

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА
НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

УДК 544.723+546.62

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ
ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО БЕМИТА, ПОВЕРХНОСТНО-
МОДИФИЦИРОВАННОГО ФОСФОНОВЫМИ КОМПЛЕКСОНАМИ

© 2022 г. Т. Н. Кропачева^а*, А. Р. Газизянова^а, В. И. Корнев^а

^аУдмуртский государственный университет, ул. Университетская, 1, Ижевск, 426034 Россия

*e-mail: krop@uni.udm.ru

Поступила в редакцию 09.06.2021 г.

После доработки 11.08.2021 г.

Принята к публикации 23.08.2021 г.

Синтезированы новые комплексообразующие сорбенты путем химического модифицирования поверхности высокодисперсного бемита (γ -AlO(OH)) фосфоновыми комплексонами (ФК), а именно: нитрилтри(метиленфосфоновой) кислотой (НТФ), 1-гидроксиэтилидендифосфоновой кислотой (ОЭДФ), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновой) кислотой (ГЭИДФ), имино-N,N-диуксусной-N-метиленфосфоновой кислотой (ИДУМФ). Полученные материалы (ФК-бемит) исследованы методами РФА, БЭТ, СЭМ, ПЭМ, ИК-спектроскопии. Установлено, что модифицированный бемит, в котором якорем модификатора является одна из фосфоновых групп комплексона, проявляет свойства комплексообразующего носителя по отношению к двухзарядным ионам металлов. Определены кинетические характеристики и сорбционная емкость ФК-бемита. Селективность комплексообразования на модифицированной поверхности представлена последовательностью: Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II) > Ca(II). Устойчивость сорбированного состояния ионов металлов изменяется в ряду поверхностно-закрепленных комплексонов следующим образом: ИДУМФ > НТФ > ОЭДФ > ГЭИДФ. Установленные закономерности указывают на тесную корреляцию между процессами комплексообразования с участием фосфоновых комплексонов в растворе и на поверхности бемита.

Ключевые слова: наноразмерный бемит, химическое модифицирование поверхности, фосфоновые комплексоны, комплексообразующие носители

DOI: 10.31857/S0044457X22020088

ВВЕДЕНИЕ

Для создания функциональных гибридных материалов на основе оксидов железа, алюминия, кремния, титана, циркония, олова и др. широко используется ковалентное модифицирование их поверхности различными органическими соединениями [1, 2]. Наличие в составе органического компонента функциональных групп, выступающих в качестве лигандов по отношению к ионам металлов, позволяет получить материалы, обладающие комплексообразующими свойствами, что представляет большой интерес для сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов, для удаления токсичных металлов из природных и сточных вод, а также для получения нанесенных металлокатализаторов [3–6]. Использование органических кислот фосфора(V) для получения поверхностно-модифицированных материалов с минеральной подложкой на основе оксидов является новым подходом для получения разнообразных гибридных носителей [7, 8]. Легкость образования и гидролитическая устойчивость связи М–

О–Р позволяют в определенных условиях получать монослойное покрытие поверхности за счет замещения поверхностных гидроксогрупп оксидов на фосфоновые. Среди исследованных фосфоновых модификаторов оксидной поверхности наиболее полно описаны длинноцепочечные алкилфосфоновые кислоты, фенилфосфоновая кислота, фторированные фосфоновые кислоты, дифосфоновые кислоты и др., в то время как модификаторы с комплексообразующими функциональными группами изучены недостаточно [9–12]. В связи с этим целью настоящей работы являлось получение новых оксидных материалов, функционализированных комплексообразующими производными фосфоновых кислот и изучение их сорбционных свойств по отношению к ионам некоторых металлов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения органоминеральных сорбентов использовали синтетический гидроксид алюминия – бемит (γ -AlO(OH)), а модификаторами его

Таблица 1. Характеристика исследуемых сорбентов на основе бемита

Комплексон	Сорбент	Функциональная группа поверхности	Концентрация привитых групп, ммоль/г
—	Бемит	—ОН	0.86
ОЭДФ Гидроксиэтилидендифосфоновая кислота $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ (\text{HO})_2\text{OP}-\text{C}-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	ОЭДФ-бемит	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	0.69
ГЭИДФ N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновая) кислота $\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	ГЭИДФ-бемит	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array}$	0.58
НТФ Нитрилтри(метиленфосфоновая) кислота $\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	НТФ-бемит	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \\ \\ \text{CH}_2-\text{PO}(\text{OH})_2 \end{array}$	0.77
ИДУМФ Имино-N,N-диуксусная-N-метиленфосфоновая кислота $\begin{array}{c} (\text{HO})_2\text{OP}-\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	ИДУМФ-бемит	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	0.53

поверхности служили коммерчески доступные фосфоновые комплексоны, обладающие хорошими комплексообразующими свойствами в растворах [13, 14]. Синтез бемита $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ проводили путем низкотемпературного щелочного гидролиза $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ по методике, представленной в работах [15, 16]. Для модифицирования поверхности бемита использовали препараты фосфоновых комплексонов (табл. 1): нитрилтри(метиленфосфоновою) кислоту (**НТФ**), 1-гидроксиэтилидендифосфоновою кислоту (**ОЭДФ**), N-гидроксиэтилимино-N,N-ди(метиленфосфоновою) кислоту (**ГЭИДФ**) (все реактивы производства Zschimmer and Schwarz), имино-N,N-диуксусную-N-метиленфосфоновою кислоту (**ИДУМФ**) (Sigma-Aldrich). Химическое модифицирование поверхности бемита фосфоновыми комплексонами (**ФК**) проводили путем обработки навески бемита водными растворами комплексонов в оптимальных условиях, установленных в ходе предварительных опытов (4–6 ч при температуре 20°C, pH 2, соотношение 1 ммоль **ФК**/1 г оксида). Содержание ОН-групп на поверхности бемита определяли путем замещения их фторид-ионами, а для определения содержания **ФК** на поверхности использовали элементный анализ на фосфор [16].

Рентгенодифракционные спектры порошков получали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3.0 (АО “ИЦ “Буревестник”, Россия) в монохроматическом FeK_α -излучении ($\lambda = 0.193735$ нм) в интервале брэгговских углов 12°–105° в режиме пошагового сканирования с шагом 0.1° и временем экспозиции в точке 15 с.

Морфологию и средний размер частиц определяли с помощью электронной микроскопии. СЭМ-изображения получали на сканирующем электронном микроскопе Camscan-S2 (Cambridge Instruments, Великобритания) при ускоряющем напряжении 20 кВ, фокусном расстоянии 10 мм в режиме регистрации вторичных электронов. Перед съемкой на образец порошка напыляли золотопалладиевое покрытие. Элементный состав поверхности образцов определяли с помощью сканирующего электронного микроскопа FEI Inspec S50 (FEI Company, США) с системой рентгеновского дисперсионного микроанализа. Просвечивающую электронную микроскопию (**ПЭМ**) проводили на приборе Jem-1011 (JEOL Ltd, Япония) при ускоряющем напряжении 80 кВ. Образец наносили на углеродные пленки путем ультразвукового распыления водной суспензии.

