

УДК 543.544

СОРБЦИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ И СВИНЦА НА КАРБОКСИМЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНОМ СОРБЕНТЕ СМ-52

А.В. Иванов, М.С. Вакштейн, Е.М. Хасанова, И.А. Чернышев, Н.Ю. Януль

(кафедра аналитической химии)

Изучены комплексообразующие свойства сорбента СМ-52 на основе карбоксиметилцеллюлозы по отношению к ионам Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} . Найдены оптимальные условия сорбции ионов металлов из растворов, изучено влияние рН на степень извлечения ионов металлов. Показано, что максимальное извлечение ионов металлов из раствора наблюдается при рН выше 5–6, а при рН 1,5 ионы практически полностью десорбируются.

Хроматофокусирование – перспективный вариант ионообменной хроматографии с рН-градиентным элюированием [1–3]. Метод основан на формировании градиента рН внутри ионообменной колонки за счет кислотно-основных взаимодействий между функциональными группами слабоосновного анионообменного или (реже) слабокислотного катионообменного сорбента и пропускаемым через колонку буферным элюентом [2, 3]. Для слабоосновного анионообменника получается нисходящий, а для слабокислотного катионообменника – восходящий градиент рН [2, 4–6]. Хроматофокусирование широко применяется для препаративной очистки белков, анализа различных соединений биполярной природы: аминокислот, биоактивных препаратов, азокрасителей и других цвиттер-ионов (к настоящему времени около 80% публикаций по ионообменной хроматографии белков и других биологических макромолекул посвящено хроматофокусированию) [5]. Параметрами разделения биполярных молекул служат значения их изоэлектрических точек. Хроматографические пики получаются достаточно узкими и симметричными из-за “фокусирующего эффекта”, не позволяющего зоне элюируемого вещества размыться в слое сорбента [3–5].

Сорбенты для хроматофокусирования представлены анионообменниками с привитыми первичными, вторичными и третичными аминогруппами или карбоксильными катионообменниками. Это обуславливает комплексообразующие свойства таких сорбентов по отношению к ионам переходных металлов и тем самым создает предпосылки для разработки нового варианта комплексообразовательной хроматографии. Предложен вариант концентрирования и разделения ионов металлов на одной колонке, основанный на способности ионов переходных металлов удерживать-

ся на сорбенте при исходно высоких значениях рН за счет комплексообразования и на последующем разрушении комплексов при плавном снижении рН в слое сорбента [5, 7]. Возможности метода показаны на примере концентрирования и разделения 4–5 переходных металлов в колонках, заполненных полибуфер-ионообменником РВЕ-74 [7] или кремнеземами с привитыми олигоэтиленаминами [8, 9]. Однако ступенчатое комплексообразование с аминогруппами не всегда удовлетворительно по кинетическим характеристикам для хроматографического разделения. В случае карбоксильных катионообменников комплексы с функциональными группами сорбента образуются в одну стадию (в отличие от комплексообразования с аминогруппами). Интересно было бы оценить возможность использования карбоксильных катионообменных сорбентов в хроматофокусировании для концентрирования и разделения ионов металлов.

Данная работа посвящена изучению комплексообразующих свойств сорбента СМ-52 на основе микрогранулированной карбоксиметилцеллюлозы.

Экспериментальная часть

Реагенты. 20 мМ растворы солей Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} готовили из хлоридов или нитратов этих катионов квалификации “ч.д.а.” растворением точных навесок в бидистилляте. Реагент 4-(2-пиридилазо)резорцин (ПАР) готовили из препарата квалификации ч.д.а. (“*Reanal*”, Венгрия) растворением точной навески в 0,05 М боратном буферном растворе (0,025%-й раствор ПАР, рН 9,18). Ацетатный буферный раствор с концентрацией 0,2 М готовили смешиванием соответствующих объемов 1 М растворов CH_3COOH и CH_3COONa , а затем доводили до требуемого значения рН (от 2 до 8) добавлением конц. HCl или 0,1 М NaOH .

