНЫХ РАСТВОРОВ ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ ОРГАНОКРЕМНЕЗЕМАМИ

Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко
НАН Украины, г. Киев
shvec_sasha@mail.ru

Изучено влияние солей жесткости, моделирующих мягкую и жесткую воды, на сорбцию следовых количеств Cd(II) β-циклодекстринсодержащими кремнеземами, которые отличаются химической природой сорбционных центров. Продемонстрировано высокое сродство органо кремнеземов к Cd(II) при сорбции его из многокомпонентных растворов. Равновесная сорбция катионов из водных нитратных растворов в широком интервале концентраций описана с помощью моделей Ленгмюра и Фрейндлиха и интерпретирована с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований Пирсона.

Ключевые слова: нитрат кадмия, органо кремнезем, сорбция, соли жесткости, β-циклодекстрин.

Введение. Кадмий и его соединения являются неразлагающимися высокотоксическими веществами с максимально допустимым содержанием в питьевой воде 0,001 мг/дм³ [1]. Соединения кадмия могут накапливаться в организме человека и вызывать анемию, нарушение функций легких, печени и почек [2]. В связи с этим актуальной является разработка новых высокоэффективных сорбентов не только для извлечения следовых количеств соединений кадмия из питьевой воды, но также и для экспресс-анализа их содержания, в том числе и в снеговых, сточных и грунтовых водах, биологических жидкостях, лекарствах, пищевых продуктах.

Наиболее перспективны для этих целей неорганические комплексобразующие материалы благодаря их более высокой специфичности и селективности по сравнению с ионообменными материалами при сорбции из разбавленных растворов [3 – 13]. Они сочетают в себе высо-

© Л.А. Белякова, Д.Ю. Ляшенко, А.Н. Швец, 2014

кое сродство химически закрепленных органических функциональных групп к сорбируемым ионам и хорошие кинетические параметры ненабухающих матриц. Кроме того, неорганические сорбенты, как правило, более устойчивы к внешним механическим, химическим и термическим воздействиям [14, 15]. Однако следует учитывать, что присутствие посторонних ионов в растворах, например солей жесткости, может существенно изменять свойства сорбционно-активных материалов.

Цель данной работы – изучение влияния солей жесткости на сорбцию следовых количеств Cd(II) из водных нитратных растворов с помощью органокремнеземов, отличающихся химической природой боковых функциональных групп привитых молекул β-циклодекстрина (β-CD).

Методика эксперимента. Нанопористый аморфный кремнезем – силохром С-120 с содержанием изолированных силанольных групп 0,4 ммоль/г, средним диаметром пор 40 нм и удельной поверхностью 118 м²/г служил исходной матрицей для синтеза β-циклодекстринсодержащих органокремнеземов. β-циклодекстрин ("Fluka", концентрация основного вещества – не менее 99 %) использовали без дополнительной очистки после предварительного вакуумирования при 105°C в течение 7 ч.

Синтез β-циклодекстринсодержащих кремнеземов проводили путем последовательных многостадийных химических реакций в поверхностном слое исходного силохрома. Протекание химических реакций на поверхности кремнезема контролировали с помощью химического анализа продуктов реакций [16–18]. Химическую иммобилизацию β-CD осуществляли по нижнему (узкому) краю молекул циклических олигосахаридов, при этом широкий край с четырнадцатью боковыми функциональными группами оставался доступным для взаимодействия с компонентами нитратных растворов. Структурно-сорбционные параметры, строение и химический состав поверхностного слоя органокремнеземов определяли с помощью низкотемпературной адсорбции-десорбции азота, потенциометрического титрования, элементного, химического и термогравиметрического анализов, а также данных ИК-спектроскопии (табл. 1, 2).

Сорбцию катионов изучали методом отдельных навесок из нитратных водных растворов (рН~1) с мольным отношением компонентов Cd : (Ca+Mg) = 1:10 и 1:100 при 22°C в статических условиях. Концентрации растворов варьировали в интервалах: 3,2·10⁻⁴– 4,4·10⁻³ М для Cd(NO₃)₂, 3,0·10⁻³–1,6·10⁻² М (мягкая вода) и 3,0·10⁻²– 1,6·10⁻¹ М (жест-

кая вода) для $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ [1]. Содержание $\text{Cd}(\text{II})$ в исходных и равновесных растворах определяли спектрофотометрическим, а сумму $\text{Ca}(\text{II})$ и $\text{Mg}(\text{II})$ – комплексонометрическим методами.