Удельную площадь поверхности и пористость определяли на основании изотерм низкотемпературной сорбции–десорбции азота методом БЭТ на автоматическом газоадсорбционном анализаторе поверхности и пористости TriStar 3020 (Micromeritics, США). Перед проведением измерений образцы подвергали дегазации в вакууме при остаточном давлении 10^{-2} атм при температуре 230°C в течение 5 ч (бемит) и при 80°C в течение 48 ч (НТФ-бемит). Расчет удельной поверхности проводили пятиточечным методом БЭТ по сорбционной ветви изотермы в области парциальных давлений $p/p_0 = 0.1\text{--}0.4$. Распределение пор по размерам рассчитывали по десорбционной ветви изотермы по методике ВЈН.

ИК-Фурье-спектры полученных образцов регистрировали на ИК-спектрометре ФСМ-2201 (ООО “ИНФРАСПЕК”, Россия) в диапазоне частот $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ (шаг 2 см^{-1}) в таблетках КВг (2.5 мг на 250 мг КВг), полученных с помощью ручного гидравлического пресса. Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре UNICO 1201 (United Products & Instruments, США). Измерения pH растворов проводили с использованием иономера И-160 МИ (ООО “Измерительная техника”, Россия).

Для изучения гидролитической стабильности привитого слоя осуществляли обработку модифицированного бемита водными растворами HNO_3/KOH при постоянной ионной силе 0.1 моль/л (KNO_3) в течение 2 ч с последующим определением остаточного содержания комплексона на поверхности.

Изучение кинетики сорбции ионов Cu(II) проводили в статическом режиме путем измерения потенциала медь-селективного электрода (Элит-227) в растворе в ходе сорбции. Для этого в раствор, содержащий 0.1 ммоль/л Cu(II) с заданным исходным значением pH 7 и постоянной ионной силой $I = 0.1\text{ моль/л}$ (KNO_3) погружали Cu(II) -ИСЭ и после внесения навески сорбента (концентрация 1 г/л) фиксировали уменьшение потенциала в течение 150 мин при непрерывном перемешивании раствора.

Влияние кислотности среды на степень извлечения проводили для растворов нитратов металлов (Cu(II) , Pb(II) , Ni(II) , Co(II) , Zn(II) , Cd(II) , Ca(II)) с постоянной концентрацией при ионной силе раствора $I = 0.1\text{ моль/л}$ (KNO_3) и температуре $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Для этого предварительно готовили растворы солей металлов с концентрацией 0.1 ммоль/л и установленным значением pH (с помощью HNO_3/KOH) в диапазоне pH 2–9 в зависимости от исследуемой системы. При установлении верхней границы pH исключали возможность образования осадка гидроксида металла и десорбции комплексона с поверхности бемита. К полученному раствору объемом 25 мл

добавляли навеску сорбента массой 25 мг , суспензию встряхивали в течение 2 ч. Выбранное время сорбции было больше, чем необходимо для установления сорбционного равновесия ($\sim 60\text{ мин}$). После удаления сорбента путем центрифугирования остаточную концентрацию ионов металлов в растворе определяли спектрофотометрическим методом по реакциям образования окрашенных комплексов с пиридилазорезорцином. Степень извлечения (R) рассчитывали по формуле: $R(\%) = 100 \times (C_0 - C)/C_0$, где C_0 и C – исходная и равновесная концентрация иона металла в растворе соответственно. Относительная погрешность определения R составляла 5–10%.

Для изучения десорбции исследуемый образец с известным содержанием сорбированного металла массой 10 мг обрабатывали 2 мл раствора HNO_3 с концентрацией 0.01 моль/л (pH 2.1) в течение 20 мин при перемешивании. Степень десорбции металла рассчитывали на основании полученной концентрации металла в растворе, которую определяли спектрофотометрически.

Сорбционную емкость сорбентов определяли в статических условиях на основании изотерм сорбции Cu(II) , полученных при варьировании исходной концентрации Cu(II) в диапазоне $0.1\text{--}5.0\text{ ммоль/л}$ при равновесном значении pH 4.5 ± 0.2 и времени сорбции 2 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Текстурные и морфологические характеристики бемита $\gamma\text{-AlO(OH)}$, определяющие его функциональные свойства для последующего использования в качестве носителя, зависят от метода и условий синтеза: температуры, давления, кислотности раствора, прекурсоров и др. [17–19]. Так, щелочной гидролиз неорганических солей Al(III) может приводить к образованию как аморфного гидроксида Al(III) , так и кристаллических тригидроксилов – байерита $\alpha\text{-Al(OH)}_3$ и гиббсита $\gamma\text{-Al(OH)}_3$, а также оксигидроксида – бемита $\gamma\text{-AlO(OH)}$ [15, 20–22]. В использованных в настоящей работе условиях синтеза (медленное добавление раствора NaOH к раствору $\text{Al(NO}_3)_3$ до мольного соотношения $\text{Al(III)} : \text{OH}^- = 1 : 3.04$, последующее выдерживание осадка при температуре 90°C в течение 4 ч, фильтрование и промывание осадка, нагревание при температуре 220°C в сушильном шкафу ШС-80-01 (ОАО “Смоленское СКТБ СПУ”, Россия) в течение 4 ч [16]) полученный образец, по данным рентгенофазового анализа, является бемитом (JCPDS card 5-190) (рис. 1). В отличие от рентгеновских спектров хорошо окристаллизованного бемита [18, 19], синтезированный образец характеризуется уширением дифракционных линий, а также некоторыми изменениями в соотношении их интенсивностей, как

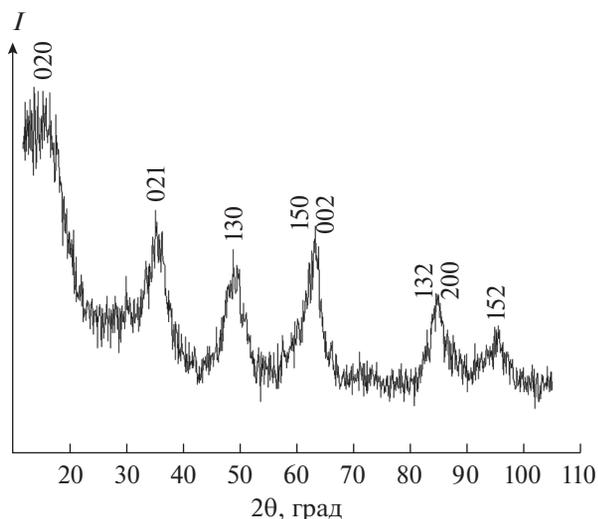


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма высокодисперсного бемита.

это ранее наблюдалось для образцов, полученных другими авторами [17, 20, 23, 24]. Отмеченные особенности указывают на то, что в используемых в работе условиях синтеза образуется высокодисперсный бемит (нанобемит, псевдобемит). Средний размер кристаллитов для полученного образца нанобемита, рассчитанный по формуле Дебая–Шеррера (по полуширине линий 021, 130, 002), составляет 5.6 ± 0.9 нм. Модифицирование полученного нанобемита фосфоновыми комплексонами (НТФ), по данным рентгенофазового анализа, не приводит к изменению его кристаллической структуры и не влияет на размер кристаллитов (5.0 ± 0.5 нм) [16].