При формировании градиентов рН в качестве стартового раствора для уравнивания колонки использовали 10 мМ трис-НСI (рН 7,50), в качестве элюента – 1:20 раствор Полибуфера-96 (рН 3,5), приготовленного из препарата фирмы “Pharmacia” (Швеция) или 0,5 мМ лимонной кислоты (рН 3,47). Ионную силу подвижных фаз создавали добавлением рассчитанного объема 3 М раствора NaCl. Все растворы готовили на бидистилляте.

Сорбент. Использовали микрогранулированную карбоксиметилцеллюлозу CM-52 (“Whatman”, Великобритания) с размером частиц 100–200 мкм. CM-52 обладает обменной емкостью 0,95–1,15 ммоль Н⁺/г сухого сорбента в интервале рН от 3–10; плотность упаковки 0,18 г/мл.

Аппаратура. При изучении сорбции в статических условиях содержание ионов металлов в растворах измеряли на фотоколориметре КФК-2 при 540 нм ($l = 1$ см) по реакции с ПАР. Кислотность растворов контролировали с помощью цифрового рН-метра “Orion Research 501” (США) со стеклянным комбинированным электродом и температурным компенсатором. Для формирования градиентов рН по методу хроматофокусирования использовали хроматографическую систему, состоящую из насоса ХПЖ-1, стеклянной хроматографической колонки К9/30 (300×9 мм), заполненной CM-52, проточной ячейки для измерения рН, цифрового рН-метра “HM-20S” (“TOA Electronics”, Япония) с комбинированным электродом и перистальтического насоса “Varioperpex-2120” (“LKB-Bromma”, Швеция) для удаления эфлюента из ячейки.

Методика эксперимента. В пластиковые сосуды емкостью 15 мл вносили 0,20 г сорбента CM-52, 5,0 мл ацетатного буферного раствора при определенном рН, 2,0 мл 20 мМ раствора катиона металла и разбавляли бидистиллятом до 10,0 мл. Раствор встряхивали в течение ~5 мин, затем удерживали сорбент и раствор в контакте еще около 5–7 мин и отбирали аликвотную часть (0,1–0,5 мл) для определения равновесного содержания иона металла. Использовали стандартную методику фотометрического определения по реакции с ПАР [10]. Для этого в колбы емкостью 10 мл вносили 2,5 мл боратного буферного раствора, 2,5 мл 0,025%-го раствора ПАР, добавляли аликвоту, доводили до метки и измеряли оптическую плотность раствора. Содержание Cu²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ и Zn²⁺ определяли по уравнениям градуировочных графиков, приведенным в статье [10]. Для Mn²⁺ и Pb²⁺ в аналогичных условиях были по-

лучены уравнения зависимости оптической плотности от концентрации, мкг/25 мл:

Mn ²⁺	$A = 1,38 \cdot 10^{-2} c - 0,62 \cdot 10^{-2}$	диапазон линейности 5–30 мкг
Pb ²⁺	$A = 5,55 \cdot 10^{-3} c + 2,39 \cdot 10^{-3}$	диапазон линейности 5–75 мкг

Для формирования нисходящих градиентов внутри колонки, заполненной CM-52, применяли стандартную методику [4, 11].

