

УДК 54.04

**КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА  
ГУАНИЛГИДРАЗОНА ТИОФЕН-2-КАРБАЛЬДЕГИДА И НЕКОТОРЫЕ  
КИНЕТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СОРБЦИОННОГО  
ЦЕЛЛЮЛОЗНОГО МАТЕРИАЛА НА ЕГО ОСНОВЕ ДЛЯ  
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РТУТИ (II)<sup>1</sup>**

*Темердашев З. А.<sup>2</sup>, Коншина Дж. Н.<sup>3</sup>, Коншин В. В.<sup>4</sup>, Салов Д. И.<sup>5</sup>,  
Логачева Е. Ю.<sup>6</sup>*

ACID-BASE AND COMPLEXION PROPERTIES GUANILHYDRAZONE  
THIOPHENE-2-CARBALDEHYDE AND SOME KINETIC CHARACTERISTICS SORPTION MATERIAL  
BASED CELLULOSE FOR THE CONCENTRATION OF MERCURY (II)

Temerdashev Z. A., Konshina D. N., Konshin V. V., Salov D. I., Logacheva E. Yu.

By means of methods of direct potentiometry and spectroscopy acid-base and chelation behavior of the synthesized guanilhydrazone thiophene-2-carbaldehyde with respect to mercury is studied. Conditional stability constant and acidity constant obtained an analytical reagent are calculated. The possibilities of applying to the cellulose matrix synthesized reagent with the help of a water repelling agent and production of sorption material for the concentration of mercury (II).

Keywords: guanilhydrazone, chelation, mercury.

Различные типы гидразонов ароматических, гетероароматических альдегидов и кетонов широко применяются в аналитической химии, с их использованием созданы эффективные методики определения тяжелых металлов в различных объектах окружающей среды [1, 2]. Легкость их синтеза, возможность варьирования заместителей и наличие дополнительных донорных атомов в молекуле гидразона, способных к координации, позволяет конструировать как групповые, так и селективные реагенты. Однако в некоторых случаях такие реагенты дороги из-за труднодоступности исходных соединений и их внедрение в практику аналитических ла-

бораторий нецелесообразно. Интерес к применению таких соединений и созданию на их основе сорбционных материалов велик. Известны способы предварительного разделения и концентрирования ртути с применением модифицированных полимерных матриц, таких как хлорметилированный полистирол с привитым аналитическими группировками [3], химически модифицированные силикагели [4–6], хелатообразующие сорбенты [7, 8], а также селективные материалы с молекулярными отпечатками [9].

В настоящей работе, в продолжение наших скрининговых исследований соединений, содержащих гуанилгидразонный фраг-

<sup>1</sup>Работа выполнена при поддержке гранта Президента РФ (МК-2665.2011.3) и госконтракта (16.552.11.7013), выполняемого в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы».

<sup>2</sup>Темердашев Зауаль Ахлоевич, д-р хим. наук, профессор кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: analyt@chem.kubsu.ru.

<sup>3</sup>Коншина Джамия Наировна, канд. хим. наук, научный сотрудник «УНПК» Кубанского государственного университета; e-mail: jfox@list.ru.

<sup>4</sup>Коншин Валерий Викторович, канд. хим. наук, научный сотрудник «УНПК» Кубанского государственного университета; e-mail: organotin@list.ru.

<sup>5</sup>Салов Дмитрий Игоревич, аспирант кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: x-ray\_rus@mail.ru.

<sup>6</sup>Логачева Екатерина Юрьевна, канд. хим. наук, преподаватель кафедры аналитической химии Кубанского государственного университета; e-mail: k.logacheva@mail.ru.

мент [10], изучаются химико-физические характеристики синтезированного гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида с целью оценки возможности применения в химическом анализе объектов окружающей среды.

## 1. Экспериментальная часть

Электронные спектры поглощения в УФ и видимой области в интервале 200–450 нм получены на регистрирующем спектрометре Shimadzu UV-2401 PC ( $l = 10,00$  мм), pH растворов измерялся стеклянным комбинированным электродом ЭСК-10608 на универсальном иономере Эксперт-001 («Эконикс-Эксперт»).