Изучение изотерм низкотемпературной адсорбции–десорбции азота на бемите и модифицированном бемите показывает наличие характерной петли гистерезиса в области парциальных давлений $p/p_0 > 0.4$, что указывает на мезопористую структуру носителей (рис. 2). Синтезированный бемит имеет высокую удельную поверхность, которая варьируется в пределах $S_{уд} = 230–250$ м²/г, что значительно больше, чем для образцов крупнокристаллического бемита ($5–100$ м²/г). Модифицирование бемита фосфоновыми комплексонами (НТФ) приводит к уменьшению его удельной поверхности до значений $S_{уд} = 90–110$ м²/г, при этом общий объем пор ($V_n = 0.11–0.12$ мл/г) и их распределение по размерам, а также средний размер пор ($d_n = 4–6$ нм) существенно не изменяются (рис. 2).

По данным СЭМ, полученные образцы высокодисперсного бемита представляют собой агломераты размером $0.5–400$ мкм с максимальным количеством агломератов размером $2–4$ мкм (рис. 3а, 3б, 3д). Данные ПЭМ (рис. 3в, 3г) позволяют зафиксировать морфологию синтезирован-

ных частиц бемита, которые представляют собой пластинки эллипсоидной формы, собранные в ленты, со средним размером отдельных частиц < 10 нм, что согласуется с результатами РФА. По данным СЭМ, модифицирование бемита НТФ приводит к разрушению крупных агломератов фиксируется для несколько меньшего по сравнению с бемитом размера $1–2$ мкм (рис. 4а, 4б, 4д). ПЭМ (рис. 2в, 2г) фиксирует увеличение дисперсности исходных частиц бемита после обработки НТФ, при этом форма и размеры наноразмерных частиц бемита, входящих в состав агломератов, не изменяются. Результаты локального энергодисперсионного анализа показывают наличие в образце бемита основных элементов — О (42 ат. %) и Al (57 ат. %), а также следов Na (1 ат. %) (рис. 3е). В спектре бемита, модифицированного НТФ, доля кислорода увеличивается (О 54 ат. %, Al 38 ат. %) и появляется сигнал фосфора Р (8 ат. %), доказывающий присутствие фосфонового комплекса на поверхности (рис. 4е).

В ИК-спектре синтезированного бемита (рис. 5) присутствуют полосы поглощения при 476, 623 и 735 (валентные колебания связи Al–O), 3430 и 1635 см⁻¹ (соответственно валентные и деформационные колебания связи O–H поверхностных OH-групп и адсорбированных молекул воды). Характерные для бемита полосы при 1072 и 1150 см⁻¹ обусловлены симметричными и асимметричными деформационными колебаниями O–H межслоевых гидроксогрупп бемита [15, 18, 19, 21]. Узкий интенсивный пик при 1384 см⁻¹ относится к хемосорбированным NO₃⁻-ионам ввиду использования при синтезе в качестве прекурсора нитрата алюминия. В ИК-спектрах бемита, модифицированного фосфоновыми комплексонами, наиболее отчетливые изменения наблюдаются в области 1000–1400 см⁻¹ (рис. 5, вставка), где происходит усиление поглощения, вызванное валентными колебаниями связей с участием атома фосфора –PO(OH)₂-групп закрепленных комплексонов [25].

По данным элементного анализа на фосфор, содержание фосфоновых комплексонов на бемите составляет $0.50–0.80$ ммоль/г. С учетом удельной поверхности модифицированных носителей площадь, приходящаяся на одну молекулу фосфонового комплекса, составляет $0.22–0.29$ нм², что сопоставимо с площадью, занимаемой фосфоновой группой при образовании плотного монослоя (0.23 нм²). Таким образом, образующееся на поверхности бемита фосфоновое покрытие близко к монослойному заполнению. Исследование гидrolитической устойчивости фосфонового покрытия на бемите показывает, что степень десорбции при обработке в течение 2 ч водными растворами с pH 2–9 (в конце обработки pH 3–7)

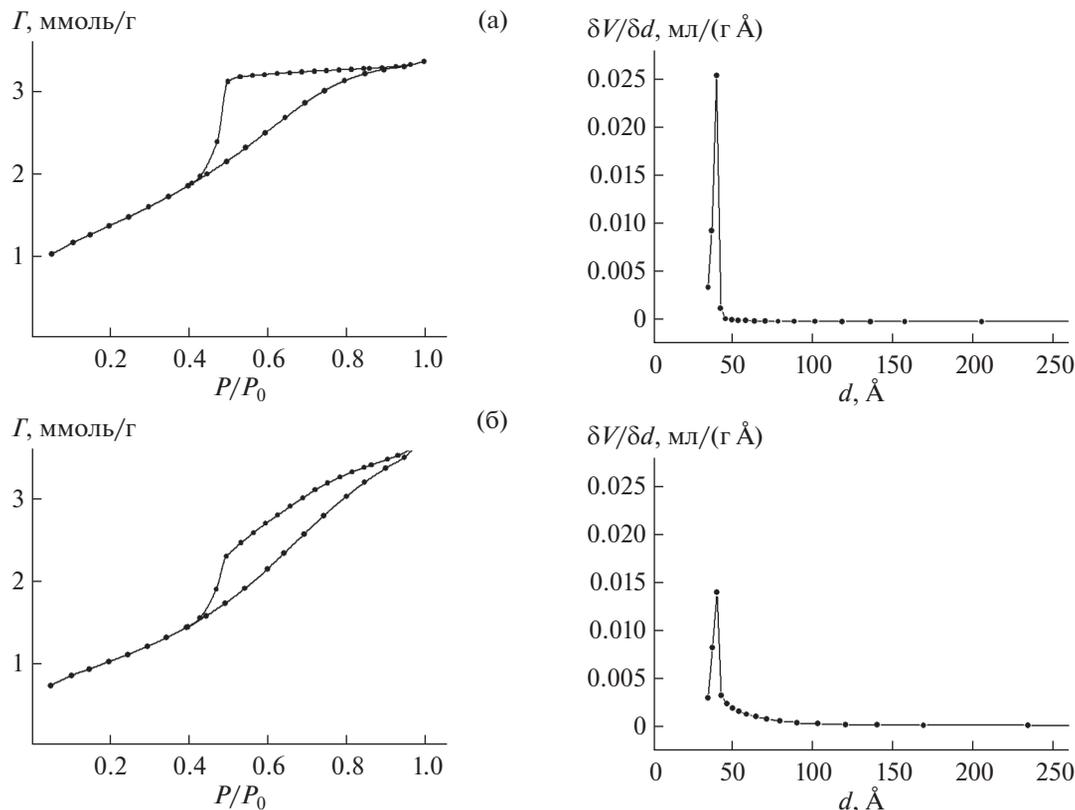
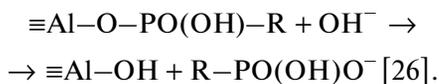


Рис. 2. Изотермы сорбции–десорбции азота и распределение пор по размерам на бемите (а) и НТФ-бемите (б).