Таблица 1. Элементный состав и структурно-сорбционные параметры синтезированных β -циклодекстринодержащих кремнезёмов

Органо-кремнезём	Концентрация химических элементов, %					$S_{\text{уд}}$ (по БЭГ), $\text{м}^2/\text{г}$	$d_{\text{пор}}^{\text{нм}}$	$V_{\text{пор}}^{\text{см}^3/\text{г}}$
	H	C	N	Br	S			
1	0,40	1,60	0,40	–	–	98	29	0,58
2	0,60	2,20	0,40	0,70	0,20	95	24	0,50
3	0,65	2,30	0,80	–	0,50	90	17	0,42

Таблица 2. Строение поверхности β -циклодекстринодержащих кремнезёмов

Органо-кремнезём	Концентрация привитого β -CD, ммоль/г	Тип боковых функциональных групп широкого края молекулы β -CD	Кол-во боковых функциональных групп β -CD
1	0,02	Вторичные спиртовые	14
2	0,01	Вторичные спиртовые, бромоацетильные	5
			9
3	0,01	Вторичные спиртовые, тиосемикарбазидоацетильные	5
			9

Изотермы сорбции были проанализированы с использованием уравнений Фрейндлиха [19] и Ленгмюра [20]. Коэффициенты выделения R_L , распределения K_d и селективности β рассчитывали, как описано в [4, 21].

Результаты и их обсуждение. β -циклодекстринодержащие кремнезёмы не поглощают катионы кальция и магния из растворов с молярным отношением $\text{Cd} : (\text{Ca} + \text{Mg}) = 1 : 10$. Вместе с тем сорбционная емкость по $\text{Cd}(\text{II})$ в присутствии солей жесткости сохраняется только у органо-кремнезема 3, а для органо-кремнезёмов 1 и 2 уменьшается соответственно на 16 и 4 % (см. рис. 1). Одинаковая форма изотерм сорбции катионов $\text{Cd}(\text{II})$ и близкие величины емкости при сорбции из индивидуального раствора нитрата кадмия (рис. 2) и из многокомпонентных растворов с содержа-

нием солей жесткости на порядок выше (см. рис. 1), чем концентрация Cd(II), свидетельствуют о том, что присутствие катионов Ca(II) и Mg(II) практически не уменьшает сорбцию следовых количеств Cd(II).

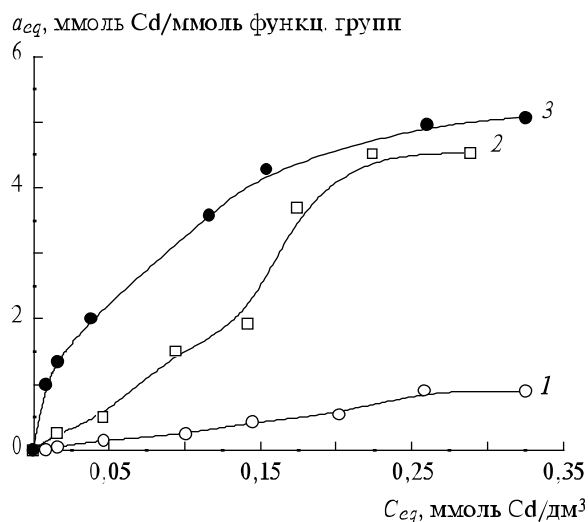


Рис. 1. Изотермы сорбции Cd(II) β-циклодекстринодержащими кремнеземами (1 – 3) из многокомпонентных растворов с молярным отношением Cd : (Ca+Mg) = 1 : 10.

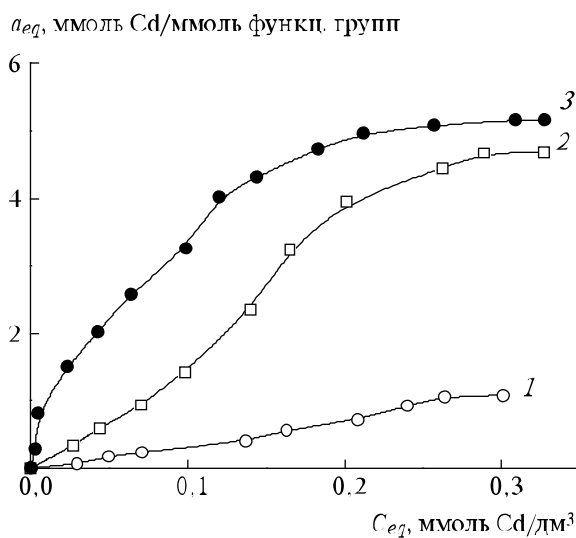


Рис. 2. Изотермы сорбции Cd(II) β-циклодекстринодержащими кремнеземами (1 – 3) из индивидуальных нитратных растворов.