Гуанилгидразон тиофен-2-карбальдегида получали с выходом 76 % по методике, аналогичной описанной в [1], со следующими характеристиками:

$T_{пл.} = 197,5^{\circ}\text{C}$ ;

ЯМР  $^1\text{H}$  (Jeol JNM ECA-400, 400 МГц, ДМСО- $d_6$ ): 7.14 (м,  $J = 4$  Гц, 1H), 7.57 (м, 1H), 7.74 (м, 1H), 8.17 (с. уш, 1H), 8.61 (с. уш, 1H), 12.33 (с. уш, 1H).

ЯМР  $^{13}\text{C}$  128.54, 130.82, 132.69, 137.97, 144.52, 152.77;

ИК-спектр (KBr): 1647 (с.ш.), 1425 (сл.), 1398, 1352, 1371, 1246, 1220, 1103, 1060, 941, 855, 833.

## 2. Методика получения сорбционного материала

Целлюлозные диски («синяя лента») диаметром 25 мм погружали в этанольный раствор, содержащий  $5 \cdot 10^{-2}$  М гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида и 2 % стеариновой кислоты и выдерживали в течении 10 мин. После извлечения из раствора диски сушили между листами фильтровальной бумаги.

Константу ионизации гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида определяли для 50 % (по объему) водно-этанольных растворов. Подготовка комбинированного стеклянного электрода велась по рекомендациям ИЮПАК [11]. Расчет констант ионизации по данным потенциометрического титрования и спектрофотометрии проводили в соответствии с рекомендациями [12]. Ионная сила раствора поддерживалась постоянной введением определенного количества KCl. Через титруемый раствор реагента ( $10^{-2}$  М) продували аргон со скоростью 6–7 мл/мин. Изу-

чение комплексообразующей способности гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида со ртутью в растворе при оптимальном значении pH проводили применяя метод бетта-коррекции [13].

Для получения изотерм сорбции ртути проводились исследования по следующей схеме. В конические колбы, содержащие растворы  $\text{Hg}^{2+}$  с начальными концентрациями металла  $0,5 \cdot 10^{-4}$  М —  $10^{-3}$  М при pH 6, помещали сорбционный фильтр. Концентрирование ртути проводили при периодическом перемешивании до установления состояния равновесия в течение 72 ч., после чего в аликвотной части раствора определяли равновесную концентрацию ртути [14].

При изучении сорбции металла в динамическом режиме раствор ртути с исходной концентрацией 2 мкг/мл прокачивали через фильтр, закрепленный в ячейке-держателе, с постоянной скоростью 0,8 мл/мин, регулируемой перистальтическим насосом ЛАБ-НП-1. Для получения зависимости  $c/c_0 - V$  фракции элюата собирали в мерные колбы объемом 5 мл и определяли в них содержание металла.

Кинетику сорбции металла изучали методом ограниченного объема. Для этого в серию конических колб, содержащих 100 мкг  $\text{Hg}^{2+}$  при pH = 6, помещали по одному модифицированному фильтру, сорбцию металла проводили при непрерывном перемешивании с использованием устройства ЛАБ-ПУ-02 в течение 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120, 145 мин. По истечении указанных промежутков времени отбирали аликвоты объемом 10 мл и определяли в них количество несорбированного металла в водной фазе спектрофотометрически [14].

## 3. Обсуждение результатов

На первом этапе работы проведено изучение кислотно-основных свойств полученного гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида и рассчитана константа ионизации, значение которой взаимосвязано с диапазоном оптимального pH комплексообразования.

На основании полученных кривых потенциометрического титрования растворов гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида определена константа кислотности, значение которой составило  $7,1 \pm 0,1$ , и рассчитаны мольные доли форм реагента в зависимости от pH среды (рис. 1).