составляет не более 2%, за исключением ОЭДФ-покрытия, для которого степень десорбции выше (10–15%). При более высоких значениях щелочности среды (исходный раствор с рН 10–12, равновесный раствор с рН 8–10) десорбция возрастает до 10–30%. Таким образом, образующееся фосфоное покрытие на бемите гидролитически устойчиво при рН 2–7. Неустойчивость сорбированного состояния фосфоновых комплексов на оксидах железа в условиях щелочной среды была также установлена ранее вследствие протекания реакции:



На основании имеющихся в литературе представлений о взаимодействии изучаемых фосфоновых комплексов с поверхностью (гидр)оксидов железа [26] и алюминия [27] можно предположить, что связывание всех фосфоновых комплексов с поверхностью бемита происходит с участием в качестве “якоря” только одной фосфоновой группы комплексов (табл. 1). Аргументом в пользу такого механизма является тот факт, что содержание всех фосфоновых комплексов на бемите близко к содержанию его поверхностных ОН-групп, что возможно, если ре-

акция модифицирования протекает по схеме: $\equiv \text{Al}-\text{OH} + -\text{R}-\text{PO}(\text{OH})_2 \rightarrow \equiv \text{Al}-\text{O}-\text{PO}(\text{OH})\text{R} + \text{H}_2\text{O}$. Это предполагает взаимодействие с поверхностью только одной фосфоновой группы по моноядерному моодентатному механизму связывания [6, 8]. Таким образом, наличие в модифицированном носителе не связанных с поверхностью функциональных групп, является предпосылкой для проявления модифицированным бемитом комплексобразующих свойств.

Сорбция ионов металлов комплексобразующими носителями наиболее часто описывается как процесс образования поверхностных комплексов ионов металлов с привитыми функциональными группами носителя. Теория комплексобразования на поверхности хорошо разработана для количественной интерпретации сорбции ионов металлов гидроксидами железа, алюминия, марганца, в которых в роли простейших лигандов по отношению к ионам металлам выступают гидроксильные группы поверхности [28]. Количественное описание процессов комплексобразования ионов металлов на поверхности с более сложными функциональными группами, результатом которого являлось бы установление состава и устойчивости поверхностных комплексов, встречается в литературе значительно реже. Для изуче-

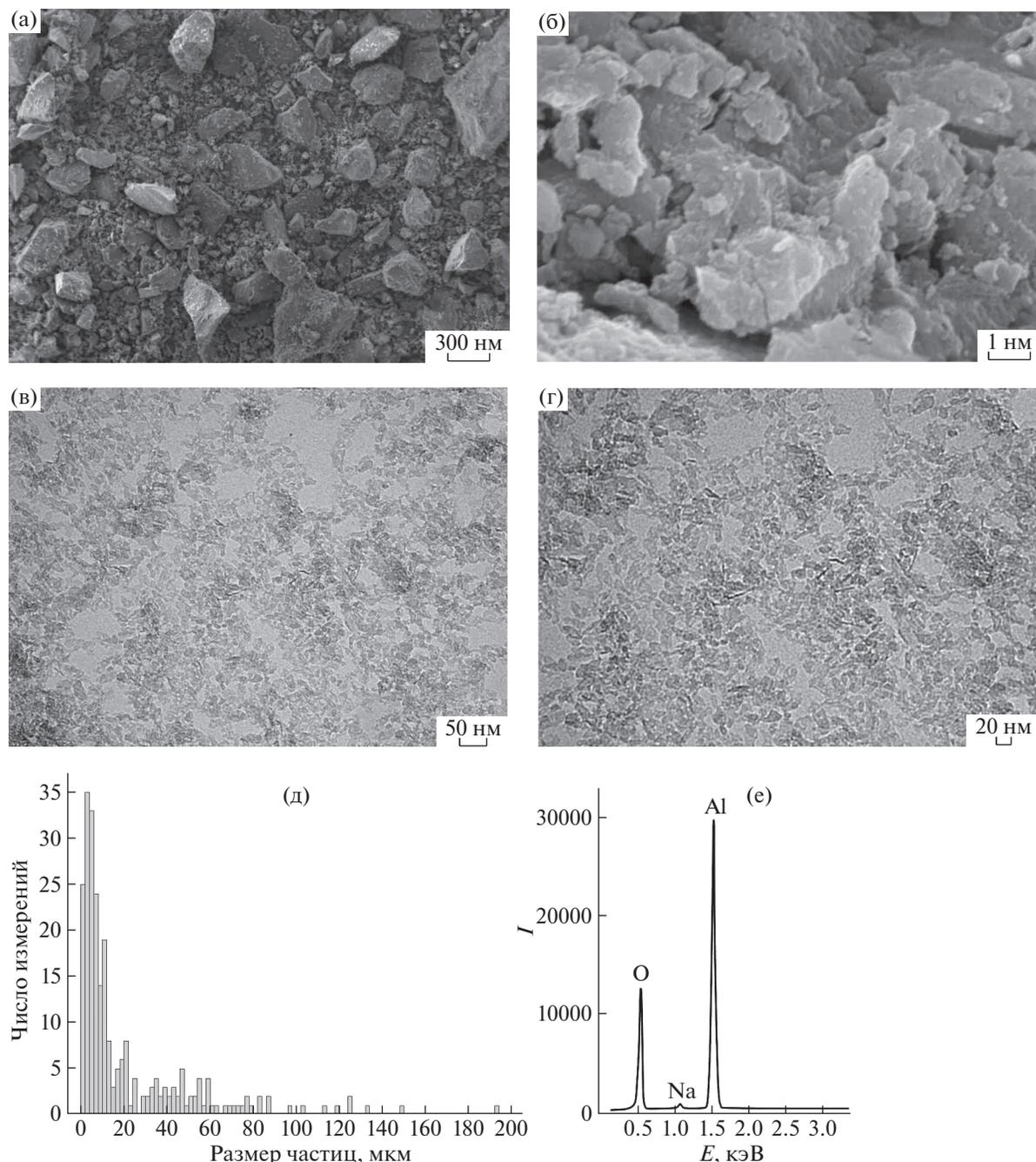


Рис. 3. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение агломератов по размерам (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) бемита.

ния комплексообразующих свойств носителей были выбраны наиболее распространенные ионы тяжелых металлов: Cu(II), Pb(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), а также ионы Ca(II), являющиеся макрокомпонентами многих природных и техногенных водных систем.

Скорость установления сорбционного равновесия с участием комплексообразующих сорбентов играет важную роль при их применении для

сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов, особенно при использовании динамических условий (колонки, патроны, картриджи). В общем случае время установления сорбционного равновесия зависит от начальной концентрации металла в растворе, содержания сорбента, его пористости и размера частиц, pH раствора, температуры, скорости перемешивания и пр. Изучение кинетики сорбции ионов метал-