Обсуждение результатов

Формирование градиентов рН внутри колонки, заполненной CM-52. Сорбент CM-52 представляет собой крупнопористые гидрофильные частицы микрогранулированной целлюлозы с привитыми карбоксиметильными группами. Дополнительные поперечные сшивки полимерных цепей сорбента обеспечивают механическую прочность частиц CM-52 при работе в хроматографических системах низкого давления. Такая структура сорбентов обеспечивает их устойчивость в широком интервале рН от 2–3 до 10 при высоких концентрациях солей, а также в воде и органических растворителях. Высокая буферная емкость, постоянная в широком диапазоне рН, позволяет использовать CM-52 в качестве неподвижной фазы при формировании внутренних градиентов рН с применением техники хроматофокусирования. Предварительные эксперименты показали, что наиболее плавные, линейные нисходящие градиенты рН в катионообменных колонках достигаются при создании достаточно высокой (0,01–0,1) ионной силы в стартовом растворе и элюенте [11, 12]. Данный подход проверили на примере элюентов различной природы – полиамфолитного Полибуфера-96, выпускаемого специально для хроматофокусирования [2, 4], и 0,5 мМ раствора лимонной кислоты. В стартовом буферном растворе (Трис-НСI) и в элюенте с помощью NaCl создавали ионную силу 0,1. И в случае Полибуфера-96, и в случае раствора лимонной кислоты наблюдали плавное, практически линейное снижение рН эфлюента от 7,5 до 4,5 и ниже (рис. 1). На основании полученных результатов можно судить о перспективности формирования нисходящих градиентов рН в колонках, заполненных карбоксильным сорбентом CM-52.

Комплексообразующие свойства CM-52. Наличие карбоксильных групп говорит о комплексообразующих свойствах данного сорбента по отношению к ионам металлов. Емкость комплексообразующих

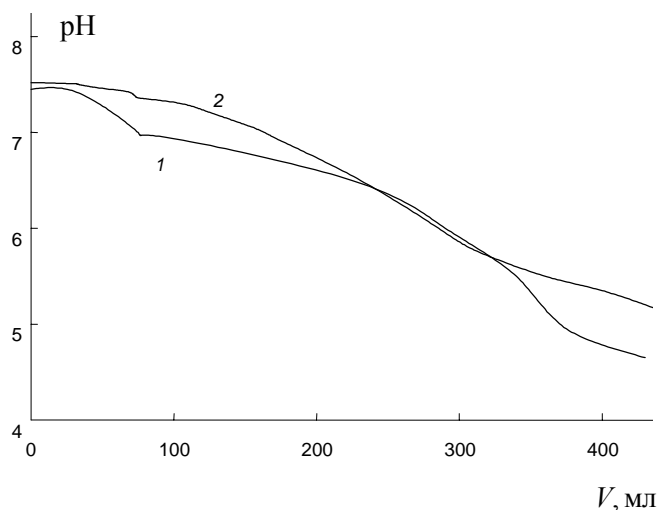


Рис. 1. Формирование нисходящих градиентов pH в колонке (300x9 мм), заполненной СМ-52. Стартовый раствор: 10 мМ Трис-НСl (pH 7,50); элюент: 1 – 1:20 Полибуфер-96 (pH 3,0), 2 – 0,5 мМ лимонная кислота (pH 3,47); ионная сила стартового раствора и элюента 0,1 (NaCl); скорость подвижных фаз 0,85 мл/мин

сорбентов по ионам металлов определяют как в динамическом, так и в статическом режимах, причем результаты, полученные в обоих вариантах при использовании подвижных фаз одинаковой природы, практически совпадают [9]. Предпочтение было отдано статическому варианту определения емкости сорбента.

Сорбцию меди, кобальта, никеля, цинка, кадмия, марганца и свинца изучали в статическом режиме при температуре 18–20° С. Важной характеристикой комплексообразующего сорбента является кинетика сорбции ионов металлов. Найдено, что даже для относительно инертных аква-ионов никеля и кобальта сорбция на СМ-52 достигает максимального значения через 5 мин с начала перемешивания фаз. Так, содержание сорбированных из раствора ионов кобальта, определенное через 5–10 мин после внесения ионов металла и интенсивного перемешивания, совпадало со значением, полученным через 24 ч после вступления фаз в контакт. Все дальнейшие эксперименты проводили при времени контакта фаз 10–15 мин.