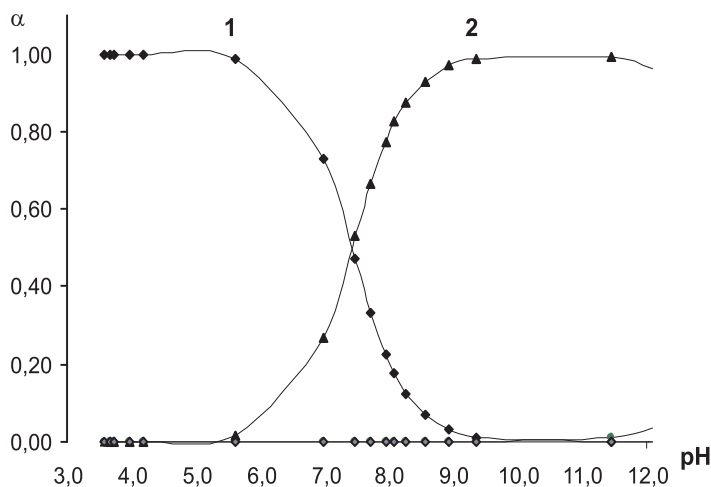


Рис. 1. Зависимость мольных долей форм гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида в растворе от pH

Для подтверждения существования различных форм реагента при различной кислотности среды были зарегистрированы электронные спектры растворов гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида в диапазоне pH 1-8. В интервале значений кислотности среды 1-5 максимум полосы поглощения наблюдается при  $\lambda = 332$  нм ( $\epsilon = 10^5$ ), который при увеличении pH до 8 батохромно смещается на 30 нм с сохранением своей интенсивности ( $\epsilon = 10^5$ ) (рис. 2). Такое изменение в характере электронных спектров может быть вызвано ионизацией гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида в растворе, что согласуется с результатами потенциометрического титрования.

Учитывая кислотно-основное поведение гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида можно предполагать, что эффективное комплексообразование для него будет наблюдаться в диапазоне pH=6-8, в котором лежит значение его pKa и существует равновесие молекулярной и ионизированной форм. Как показали предварительные спектрофотометрические исследования растворов, содержащих гуанилгидразон тиофен-2-карбальдегида и 5-ти кратный мольный избыток ртути, при различных значениях pH растворов, процесс комплексообразования можно наблюдать при pH= 6, которое и было выбрано для дальнейшей работы. Стехиометрию хелата рассчитывали, приме-

няя метод Гарвея-Менинга в интегральной и дифференциальной форме, который показал соотношение реагент : металл 2 : 1. Для определения его условной константы устойчивости выбран подход бета-коррекции, предложенный Гао и позволяющий использовать данные дифференциальной спектрофотометрии. Образующееся в данных условиях комплексное соединение обладает достаточной устойчивостью  $-\lg K = 8,3 \pm 0,6$ , что позволило применить полученный реагент для создания сорбционного материала. Основой для такого материала служила целлюлоза. Физическое закрепление реагента на поверхности матрицы проводили, применяя в качестве гидрофобизатора стеариновую кислоту. На основании спектрофотометрических исследований комплексообразования реагента в растворе, оптимальным значением для проведения сорбции ртути на поверхности полученного сорбента было выбрано pH= 6. Для образующегося на поверхности комплексного соединения был зарегистрирован спектр диффузного отражения, максимум которого батохромно смещен на 20 нм по сравнению с максимумом комплексного соединения в растворе (рис. 3).

Полученные характеристики позволили перейти к созданию сорбционного материала на основе синтезированного реагента и оценке его свойств. Для определения параметров, характеризующих предельную сорбционную