Изотермы сорбции катионов Cd(II) из растворов с Cd : (Ca+Mg) = 1 : 10 линеаризуются в координатах уравнения Фрейндлиха (табл. 3), как и для сорбции Cd(II) из индивидуальных растворов. Нами было установлено, что внутренняя полость β-CD не принимает участия в сорбции катионов металлов, так как занята нитрат-анионом, а остаточные аминопропильные группы и функциональные группы узкого края молекул циклических олигосахаридов, привитых к поверхности, неактивны при pH~1. Следовательно, центрами сорбции катионов Cd(II) могут быть только боковые группы верхнего края β-циклодекстрина и его функциональных производных: вторичные спиртовые группы (органокремнезем 1), бромоацетильные и вторичные спиртовые группы (органокремнезем 2), тиосемикарбазидоацетильные и вторичные спиртовые группы (органокремнезем 3).

Таблица 3. Параметры уравнения изотермы Фрейндлиха для сорбции Cd(II) из индивидуальных и многокомпонентных нитратных растворов β-циклодекстринсодержащими кремнеземами

Органо-кремнезем	Cd(NO ₃) ₂			Cd : (Ca+Mg) = 1 : 10		
	1/n	K _F , мг/г	R ²	1/n	K _F , мг/г	R ²
1	0,80	3,90 ± 0,23	0,99	1,30	3,78 ± 0,23	0,97
2	1,00	4,30 ± 0,26	0,99	1,13	4,08 ± 0,24	0,98
3	1,25	5,50 ± 0,33	0,99	0,47	5,13 ± 0,30	0,99

Таким образом, "гетерогенность" поверхности изученных β-циклодекстринсодержащих кремнезёмов может быть вызвана либо сорбцией Cd²⁺ (46 %) или Cd(NO₃)⁺ (43 %) на двух различных типах центров, либо существенно различающимся сродством одно- и двухвалентных катионов к поверхности органокремнезёмов. Более вероятным кажется второй случай, так как органокремнезем 1 имеет только один тип активных центров, а сорбция Cd(II) описывается уравнением изотермы Фрейндлиха для гетерогенных поверхностей. Константы Фрейндлиха K_F для сорбции катионов кадмия из многокомпонентных растворов (см. табл. 3) немного уступают по величине константам сорбции из индивидуальных нитратных растворов. Это

является также доказательством незначительного вклада солей жесткости в суммарный сорбционный процесс. Константа $1/n$ увеличивается при сорбции Cd(II) из индивидуальных нитратных растворов в ряду: органокремнезем 1 < органокремнезем 2 < органокремнезем 3. При сорбции Cd(II) из многокомпонентных нитратных растворов порядок изменения константы $1/n$ обратный. Для органокремнеземов 1 и 2 величины константы $1/n$ даже больше, чем в случае сорбции Cd(II) из индивидуальных растворов. Это, по-видимому, связано с существенным увеличением отрицательного заряда поверхности β -циклодекстриносодержащих кремнеземов (в результате образования комплексов включения " β -циклодекстрин – нитрат-анион"), что приводит к интенсификации сорбции Cd(II). Для органокремнезема 3, имеющего наиболее активные центры комплексообразования с Cd(II), низкая величина константы $1/n$ обусловлена, скорее всего, уменьшением подвижности катионов с увеличением на два порядка ионной силы растворов.

При сорбции Cd(II) из растворов с Cd : (Ca+Mg) = 1 : 100 (рис. 3) емкость β -циклодекстриносодержащих кремнеземов достигается в области более низких концентраций, чем для индивидуальных растворов нитрата кадмия и растворов с Cd : (Ca + Mg) = 1 : 10 (см. рис. 1, 2).