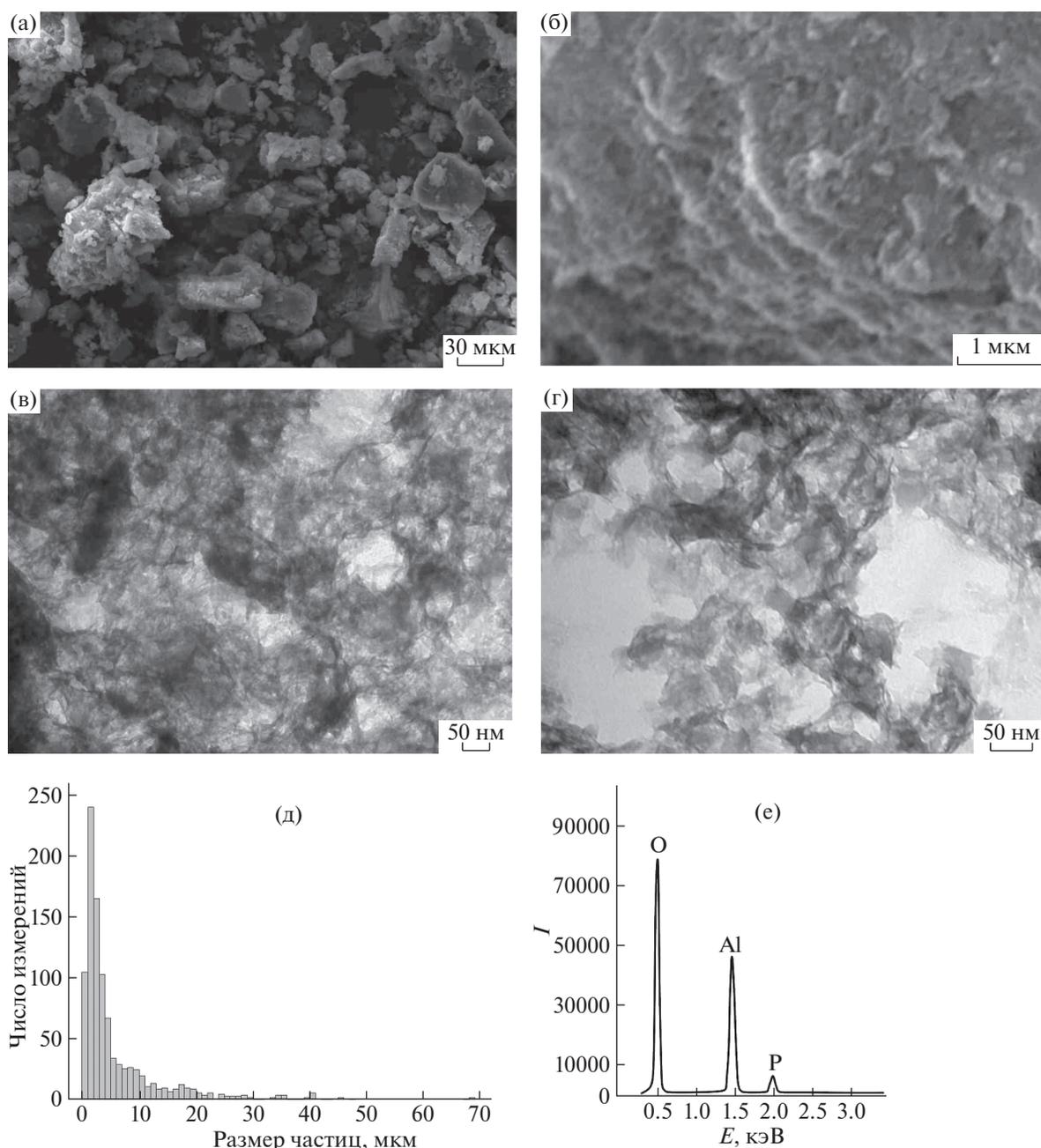


Рис. 4. СЭМ (а, б) и ПЭМ (в, г) изображения, распределение по размерам агломератов (д), спектр рентгеновского энергодисперсионного анализа (е) бемита, модифицированного НТФ.

лов модифицированным бемитом проводили на примере ионов Cu(II) , за изменением концентрации которых в растворе в ходе сорбции непосредственно следили с помощью медь-селективного электрода, потенциал которого уменьшался при внесении сорбента в раствор Cu(II) . Как видно из рис. 6, в выбранных условиях опыта сорбционное равновесие как для исходного, так и для модифицированного бемита (независимо от природы привитого фосфонового комплексона) устанавливается за ~ 60 мин. Достаточно медленное уста-

новление равновесия может быть обусловлено диффузионным контролем сорбционного процесса при использовании высокодисперсного узкопористого сорбента. Все сорбционные кривые хорошо аппроксимируются ($R^2 = 0.99$) кинетическим уравнением псевдопервого порядка с константами скорости $k_1 = 0.052 \pm 0.001 \text{ мин}^{-1}$ (бемит); $k_1 = 0.056 \pm 0.001 \text{ мин}^{-1}$ (НТФ-бемит); $k_1 = 0.057 \pm 0.001 \text{ мин}^{-1}$ (ИДУМФ-бемит). Полученные данные можно сопоставить с результатами

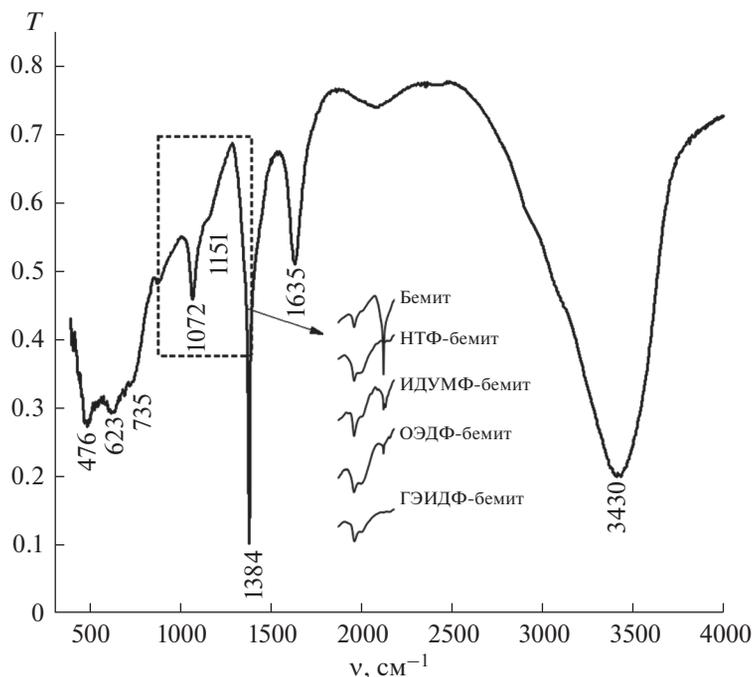


Рис. 5. ИК-спектры бемита и бемита, модифицированного фосфоновыми комплексами (вставка).

исследования кинетики сорбции ионов тяжелых металлов силикагелями с привитыми группами аминополикарбонновых комплексонов (ИДА, НТА, ЭДТА, ДТПА), для которых были получены следующие значения: $k_1 = 0.0009\text{--}0.0014 \text{ мин}^{-1}$ (ионы Co(II) , Ni(II)) на ЭДТА- SiO_2 , ДТПА- SiO_2

[29]); $k_1 = 0.339 \text{ мин}^{-1}$ (ионы Cu(II) , НТА- SiO_2); $k_1 = 0.105 \text{ мин}^{-1}$ (ионы Cd(II) , НТА- SiO_2) [30]. При этом время установления сорбционного равновесия варьировалось от 20 мин до 24 ч [29–32].

Изменения в состоянии сорбционных центров, вызванные модифицированием поверхности бемита, наиболее отчетливо проявляются при изучении влияния кислотности среды на сорбцию ионов металлов. Степень извлечения ионов всех металлов на модифицированных сорбентах при повышении pH раствора увеличивается, достигая 90–100% при pH 7 (рис. 7). Количественная десорбция ионов металлов достигается путем обработки сорбента раствором HNO_3 с pH ~ 2 в течение 20 мин, при этом сам сорбент регенерируется и может быть использован повторно.