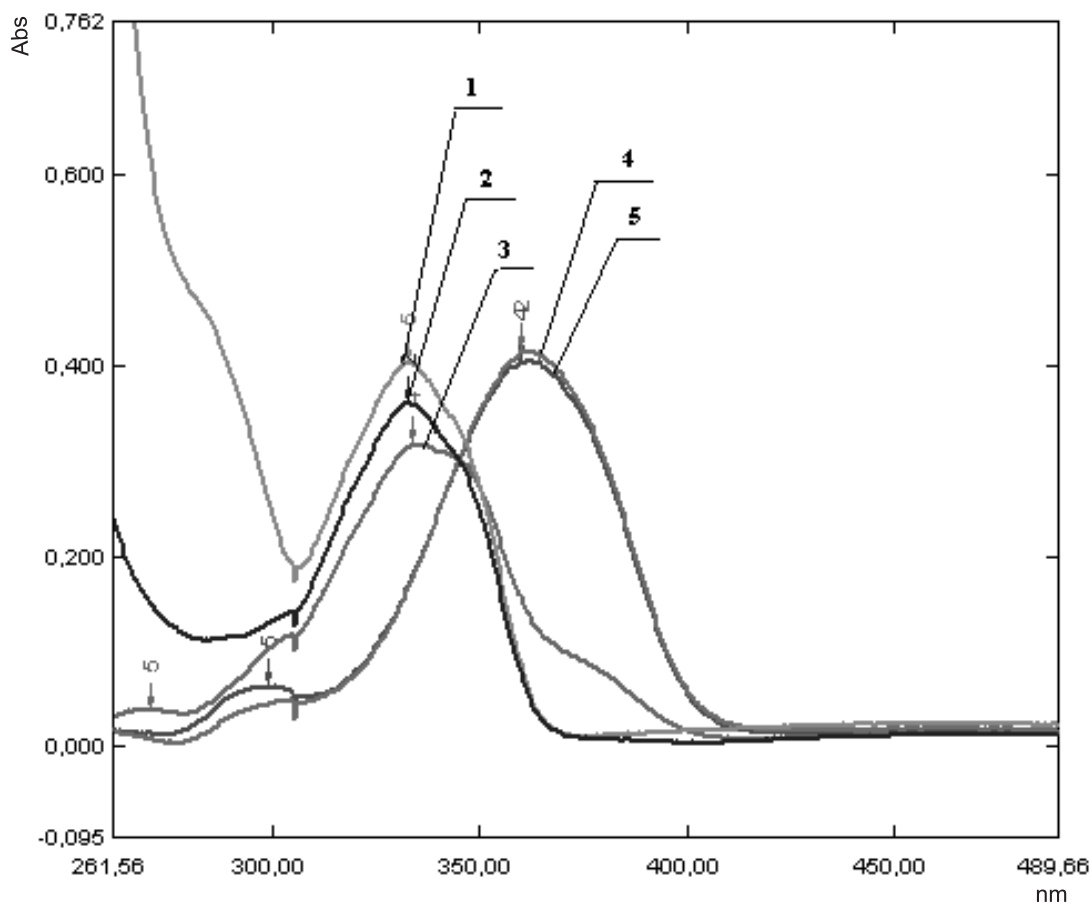


Рис. 2. Электронные спектры ( $c = 10^{-5} \text{M}$ ) гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида при различных значениях кислотности среды: 1 –  $\text{pH} = 4,00$ ; 2 –  $\text{pH} = 5,00$ ; 3 –  $\text{pH} = 6,00$ ; 4 –  $\text{pH} = 8,10$ ; 5 –  $\text{pH} = 9,18$

емкость целлюлозного материала, были получены изотермы сорбции  $\text{Hg}(\text{II})$  из растворов. Экспериментальные данные можно удовлетворительно описать уравнением изотермы адсорбции Ленгмюра (рис. 4)

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} K c_p}{(1 + K c_p)},$$

где  $c_p$  – равновесная концентрации  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\Gamma_{\max}$  – предельная адсорбция,  $K$  – константа, характеризующая интенсивность процесса.

Значения  $K = 90560 \text{ л/моль}$  и  $\Gamma_{\max} = 0,026 \text{ ммоль/г}$  определены графическим методом из линейной формы уравнения Ленгмюра:

$$\frac{c_p}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max}} c_p + \frac{1}{\Gamma_{\max} K}.$$

При установлении величин динамической обменной емкости методом выходных кривых

проскоком считали концентрацию несорбированных катионов в элюате, составляющую 5% от исходной концентрации ртути в растворе. Полученная динамическая выходная кривая сорбции фильтрами, импрегнированными гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида, иллюстрирует, что проскок  $\text{Hg}^{2+}$  наблюдается в первой порции элюата. Так как минимальные значения  $c/c_0$  определены в диапазоне 0,06–0,08, то величина ДОЕ  $< 1 \text{ мкмоль/г}$ . Поскольку при реализации динамического варианта сорбционного извлечения эффективность процесса зависит от его скорости [15], то низкие значения динамической обменной емкости могут быть объяснены влиянием кинетического фактора. Для подтверждения данного предположения исследована скорость сорбции катионов  $\text{Hg}^{2+}$  на поверхности сорбционных фильтров в статическом режиме. Предполагая, что в условиях эксперимента количество функциональных групп значительно превышает ко-