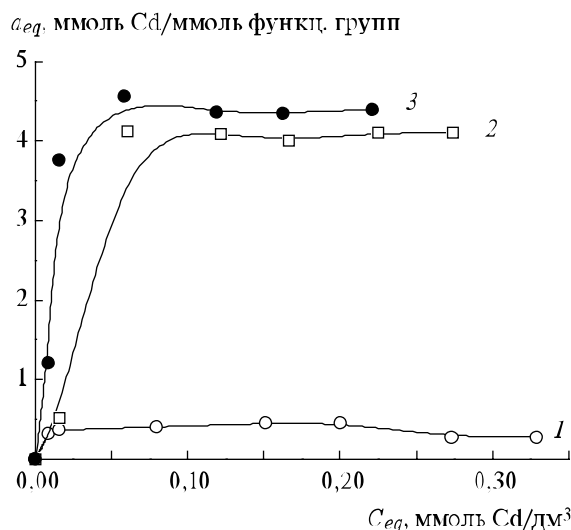


Рис. 3. Изотермы сорбции Cd(II) β -циклодекстриносодержащими кремнеземами (1 – 3) из многокомпонентных растворов с мольным отношением Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100.

Это может быть связано с более высоким содержанием нитрат-анионов в поверхностном слое органокремнезёмов, что повышает эффективность сорбции Cd(II). Сорбционная ёмкость (по кадмию) существенно уменьшается (на 75 %) по сравнению с индивидуальными растворами нитрата кадмия для органокремнезёма 1, а для органокремнезёмов 2 и 3 – соответственно на 13 и 15 % (см. рис. 3). Кроме того, для органокремнезёмов 1 и 2 одновременно с сорбцией Cd(II) наблюдается и сорбция солей жесткости, более заметная в случае органокремнезёма 1 (рис. 4).

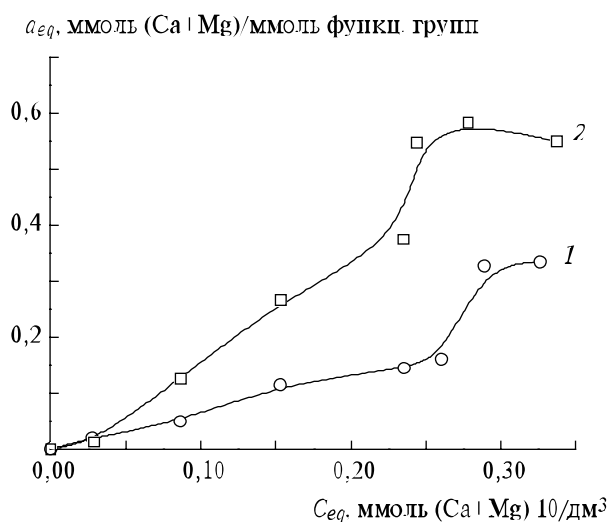


Рис. 4. Изотермы сорбции солей жесткости β -циклодекстриносодержащими кремнеземами (1, 2) из многокомпонентных растворов с мольным отношением $Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100$.

Полученные результаты находят объяснение с позиций теории жестких и мягких кислот и оснований [22, 23]. Катионы Cd(II) являются мягкими кислотами, которые, как правило, образуют прочные комплексы с мягкими основаниями. Катионы Ca(II) и Mg(II) как жесткие кислоты предпочтительно взаимодействуют с жесткими основаниями. "Мягкость" центров сорбции β -циклодекстриносодержащих кремнезёмов растет в ряду: вторичные спиртовые < бромоацетильные < тиосемикарбазидоацетильные группы. Следовательно, катионы Cd(II) при образовании поверхностных комплексов будут отдавать предпочтение бромоацетильным и тиосемикарбазидоацетильным группам, а катионы Ca(II) и Mg(II) – вторичным спиртовым группам. Действительно, значительная сорбция катионов Ca(II) и Mg(II) из растворов с

$Cd : (Ca+Mg) = 1 : 100$ наблюдается для органокремнезема 1, тогда как органокремнезем 3 их вообще не сорбирует (см. рис. 4).