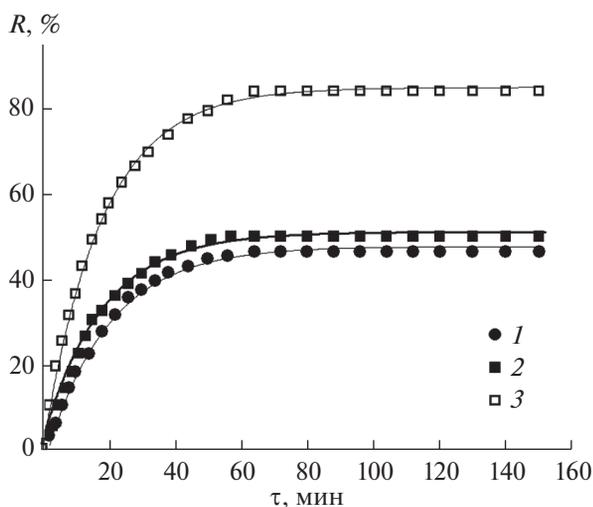


Рис. 6. Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II) на бемите (1), НТФ-бемите (2), ИДУМФ-бемите (3). Линии проведены на основании рассчитанных констант кинетического уравнения псевдопервого порядка. $\text{pH}_{\text{исх/равн}}$ 7.3/6.0 (1); 7.2/5.7 (2); 7.2/5.0 (3). $C_{\text{Cu(II)}} = 0.1 \text{ ммоль/л}$, $C_{\text{сорбент}} = 1 \text{ г/л}$, соотношение объем раствора (мл): масса сорбента (г) $V/m = 10^3$.

В качестве наиболее простой количественной характеристики, отражающей способность иона металла к образованию поверхностных комплексов, может быть использовано значение кислотности среды, отвечающее его 50%-ной степени сорбции (pH_{50}). По сравнению с исходным бемитом сорбционные кривые и значения pH_{50} для модифицированных носителей смещаются в сторону более низких значений кислотности среды (рис. 7а), что указывает на более высокую устойчивость поверхностных комплексов с участием функциональных групп фосфоновых модификаторов по сравнению с комплексами с поверхностными ОН-группами бемита. Известно [13, 14], что в водных растворах все изучаемые фосфоно-

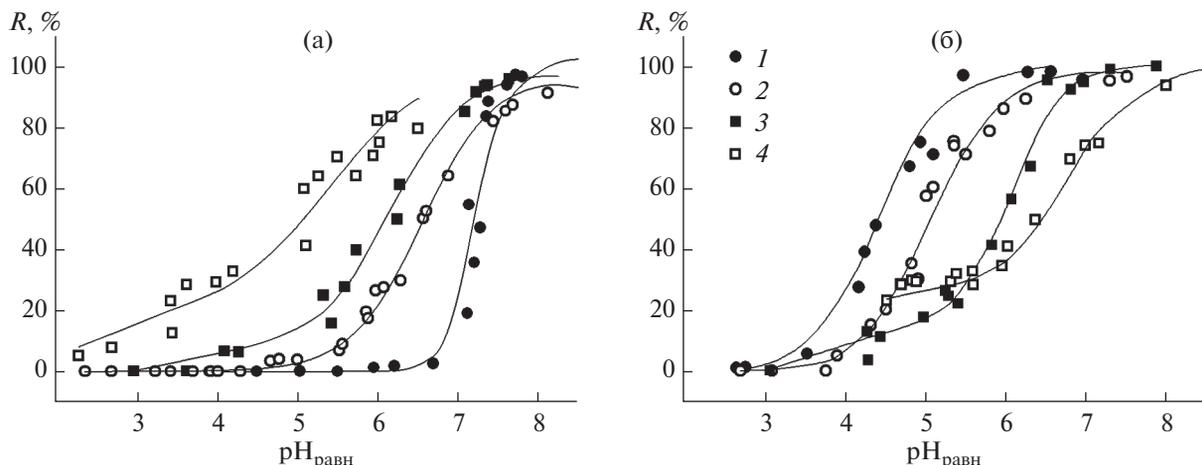


Рис. 7. Зависимость степени сорбции ионов Ni(II) на бемите (1), ОЭДФ-бемите (2), НТФ-бемите (3), ИДУМФ-бемите (4) от кислотности среды (а). Зависимость степени сорбции ионов Pb(II) (1), Cu(II) (2), Cd(II) (3), Ca(II) (4) на НТФ-бемите от кислотности среды (б). $C_{M(II)} = 0.1$ ммоль/л, $C_{\text{сорбент}} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/ масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч.

вые комплексоны (H_nL) образуют с двухзарядными ионами металлов (M^{2+}) комплексы мольного состава 1 : 1 с различной степенью протонирования MH_iL^{i+2-n} ($i = 0, 1, 2, \dots, n-1$):



Можно предположить, что в случае привитых к поверхности комплексонов связывание ионов металлов происходит в результате аналогичных поверхностных реакций:



Сопоставление сорбции ионов Ni(II)/Cu(II) на различных модифицированных носителях показывает, что природа функциональной поверхностной группы привитого фосфонового комплексона в значительной степени определяет устойчивость поверхностных комплексов (рис. 7а). На основании величины pH_{50} (рис. 8а) можно заключить, что наилучшее связывание ионов металлов наблюдается в случае закрепленной иминодиацетатной группы (ИДУМФ-бемит). Этот сорбент, по существу, является аналогом широко распространенных сорбентов на основе силикагеля с привитыми группами иминодиуксусной кислоты (ИДА-SiO₂) [31, 33–35]. Фосфоновый аналог ИДУМФ-бемита, содержащий вместо иминодиацетатной иминоди(метиленфосфоновую) группу (НТФ-бемит), связывает ионы металлов слабее, а замена одной метиленфосфоновой группы на гидроксэтильную (ГЭИДФ-бемит) еще в большей степени снижает комплексообразующую способность привитого комплексона. В целом полученная последовательность величины pH_{50} (рис. 8а) хорошо коррелирует с комплексообразующей способностью

изучаемых комплексонов по отношению к ионам Ni(II)/Cu(II): в водных растворах ИДУМФ > > НТФ > ОЭДФ > ГЭИДФ [14]. Для всех модифицированных сорбентов связывание иона Cu(II) происходит сильнее, чем Ni(II), аналогично тому, как это имеет место в растворах.

Влияние природы металла на устойчивость сорбционных комплексов было исследовано на примере НТФ-бемита (рис. 7б). На основании величины pH_{50} ряд селективности для изученных металлов на НТФ-бемите представлен следующей последовательностью: Pb(II) > Cu(II) > > Zn(II) \approx Ni(II) \approx Co(II) \approx Cd(II) > Ca(II) (рис. 8б). Наиболее высокая сорбционная способность ионов Cu(II) и Pb(II) по сравнению с другими исследованными ионами на НТФ-бемите согласуется с более высокой устойчивостью их гомогенных комплексов с НТФ. Замыкающие ряд ионы Ca(II) образуют с НТФ в растворах наименее прочные комплексы. Таким образом, устойчивость поверхностных комплексов ионов металлов на модифицированном бемите коррелирует с устойчивостью их гомогенных аналогов в растворах.