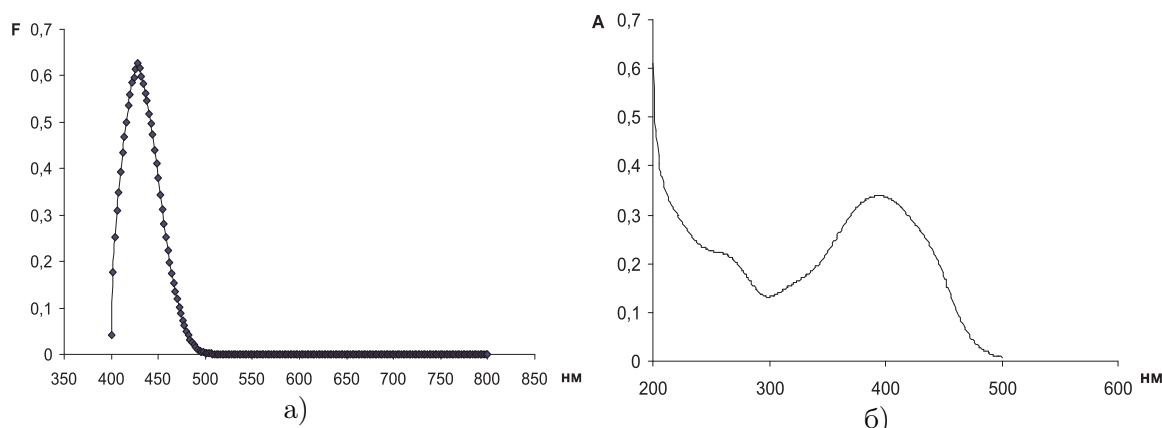


Рис. 3. а) зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка для комплекса ртути с гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида на поверхности фильтра; б) зависимость оптической плотности комплексного соединения ртути с гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида в растворе ( $c = 105 \text{ M}$ ) рН 6,00

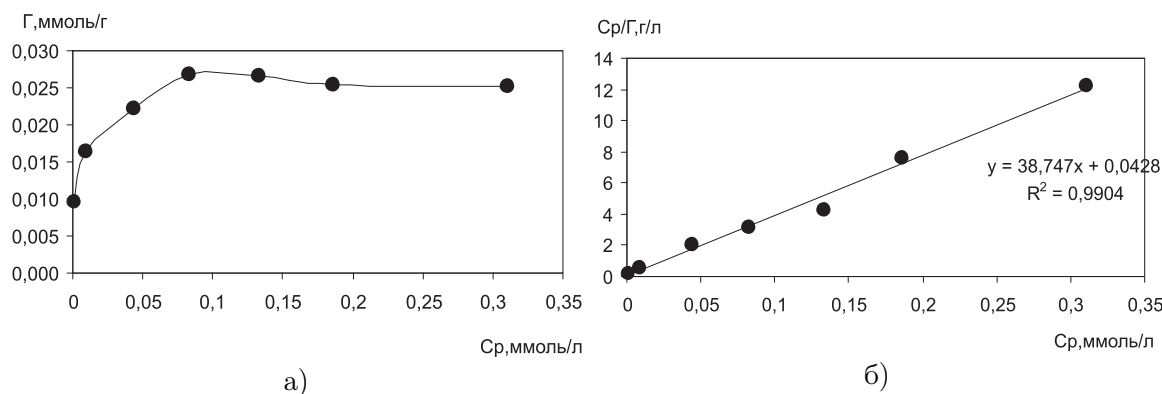


Рис. 4. Изотерма сорбции  $\text{Hg}^{2+}$  фильтрами, импрегнированными гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида (а) и ее линейная форма (б)

личество сорбируемых ионов и скорость процесса определяется изменением концентрации ртути в растворе, для математического описания кинетики сорбции использовано уравнение первого порядка

$$\ln(c_t - c_p) = \ln c_o - kt,$$

где  $c_o$ ,  $c_t$ ,  $c_p$  — начальная, текущая и равновесная концентрации  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $k$  — константа скорости реакции,  $t$  — время сорбции.