Изотермы сорбции $Cd(II)$ на органокремнеземах 1 – 3 из растворов с $Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100$ хорошо описываются уравнением Ленгмюра для монослойной сорбции на локализованных центрах энергетически однородной поверхности [20], в отличие от сорбции $Cd(II)$ из индивидуальных растворов нитрата кадмия, которая соответствует изотерме Фрейндлиха для неоднородных поверхностей [19]. По-видимому, при сорбции из многокомпонентных нитратных растворов с высокой ионной силой отрицательный заряд поверхности β -циклодекстринсодержащих кремнезёмов нивелирует различия сорбционного сродства отдельных активных центров поверхности к катионам кадмия. Емкость монослоя a_m (по кадмию) для этих кремнезёмов при сорбции из растворов с $Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100$ (табл. 4) меньше, чем величины K_F для растворов с $Cd : (Ca + Mg) = 1 : 10$ (см. табл. 3). Особенно заметно снижается концентрация $Cd(II)$ в монослое для органокремнезема 1.

Таблица 4. Параметры уравнения изотермы Ленгмюра для сорбции $Cd(II)$ из растворов с $Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100$ β -циклодекстринсодержащими кремнеземами

Органокремнезем	$K_L \cdot 10^{-4}$, дм ³ /мг	a_m , мг/г	R_L	R^2
1	$4,03 \pm 0,20$	$0,62 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,04$	0,96
2	$125,40 \pm 6,27$	$3,67 \pm 0,18$	$0,010 \pm 0,001$	0,99
3	$83,38 \pm 4,17$	$3,95 \pm 0,20$	$0,060 \pm 0,003$	0,99

Эти результаты находятся в полном соответствии с данными об одновременной сорбции на органокремнеземе 1 катионов $Cd(II)$, $Ca(II)$ и $Mg(II)$, а также с химическим анализом органокремнезёмов после сорбции $Cd(II)$ из растворов различного состава (табл. 5). Сорбционная способность β -циклодекстринсодержащих кремнезёмов (по кадмию), коэффициенты распределения и селективности (табл. 6) изменяются симбатно с комплексообразующей способностью боковых функциональных групп широкого края привитых молекул циклических олигосахаридов при сорбции как из индивидуальных, так и многокомпонентных нитратных растворов.

Таблица 5. Мольное отношение [Cd(II)] : [β-циклодекстрин] на поверхности органо-кремнезёмов после сорбции из индивидуальных и многокомпонентных растворов

Органо-кремнезём	Мольное отношение [Cd(II)] : [β-циклодекстрин]		
	Cd(NO ₃) ₂	Cd : (Ca + Mg) = 1 : 10	Cd : (Ca + Mg) = 1 : 100
1	1,0 : 1,0	0,9 : 1,0	0,3 : 1,0
2	4,0 : 1,0	4,0 : 1,0	4,0 : 1,0
3	5,0 : 1,0	5,0 : 1,0	4,4 : 1,0

Таблица 6. Коэффициенты распределения и селективности для сорбции Cd(II) β-циклодекстринсодержащими органокремнеземами

Органо-кремнезём	Коэффициент распределения K _d , см ³ /г		Коэффициент селективности β _{Cd/(Ca + Mg)}
	Cd(NO ₃) ₂	Ca(NO ₃) ₂ + Mg(NO ₃) ₂	
1	125	4	31
2	200	0,43	465
3	340	0,15	2266

Выводы. Изучено влияние солей жесткости на сорбцию Cd(II) из водных нитратных растворов β-циклодекстринсодержащими кремнеземами, которые отличаются химической природой центров сорбции. Установлено, что соли жесткости практически не снижают сорбцию следовых количеств Cd(II), а их 100-кратный избыток даже повышает эффективность сорбции последнего и нивелирует различия активности сорбционных центров синтезированных органокремнезёмов. Аналогичным образом присутствие в водных растворах других "жестких" кислот, например Fe³⁺, Cr³⁺, Co³⁺, не будет снижать селективность сорбции катионов кадмия на исследуемых кремнеземах. Полученные результаты могут служить научной основой химического конструирования центров сорбции катионов на поверхности нанопористых кремнезёмов для решения конкретных научных и прикладных задач, связанных с выделением, концентрированием и экспресс-анализом воды и водных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы фундаментальных исследований НАН Украины "Наноструктурные системы, наноматериалы, нанотехнологии".

Резюме. Вивчено вплив солей жорсткості, що моделюють м'яку та жорстку воду, на сорбцію слідових кількостей Cd(II) β -циклодекстринвмісними кремнеземами, які відрізняються хімічною природою сорбційних центрів. Продемонстровано високу спорідненість органіокремнеземів до Cd(II) при сорбції з багатокомпонентних розчинів. Рівноважну сорбцію катіонів з водних нітратних розчинів у широкому інтервалі концентрацій описано за допомогою моделей Ленгмюра і Фрейндліха та інтерпретовано з позицій теорії жорстких і м'яких кислот та основ Пірсона.