Одна из основных характеристик комплексообразующего сорбента – зависимость сорбции ионов металлов от кислотности среды. Была исследована сорбция из ацетатных буферных растворов в интервале pH от 1,5 до 8,0. Установлено, что в более кислой области начинается частичное разрушение целлюлозной матрицы сорбента, а при значениях pH >8 возможно выпадение гидроксидов или основных солей металлов. Определяли абсолютную

сорбционную емкость (ммоль иона металла/г сорбента) в зависимости от pH. Полученные значения представлены в табл. 1. Для каждого металла рассчитывали достигаемую величину сорбции по отношению к максимальному значению. На примере Co^{2+} и Cu^{2+} дополнительно контролировали содержание сорбированных ионов: отделяли сорбент от жидкой фазы, промывали его 10 мл 0,1 М раствора HCl на стеклянном фильтре, а затем проводили реакцию с ПАР по стандартной методике [10] с алиquotой собранного фильтрата. Результаты, полученные по разности в

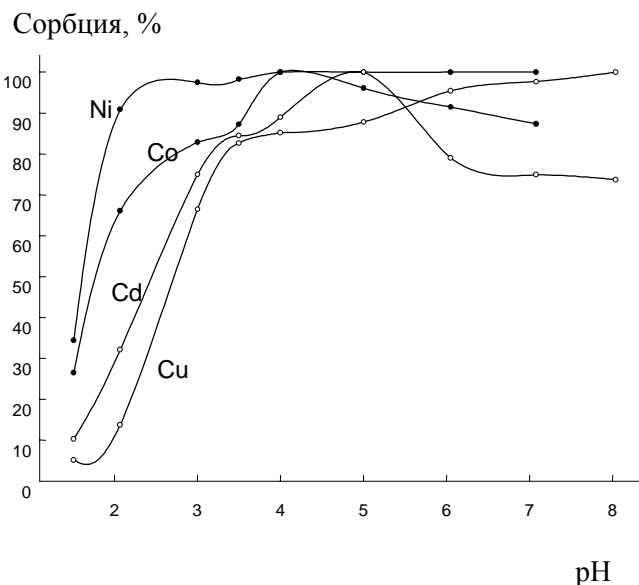


Рис. 2. Зависимость относительной сорбции ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} на СМ-52 от pH среды в статических условиях (пояснения в тексте)

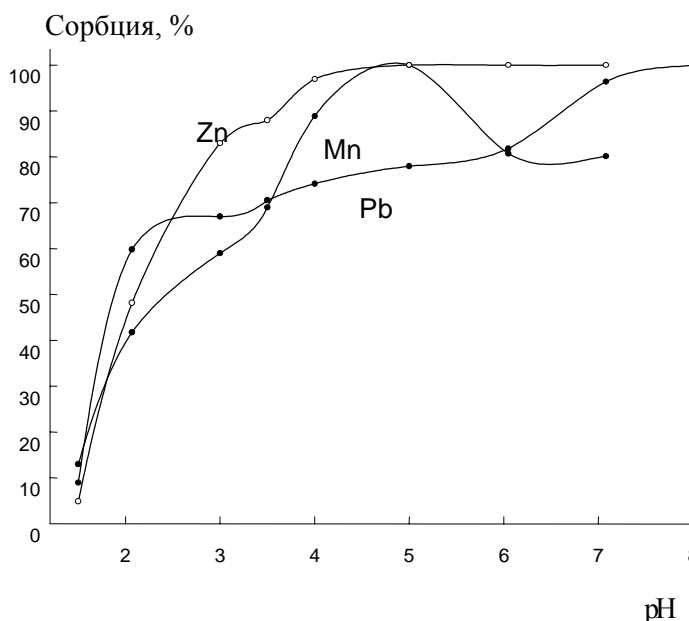


Рис. 3. Зависимость относительной сорбции ионов Zn^{2+} , Mn^{2+} и Pb^{2+} на СМ-52 от pH среды в статических условиях (пояснения в тексте)