В исследованном диапазоне времени данные кинетики сорбции аппроксимируются следующим уравнением:

$$\ln(c_t - c_p) = -(2,7 \pm 0,4)10^{-4}t - (10,8 \pm 0,2),$$

$$R^2 = 0,991.$$

Полученная зависимость  $\ln(c_t - c_p) - t$  линейна в изученном временном интервале (рис. 5) и характеризуется высоким значение

коэффициента корреляции ( $R^2 = 0,998$ ), что свидетельствует о правильном выборе модели для интерпретации результатов эксперимента. Из тангенса угла наклона функции  $\ln(c_t - c_p) - f(t)$  определяли значение константы скорости сорбции  $\text{Hg}^{2+}$  на поверхности целлюлозных фильтров, импрегнированных реагентом,  $k = 2,7 \pm 0,4 \cdot 10^{-4} \text{ c}^{-1}$ .

Полученные низкие значения констант скоростей сорбции и динамической обменной емкости указывают на неэффективность использования полученного материала в условиях динамического концентрирования. Однако, несмотря на то, что при использовании динамического режима сорбции  $\text{Hg}^{2+}$  поверхностью модифицированного материала можно наблюдать практически мгновенный проскок при скорости фильтрования 1 мл/мин, что косвенно говорит о достаточно медленном процессе комплексообразования на поверхности, реакция образования

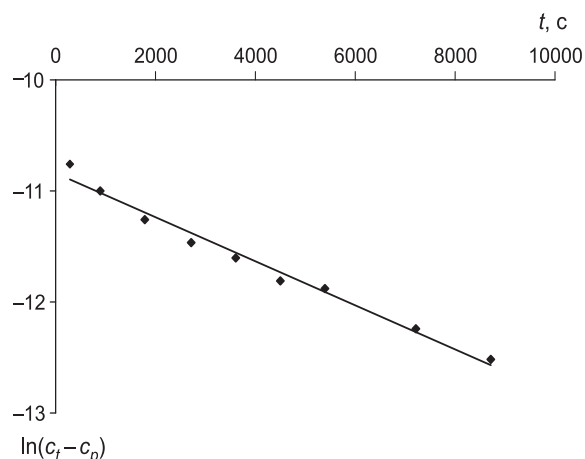


Рис. 5. Зависимость величины  $\ln(c_t - c_p)$  от времени сорбции  $\text{Hg}^{2+}$  на фильтрах, импрегнированных гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида

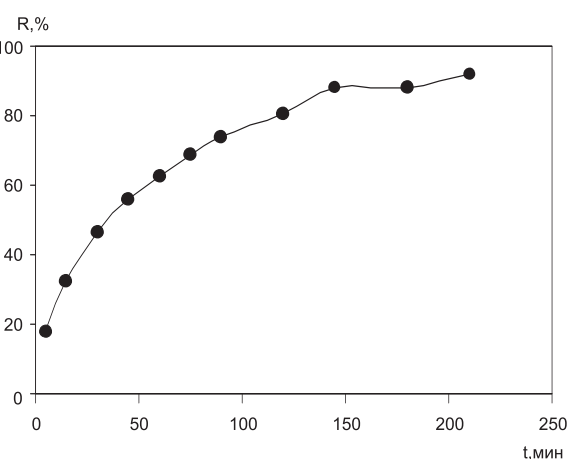


Рис. 6. Зависимость степени извлечения  $\text{Hg}^{2+}$  фильтрами, импрегнированными гуанилгидразоном тиофен-2-карбальдегида, от времени сорбции

комплекса  $\text{Hg}^{2+}$  с реагентом в растворе протекает практически мгновенно с образованием достаточно устойчивого комплексного соединения при  $\text{pH} = 6$ , и это позволяет предположить, что статический режим будет более эффективен. На рис. 6 представлена зависимость степени извлечения ( $R$ , %)  $\text{Hg}^{2+}$  от времени взаимодействия с сорбентом. Из представленных данных видно, что для достижения количественной сорбции 100 мкг ртути требуется более 3,5 часов.