L.A. Belyakova, D.Yu. Lyashenko, O.M. Shvets

SORPTION OF Cd(II) FROM MULTICOMPONENT NITRATE SOLUTIONS BY FUNCTIONAL ORGANOSILICAS

Summary

Influence of salts of water hardness, simulating soft and hard water, on sorption of trace amounts of Cd(II) by means of β -cyclodextrin-containing silicas, which differ by chemical nature of sorption sites, has been studied. It was shown the high affinity of organosilicas to Cd(II) ions at sorption from multicomponent solutions. The equilibrium sorption of cations from aqueous nitrate solutions in wide concentration ranges has been described by Langmuir and Freundlich models and interpreted according to the Pearson's theory of hard and soft acids and bases.

Список использованной литературы

- [1] *Державні санітарні правила і норми "Гігієнічні вимоги до води питної, призначеної для споживання людиною" // Офіц. вісн. України. – 2010. – № 51. – С. 99.*
- [2] *Куценко С.А. Основы токсикологии. – СПб: Фолиант, 2004. – 715 с.*
- [3] *Мясоедова Г.В., Саввин С.В. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984. – 172 с.*
- [4] *Marhol M. Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and Use in Inorganic Chemistry. – Prague: Academia, 1982. – 520 p.*
- [5] *Иониты в химической технологии / Под ред. Б.П. Никольского и П.Г. Романкова. – Л.: Химия, 1982. – 416 с.*

- [6] Mohan D., Pittman C.U., Steele P.H. // *J. Colloid. Interface Sci.* – 2006. – **297**, N 2. – P. 489 – 404.
- [7] Zhao D., Chen S., Yang S., Yang X., Yang S. // *Chem. Eng. J.* – 2011. – **166**, N 3. – P. 1010 – 1016.
- [8] Gutierrez-Segura E., Solache-Rios M., Colin-Cruz A., Fall C. // *J. Environ. Manage.* – 2012. – **97**. – P. 6 – 13.
- [9] Hydari Sh., Sharififard H., Nabavinia M., Parvizi M. // *Chem. Eng. J.* – 2012. – **193/194**. – P. 276 – 282.
- [10] Dabrowski A., Hubicki Z., Podkoscielny P., Robens E. // *Chemosphere.* – 2004. – **56**, N 2. – P. 91 – 106.
- [11] Soldatov V.S., Zelenkovskii V.M., Orlovskaya L.A. // *React. Funct. Polym.* – 2011. – **71**, N 1. – P. 49 – 61.
- [12] Mansour M.S., Ossman M.E., Farag H.A. // *Desalination.* – 2011. – **272**, N 1/ 3. – P. 301 – 305.
- [13] Copello G.J., Diaz L.E., Dall Orto V.C. // *J. Hazard. Materials.* – 2012. – **217/218**. – P. 374 – 381.
- [14] Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – К.: Наук. думка, 1991. – 264 p.
- [15] Iler R.K. The Chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica. – New York: Wiley-Interscience, 1979. – 866 p.
- [16] Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N., Ryabov S.V., Danil de Namor A.F. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – **283**, N 2. – P. 488 – 494.
- [17] Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Варварин А.М., Рябов С.В., Керча Ю.Ю. // *Укр. хим. журн.* – 2005. – **71**, № 8. – С. 86 – 92.
- [18] Polonskaya I.N., Belyakova L.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1993. – **50**, N 1/2. – P. 344 – 347.
- [19] Freundlich H., Heller W.J. // *J. Amer. Chem. Soc.* – 1939. – **61**, N 8. – P. 2228 – 2230.
- [20] Langmuir I. // *Ibid.* – 1918. – **40**, N 9. – P. 1361 – 1403.
- [21] Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. // *J. Colloid Interface Sci.* – 2006. – **295**, N 1. – P. 21 – 32.
- [22] Pearson R. G. // *J. Chem. Educ.* – 1968. – **45**, N 10. – P. 643 – 648.
- [23] Marcus Y. // *Isr. J. Chem.* – 1972. – **10**. – P. 659 – 683.

Поступила в редакцию 21.02. 2013 г.