Сорбционная емкость является важной характеристикой комплексообразующих сорбентов, которая определяет эффективность их применения для сорбционного извлечения/концентрирования ионов металлов. Сорбционная емкость по ионам Cu(II) для исходного бемита (0.85 ммоль/г) практически совпадает с концентрацией его поверхностных ОН-групп (рис. 9). Для бемита, модифицированного ОЭДФ, сорбционная емкость составляет 0.62 ммоль/г, что близко к концентрации этого комплексона на поверхности, в то время как для НТФ-бемита значение сорбционной

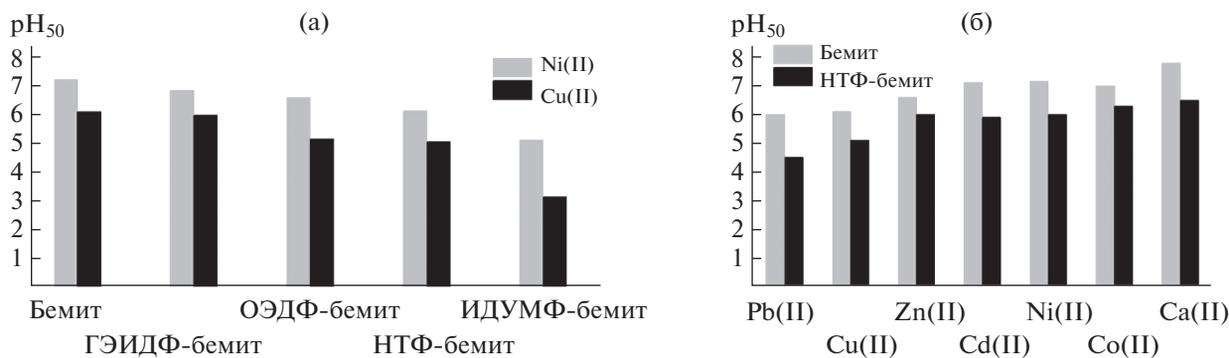


Рис. 8. Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов металлов на бемите и модифицированном бемите (а). Значения pH, соответствующие 50% степени сорбции ионов различных металлов на бемите и бемите, модифицированном HTФ (б). $C_{M(II)} = 0.1$ ммоль/л, $C_{сорбент} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч.

емкости (1.15 ммоль/г) выше, чем концентрация привитых групп. Полученные результаты указывают на образование поверхностных комплексов с мольным составом $M : L = 1 : 1$ в случае ОЭДФ-бемита и комплексов состава $M : L = 1 : 1$, а также $M : L = 2 : 1$ (при избытке ионов металла) в случае HTФ-бемита. Значения сорбционной емкости для модифицированного бемита сопоставимы с данными для силикагелей, содержащих привитые иминодиацетатные и аминоксидофосфоновые группы: 0.3–0.4 ммоль/г (Cu(II), Pb(II), Ni(II) на ИДА-SiO₂) [34], 1.23 ммоль/г (Cu(II) на ИДА-SiO₂) [29], 0.09–0.14 ммоль-экв/г (Zn(II) на ИДА-SiO₂) [35], 0.3 ммоль/г (Cu(II) на АДФК-SiO₂) [36].

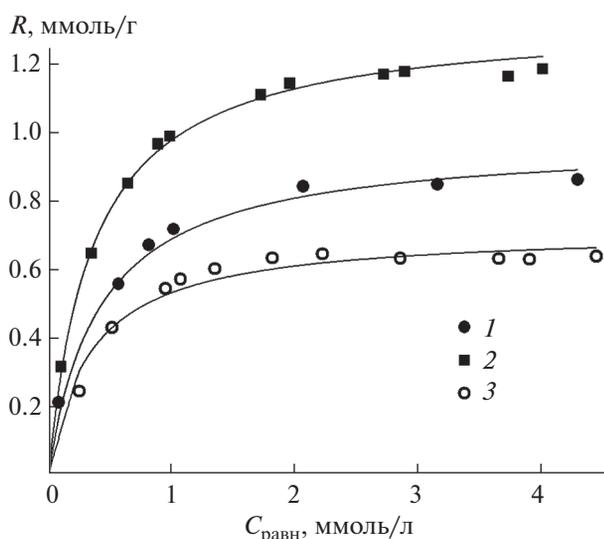


Рис. 9. Изотермы сорбции Cu(II) на бемите (1), HTФ-бемите (2), ОЭДФ-бемите (3). $pH_{равн} 4.8$ (1); 4.5 (2); 4.5 (3). $C_{сорбент} = 1$ г/л, соотношение объем раствора (мл)/масса сорбента (г) $V/m = 10^3$, время сорбции 2 ч. Линии проведены на основании рассчитанных констант уравнения Ленгмюра.

Предположения о механизме связывания ионов металлов с модифицированным бемитом можно сделать исходя из координационных возможностей функциональных групп привитых фосфоновых комплексонов (табл. 1). Комплексоны, содержащие свободную фосфоновую группу/группы (ОЭДФ-бемит, ГЭИДФ-бемит, HTФ-бемит), в кислой среде образуют с ионами металлов поверхностные комплексы с участием двух атомов кислорода фосфоновой группы с замыканием четырехчленного цикла. Подобный механизм описан для образования комплексов ионов металлов с фосфоновыми комплексонами в растворах [13] и при связывании ионов металлов фосфоновыми/аминофосфоновыми ионитами [37] и силикагелями с привитыми фосфоновыми/аминофосфоновыми группами [9]. Комплексообразующая иминодиацетатная группа ИДУМФ-бемита в кислой среде связывает ионы металлов за счет диссоциированных карбоксильных групп (группы). В условиях более щелочной реакции среды закрепленные на поверхности аминоксидофосфоновые комплексоны (ГЭИДФ-бемит, HTФ-бемит) и иминодикарбоновый комплексон (ИДУМФ-бемит) могут более прочно связывать ион металла за счет образования пятичленного хелатного металлоцикла (циклов) с участием атома кислорода фосфоновой/ карбоксильной группы (групп) и депротонированного атома азота, как это имеет место в растворах и на поверхности [9, 37].

Полученные комплексообразующие носители могут найти применение для сорбционного группового концентрирования ионов изученных тяжелых металлов. По сравнению с исходным бемитом сорбция этих ионов на модифицированных носителях происходит в более кислой среде (сдвиг на одну-две единицы pH), что снижает негативное влияние процессов гидролиза и осаждения на сорбцию. Мешающее влияние ионов Ca(II), которые являются распространенными

макрокомпонентами многих водных систем, ожидается при концентрировании группы слабо-сорбирующихся ионов тяжелых металлов (Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II)), в то время как селективность концентрирования ионов Pb(II) и Cu(II) в присутствии Ca(II) является достаточной высокой. Полученные комплексообразующие сорбенты на основе γ -AlO(OH) могут дополнить ряд уже нашедших практическое применение аналогичных по функциям сорбентов, в которых в роли неорганической подложки выступает SiO_2 , а привитыми группами являются аминополикарбоновые кислоты (ИДА, НТА, ЭДТА и др.). Модифицирование поверхности (гидро)оксидов алюминия и железа производными фосфоновых кислот протекает в мягких условиях в результате одностадийной реакции, что значительно проще, чем синтез аналогичных комплексообразующих сорбентов на основе силикагеля. С учетом широкого выбора коммерчески доступных фосфоновых комплексонов разработанный метод модифицирования оксидной поверхности открывает возможность получения разнообразных функциональных материалов, включая комплексообразующие.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают возможность иммобилизации различных фосфоновых комплексонов (НТФ, ОЭДФ, ГЭИДФ, ИДУМФ) на поверхности синтетического нанобемита, приводящей к образованию плотного монослойного покрытия. Модифицированный бемит обладает свойствами комплексообразующего носителя по отношению к ионам металлов (Pb(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Ca(II)) благодаря наличию свободных от взаимодействия с поверхностью функциональных групп фосфоновых комплексонов. При этом закономерности, присущие комплексообразованию с участием фосфоновых комплексонов в растворах, сохраняются и при их закреплении на поверхности. Это позволяет на основании накопленной информации по комплексообразованию в гомогенных системах делать обоснованный выбор фосфонового комплексона-модификатора для решения конкретных задач, связанных с получением поверхностно-закрепленного состояния того или иного иона металла.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета и Уральского ЦКП «Современные нанотехнологии» (подразделение Уральского федерального университета имени первого Президента России Б.Н. Ельцина).