Таким образом, и в статических условиях сорбционный процесс протекает достаточно медленно. Изменение этого параметра можно добиться, варьируя площадь поверхности, на которой протекает гетерогенная реакция, например, изменив вид материала с целлюлозных дисков на микрокристаллический порошок, обладающий более развитой поверхностью и системой субмикрокапшилляров микро- и макропор. Полученные результаты могут служить основой для реализации возможности создания сорбционного материала на основе гуанилгидразона тиофен-2-карбальдегида в виде микрокристаллического порошка для концентрирования ртути (II).

### Литература

1. *Singh R.B.* Hydrazones as analytical reagents: a review // *Talanta*. 1982. Vol. 29. P. 77–84.
2. *Monah Katyal.* Analytical application of hydrazones // *Talanta*. 1975. Vol. 22. P. 151–166.
3. *Hafez M.A.H., Kenawy I.M.M., Akl M.A., Lashein R.R.* Preconcentration and separation of total mercury in environmental samples using chemically modified chloromethylated polystyrene-PAN (ion-exchanger) and its determination by cold vapour atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2001. Vol. 53. P. 749–760
4. *Mahmoud M.E., Gohar G.A.* Silica gel-immobilized-dithioacetal derivatives as potential solid phase extractors for mercury (II) // *Talanta*. 2000. Vol. 51. P. 77–87.
5. *Bagheri H., Gholami A.* Determination of very low levels of dissolved mercury(II) and methylmercury in river waters by continuous flow with on-line UV decomposition and cold-vapor atomic fluorescence spectrometry after pre-concentration on a silica gel-2-mercaptobenzimidazol sorbent // *Talanta*. 2001. Vol. 55. P. 1141–1150.
6. *Susana R'io Segade, Julian F. Tyson* Susana R'io Segade, Julian F. Tyson. Determination of methylmercury and inorganic mercury in water samples by slurry sampling cold vapor atomic absorption spectrometry in a flow injection system after preconcentration on silica C18 modified // *Talanta*. 2007. Vol. 71. P. 1696–1702.
7. *N. Pourreza, H. Parham, A.R. Kiasat, K. Ghanemi, N. Abdollahi.* Solid phase extraction of mercury on sulfur loaded with N-(2-chloro benzoyl)-N-phenylthiourea as a new adsorbent and determination by cold vapor atomic absorption spectrometry // *Talanta*. 2009. Vol. 78. P. 1293–1297.
8. *Aminul Islam, Mohammad Asaduddin Laskar, Akil Ahmad.* Characterization of a novel chelating resin of enhanced hydrophilicity and its analytical utility for preconcentration of

- trace metal ions // *Talanta*. 2010. Vol. 81. P. 1772–1778.
9. *Ivanka Dakova, Irina Karadjova, Ventsislava Georgieva, George Georgiev*. Ion-imprinted polymethacrylic microbeads as new sorbent for preconcentration and speciation of mercury // *Talanta*. 2009. Vol. 78. P. 523–529.
10. *Temerdashev Z.A., Konshina D.N., Salov D.I., Konshin V.V.* Concentration and x-ray fluorescence determination of heavy metals on impregnated cellulose filters // *Inorg. Material*. 2011. Vol. 47. No. 15. P. 1619–1622.
11. *Mussini T., Covington A.K., Longhi P., Rondinini S.* Criteria for standardization of pH measurements in organic solvents and water + organic solvent mixtures of moderate to high Permittivity // *Pure & App. Chem.* 1985. Vol. 57. No. 6. P. 865–876.
12. *Инциди Я.* Применение комплексов в аналитической химии: Пер. с англ. М.: Мир, 1979. 376 с.
13. *Х-В. Гао, Жанг П-Ф., Ванг Л.* Спектрофотометрическое исследование методом бета-коррекции комплексообразования кадмия с реагентом 2,4-дибром-6-карбоксивензоилазоаминобензолом и определения следов кадмия в сточной воде // *Журн. аналит. химии*. 2000. Т. 55. №9 С. 960–966.
14. *Марченко З., Бальцезжак М.* Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе. М.: Бином, 2007. 711 с.
15. *Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И.* Сорбционное концентрирование микроэлементов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.

Ключевые слова: гуанилгидразон, комплексообразование, ртуть.

Статья поступила 1 февраля 2012 г.

Кубанский государственный университет, г. Краснодар

© Темердашев З. А., Коншина Дж. Н., Коншин В. В., Салов Д. И., Логачева Е. Ю., 2012