Т а б л и ц а 1

Сорбция ионов металлов на СМ-52 из раствора в зависимости от рН

рН	Сорбция, ммоль/г *						
	Ni ²⁺	Co ²⁺	Cd ²⁺	Cu ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Pb ²⁺
1,51	0,063	0,040	0,013	0,006	0,016	0,006	0,015
2,07	0,172	0,101	0,039	0,017	0,052	0,055	0,112
3,00	0,183	0,126	0,097	0,083	0,064	0,095	0,163
3,50	0,183	0,133	0,104	0,103	0,076	0,098	0,173
4,00	0,186	0,152	0,107	0,114	0,110	0,111	0,140
5,00	0,186	0,146	0,123	0,109	0,124	0,115	0,135
6,05	0,186	0,139	0,094	0,119	0,099	0,114	0,155
7,08	0,186	0,133	0,088	0,105	0,099	0,114	0,182
8,04	—**	—**	0,091	0,124	—**	—**	0,189

*Сухого сорбента; **измерения не проводили.

жидкой фазе после сорбции и непосредственно смыванием ионов с сорбента, совпали.

Для всех изученных металлов имеет место рост сорбции с увеличением рН среды. Наблюдается окрашивание слоя сорбента в разные цвета в зависимости от иона металла: синий (Cu²⁺), розовый (Co²⁺), зеленоватый (Ni²⁺), что косвенно подтверждает сорбцию металлов по механизму комплексообразования с функциональными группами СМ-52. Окраска слоя сорбента становится более интенсивной по мере роста рН. Максимальную емкость сорбента определяют в такой области рН, когда функциональные группы переходят в координационно-активную форму, а выпадение гидроксидов и основных солей металлов еще невозможно. Максимальное извлечение ионов Zn²⁺, Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺ достигается уже при рН 4–5, Cd²⁺ – при рН >5, а ионы Cu²⁺ и Pb²⁺ максимально извлекаются при рН 7–8 (рис. 2, 3). Наибольшая сорбционная емкость (>0,18 ммоль/г) достигается для ионов Ni²⁺ и Pb²⁺. Вероятно, что вклад в общую сорбционную емкость для этих ионов вносит комплексообразование с кислородсодержащими группами в составе целлюлозной матрицы сорбента. Следует отметить, что в области рН > 5–6 наблюдается снижение сорб-

ции ионов Cd²⁺, Co²⁺ и Mn²⁺, особенно заметное для Mn²⁺ (~70% от максимальной сорбции), что, вероятно, связано с частичным образованием гидрокомплексов. Сорбция ионов Ni²⁺ практически постоянна, и только при рН ниже 2,5 начинается ее заметное снижение. При рН 1,5 наблюдается практически полная десорбция всех изученных ионов, за исключением более прочно удерживаемых ионов Co²⁺ и Ni²⁺ (рис. 2).

Величина 50%-й сорбции (рН₅₀) служит характеристикой селективности сорбента по отношению к ионам металлов (табл.2). В целом ряд значений рН₅₀ согласуется с рядом констант устойчивости комплексов ионов изученных металлов с карбоксильными кислотами. Видно, что, хотя значения рН₅₀ для всех изученных металлов лежат в достаточно узком диапазоне рН, можно выделить следующие группы ионов – наиболее прочно удерживаемые на сорбенте ионы Ni²⁺, Pb²⁺ и Co²⁺ (рН₅₀ в интервале 1,7–1,9) и наименее прочно сорбируемые ионы Cu²⁺ и Mn²⁺ (рН₅₀ в интервале 2,7–2,9). Значения рН₅₀ для ионов Zn²⁺ и Cd²⁺ лежат между этими интервалами (табл. 2). Таким образом, высокой селективности у сорбента СМ-52 по отношению к изученным металлам не наблюдается. При значении рН, соответству-