Авторы выражают благодарность заведующему лабораторией физики и химии материалов ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета докт. техн. наук Е.В. Харанжевскому за помощь в проведении измерений на сканирующем электронном микроскопе и ведущему инженеру лаборатории рентгеноструктурного анализа ФГБОУ ВО Удмуртского государственного университета канд. физ.-мат. наук Р.М. Закировой за помощь в проведении рентгенофазового анализа.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Лисичкина Г.В. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
2. Pujari S.P., Scheres L., Marcelis T.M. et al. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2014. V. 53. № 25. P. 6322. <https://doi.org/10.1002/anie.201306709>
3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г. и др. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
4. Cashin V.B., Eldridge D.S., Zhao D. et al. // *Environ. Sci. Water Res. Technol.* 2017. V. 4. P. 110. <https://doi.org/10.1039/C7EW00322F>
5. Olenin A.Y., Lisichkin G.V. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2019. V. 89. № 7. P. 1451. [Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. // *Журн. общей химии.* 2019. Т. 89. № 7. С. 1101. <https://doi.org/10.1134/S0044460X19070163> <https://doi.org/10.1134/S1070363219070168>
6. Manyangadzea M., Chikuruwob N.H.M., Narsaihc T.B. et al. // *S. Afr. J. Chem. Eng.* 2020. V. 31. P. 25. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2019.11.003>
7. Mingalyov P.G., Lisichkin G.V. // *Russ. Chem. Rev.* 2006. V. 75. № 6. P. 541. [Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. // *Успехи химии.* 2006. Т. 75. № 6. С. 604.] <https://doi.org/10.1070/RC2006v075n06ABEH002478>
8. Queffelec C., Petit M., Janvier P. et al. // *Chem. Rev.* 2012. V. 112. № 7. P. 3777. <https://doi.org/10.1021/cr20042121>
9. Nesterenko P.N., Shaw M.J., Hill S.J. et al. // *Microchem. J.* 1999. V. 62. № 1. P. 58. <https://doi.org/10.1006/mchj.1999.1717>
10. Demin A.M., Mekhaev A.V., Esin A.A. et al. // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 440. P. 1196. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.01.147>
11. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Kornev V.I. // *Mendeleev Commun.* 2019. V. 29. P. 358. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.05.040>
12. Kropacheva T.N., Antonova A.S., Zhuravleva A.Y. // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2020. V. 56. № 3. P. 473. [Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Журавлева А.Ю. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2020. Т. 56. № 3. С. 237. <https://doi.org/10.31857/S0044185620030225> <https://doi.org/10.1134/S2070205120030223>

13. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
14. Pettit L.D., Powell H.K.J. // IUPAC Stability Constants Database, version 4.74, Academic Software. www.acadsoft.co.uk
15. Rajabi L., Derakhshan A. // Sci. Adv. Mater. 2010. V. 2. № 2. P. 163. <https://doi.org/10.1166/sam.2010.1063>
16. Kropacheva T.N., Gazizyanova A.R., Gil'mutdinov F.Z. // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 8. P. 1150. [Кропачева Т.Н., Газизянова А.Р., Гильмутдинов Ф.З. // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 8. С. 1044. <https://doi.org/10.31857/S0044457X20080073> <https://doi.org/10.1134/S0036023620080070>
17. Santos P.S., Coelho A.C., Santos H.S. et al. // Mater. Res. 2009. V. 12. № 4. P. 437. <https://doi.org/10.1590/S1516-14392009000400012>
18. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Theor. Found. Chem. Eng. V. 54. № 3. P. 465. [Козерожец И.В., Панасюк Г.П., Семенов Е.А. и др. // Теор. основы хим. технол. 2020. Т. 54. № 3. С. 345. <https://doi.org/10.31857/S0040357120030082> <https://doi.org/10.1134/s0040579520030082>
19. Kozerozhets I.V., Panasyuk G.P., Semenov E.A. et al. // Ceram. Int. 2020. V. 46. P. 28961. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.067>
20. Tettenhorst R., Hofmann D.A. // Clays Clay Miner. 1980. V. 28. № 5. P. 373. <https://doi.org/10.1346/ccmn.1980.0280507>
21. Hocheplid J.-F., Nortier P. // Powder Technol. 2002. V. 128. P. 268. [https://doi.org/10.1016/s0032-5910\(02\)00178-x](https://doi.org/10.1016/s0032-5910(02)00178-x)
22. Кириллова С.А., Смирнов А.В., Федоров Б.А. и др. // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 4. С. 101.
23. Alphonse P., Courty // Thermochim. Acta. 2005. V. 425. P. 75. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.06.009>
24. Stefanić G., Music S. // Croat. Chem. Acta. 2011. V. 84. № 4. P. 481. <https://doi.org/10.5562/cca1884>
25. Zenobi M.C., Luengo C.V., Avena M. J. et al. // Spectrochim. Acta, Part A. 2010. V. 75. P. 1283. <https://doi.org/10.1016/j.ssa.2009.12.059>
26. Nowack B., Stone A.T. // J. Colloid Interface Sci. 1999. V. 214. P. 20. <https://doi.org/10.1006/jcis.1999.6111>
27. Zenobi M.C., Rueda E.H. // Quim. Nova. 2012. V. 35. № 3. P. 505. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422012000300012>
28. Surface Complexation Modelling / Ed. Lutzenkirchen J. Academic Press, 2006. 652 p.
29. Repo E., Warchoł J.K., Bhatnagar A. et al. // Water Res. 2013. V. 47. № 14. P. 4812. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.020>
30. Li Y., He J., Zhang K. et al. // RSC Advances. 2019. V. 9. № 1. P. 397. <https://doi.org/10.1039/c8ra08638a>
31. El-Nahhal I.M., Zaggout F.R., Nassar M.A. et al. // J. Sol-Gel Sci. Technol. 2003. V. 28. № 2. P. 255. <https://doi.org/10.1023/a:1026093419515>
32. Лакиза Н.В., Неудачина Л.К., Ятлук Ю.Г. // Сорбц. и хроматогр. процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1001.
33. Kholin Y.V., Shabaeva Y.V., Khristenko I.V. // Russ. J. Appl. Chem. 1998. V. 71. № 3. P. 407. [Холин Ю.В., Шабеева Ю.В., Христенко И.В. // Журн. прикл. химии. 1998. Т. 71. № 3. С. 394.]
34. Suzuki T.M., Itabashi O., Goto T. et al. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1987. V. 60. № 8. P. 2839. <https://doi.org/10.1246/bcsj.60.2839>
35. Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 10. P. 726. [Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 772.] <https://doi.org/10.1023/A:1020455513002>
36. Костенко Л.С., Ахмедов С.А., Зайцев В.Н. // Методы и объекты хим. анализа. 2006. Т. 1. № 2. С. 116. <https://doi.org/10.17721/moca>
37. Hubicki Z., Kolodynska D. // Ion Exchange Technologies. Istanbul: IntechOpen, 2012. P. 193. <https://doi.org/10.5772/51040>