ющем максимальной сорбции данного металла из раствора, рассчитывали коэффициенты распределения D :

$$D = (M_{\text{сорб}} V_{\text{водн}}) / (m_{\text{сорб}} M_{\text{р}}),$$

где $M_{\text{сорб}}$ – количество ионов металла в фазе сорбента (ммоль); $V_{\text{водн}}$ – объем водной фазы (мл), $m_{\text{сорб}}$ – навеска сорбента CM-52 (г), $M_{\text{р}}$ – количество несорбированных ионов металла, оставшееся в растворе после сорбции. Полученные значения D приведены в табл. 2. Наибольшие коэффициенты распределения (>500) достигаются для ионов Ni^{2+} и Pb^{2+} . Сорбент CM-52 можно использовать для концентрирования металлов из растворов в статических и динамических условиях.

Таким образом, можно предположить, что, несмотря на относительно невысокую селективность комплексообразующего сорбента CM-52, его способность формировать линейные градиенты pH (рис. 1) позволяет концентрировать и разделять ионы металлов на одной хроматографической колонке с использованием техники хроматофокусирования.

В дальнейшем предполагается оценить комплексообразующие свойства сорбентов с аналогичными функциональными группами, привитыми на более

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 02-03-33007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sluyterman L.A.Ae., Elgersma O.* // J.Chromatogr. 1978. **150**. P. 17.
2. Хроматофокусирование Полибуфером на ПБИ (Russian transl.). Stockholm-Uppsala: Pharmacia Fine Chemicals, 1981.
3. *Sluyterman L.A.Ae., Kooistra C.* // J.Chromatogr. 1989. **490**. P. 441.
4. Amersham Biosciences BioDirectory (Catalogue). Uppsala, 2003. P. 521, 667.
5. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // ЖАХ. 1999. **54**. № 6. С. 566.
6. *Kang X., Frey D.D.* // J.Chromatogr. A. 2003. **991**. P. 117.
7. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 574.
8. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // J. Chromatogr. 1994. **671**. P. 95.
9. *Иванов А.В., Нестеренко П.Н.* // Известия вузов. Химия и химтехнология. 1999. **42**. № 2. С. 122.
10. *Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1992. **33**. С. 570.
11. *Иванов А.В., Вахитейн М.С., Нестеренко П.Н.* // ЖФХ. 2003. **77**. № 1. С. 137.
12. *Вахитейн М.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н., Хасанова Е.М.* // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2003. **44**. С. 258.

Поступила в редакцию 23.06.03

THE SORPTION OF TRANSITION METALS AND LEAD IONS ON CARBOXYMETHYLCELLULOSE SORBENT CM-52

A.V.Ivanov, M.S.Vakshtein, E.M.Khasanova, I.A.Chernyshev, N.Yu.Yanul'

(Division of Analytical Chemistry)

The complexing properties of carboxymethylcellulose sorbent CM-52 towards ions of Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} and Pb^{2+} have been investigated. The optimal conditions of metal ions sorption from solutions were found; the influence of pH on extracion degree of metal ions was studied. The maximum extraction of metal ions from solution is achieved at pH higher then 5–6, and at pH lower 1,5 the practically profound desorption was observed.

Т а б л и ц а 2

Значения pH_{50} , pH_{max} сорбции металлов и коэффициенты распределения при pH_{max}

Ион	pH_{50}	pH_{max}	Коэффициент распределения, мл/г
Ni^{2+}	1,7	4,0	570,9
Co^{2+}	1,9	4,0	149,3
Cd^{2+}	2,5	5,0	79,3
Cu^{2+}	2,7	8,0	84,0
Mn^{2+}	2,9	5,0	82,6
Zn^{2+}	2,1	4,7	68,1
Pb^{2+}	1,8	8,0	629,9

прочные матрицы – сверхсшитые полистиролы или полиметилметакрилаты с целью использования таких сорбентов в хроматофокусировании ионов металлов в варианте хроматографии высокого давления.