

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.723

СОРБЦИЯ ИОНОВ СВИНЦА НА КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ
ЦЕОЛИТОПОДОБНЫХ ИМИДАЗОЛАТНЫХ КАРКАСОВ ZIF-8 И ZIF-67
И АЛЬГИНАТА КАЛЬЦИЯ

© 2022 г. Г. С. Дейко^{а,*}, Л. А. Кравцов^а, Н. А. Давшан^а, В. И. Исаева^а, Л. М. Кустов^а

^аИнститут органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, 119991 Россия

*e-mail: gdeyko@gmail.com

Поступила в редакцию 14.01.2022 г.

После доработки 14.01.2022 г.

Принята к публикации 18.01.2022 г.

Настоящая работа посвящена синтезу композитов на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция (ZIF-8@CA и ZIF-67@CA). На примере ионов свинца изучены адсорбционная емкость, степень извлечения и кинетика сорбции для всех полученных сорбентов. Показан синергетический эффект цеолитоподобного каркаса ZIF-8 и альгината кальция, который заключается в значительном повышении сорбционной емкости полученных композитов по отношению к ионам свинца, а также в повышении устойчивости к гидролизу композита ZIF-67 с альгинатом кальция.

Ключевые слова: адсорбция, свинец, металл-органические каркасы

DOI: 10.31857/S0044453722080064

ВВЕДЕНИЕ

Проблемы экологии крайне важны в современном мире. К ним относится, в частности, загрязнение тяжелыми металлами, одним из наиболее опасных из которых является свинец. Его соединения попадают в окружающую среду из выбросов промышленных предприятий. Таким образом, эффективная очистка сточных вод таких объектов – важная и необходимая мера.

Дешевое и эффективное извлечение тяжелых металлов из воды, в частности свинца, достигается с помощью процессов сорбции. Среди перспективных адсорбентов следует отметить металл-органические каркасы (МОК), представляющие собой координационные металл-органические полимеры, образованные катионами металла и органическими молекулами (линкерами), соединенными координационными связями в трехмерный каркас [1]. МОК отличаются высокой удельной поверхностью и пористостью, а также возможностью рационального дизайна каркаса [2]. В частности, они обладают настраиваемой топологией пор [3], что позволяет подобрать требуемые показатели селективности [4, 5], емкости и степени извлечения [6] в процессах жидкофазной адсорбции. МОК предложено использовать, в том числе, и для очистки сточных вод от различных тяжелых металлов и токсикантов (например, Cr⁶⁺, As⁵⁺, Pb²⁺, Hg²⁺ и др.) [7–10].

Адсорбционные свойства материалов МОК достаточно хорошо изучены для широкого набора металлов. Так, в работе [11], были достигнуты величины емкости по Pb²⁺ менее 35 мг/г и степени удаления менее 90% при использовании материала Ni-MOF в качестве адсорбента. Было обнаружено, что для Fe-MOF емкость по Pb²⁺ находится в интервале 10–30 мг/г, а степень удаления не превышает 70% [12]. В свою очередь, сорбционная емкость по свинцу для каркаса IRMOF-1 на основе катионов Zn²⁺ и бензол-1,4-дикарбоксилатных линкеров составила около 300 мг/г, однако степень удаления ионов свинца из раствора не оценивалась [13]. В обзоре [14] рассмотрены адсорбционные свойства МОК на основе Cu, Ag, Zn, Zr, Fe, Eu с поликарбоксилатными линкерами, включая адсорбенты, полученные пост-синтетическим модифицированием соответствующих каркасов. С использованием этих носителей исследовалась сорбция ионов тяжелых металлов Pb²⁺, Hg²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺, Th⁴⁺, при этом степень удаления в большинстве экспериментов составляет около 90%, однако емкость сорбентов не изучалась.

Особым потенциалом в процессах адсорбционного удаления опасных примесей из воды отличается отдельная группа МОК – цеолитоподобные имидазолатные каркасы (ZIF), образованные катионами двухвалентных металлов и

производными имидазола (например, 2-метилимидазола), отличающиеся повышенной химической и термической стабильностью [15]; топология матриц ZIF подобна топологии цеолитов. Наличие атомов азота в ароматическом ядре имидазол-содержащих органических линкеров в совокупности с другими отличительными чертами МОК (высокая удельная поверхность, контролируемый в широком диапазоне размер пор) способствует хемосорбции на данных материалах. Сорбенты на основе матриц ZIF демонстрируют хорошие показатели при удалении как органических, так и неорганических веществ из воды. Так, емкость содалитоподобного материала ZIF-8 с ионами Zn^{2+} и 2-метилимидазолатными линкерами по красителю малахитовому зеленому составила 2430 мг/г [16], а для бензотриазола этот показатель составил 294.1 мг/г [17]. Было показано, что материал ZIF-67 с ионами Co^{2+} и 2-метилимидазолатными линкерами (изоструктурный аналог каркаса ZIF-8) способен сорбировать органические красители — до 1100 мг/г метилоранжа и до 3500 мг/г конго красного [18]. В работе адсорбционная способность материала ZIF-8 по отношению к ионам $Cr(VI)$ была около 35 мг/г при большом разбавлении раствора и малых навесках сорбента [19]. Степень удаления ионов свинца для этого адсорбента и его аналога, модифицированного наночастицами Fe^0 , составила около 90% [20]. Матрицы ZIF-8 и ZIF-67 демонстрируют высокие значения емкости по ионам Pb^{2+} — 1781 и 1979 мг/г соответственно, однако стоит отметить, что они получены на крайне малых загрузках сорбентов — 20 мг сорбента на 1 л раствора Pb^{2+} при концентрации 1.0 г/л [21].

Перспективы применения ZIF в сорбции широкого круга соединений объясняются многообразием реализации возможных механизмов сорбции. В работе [22] описываются механизмы, которые реализуются в случае адсорбционного удаления опасных примесей из воды с использованием этих материалов. В частности, известны механизмы электростатического взаимодействия сорбент–сорбат [23], кислотно–основное взаимодействие по Льюису [14, 24], комплексообразование с функциональными группами каркаса [25], образование водородных связей [26] и ионно-обменное взаимодействие [23, 24].

Стоит отметить, что эффективной стратегией повышения эффективности сорбентов в отношении токсичных примесей, присутствующих в воде, помимо разработки новых структур МОК и пост-синтетического модифицирования каркасов с известной структурой, является создание композитов на их основе. Примером служит объединение металл–органических каркасов с полимерными матрицами в одном функциональном композите, что позволяет совместить высокую

пористость МОК и иного свойства композита, например, высокую емкость [27].

Использование композитов на основе МОК и альгината кальция для адсорбции широко известно в литературе на примере как неорганических (например, ионов тяжелых металлов), так и органических (например, различных красителей). Стоит отметить, что альгинат кальция является широко доступным веществом (поскольку альгиновую кислоту $(C_6H_8O_6)_n$ выделяют из водорослей *Laminaria digitata*), кроме того в литературе [28] отмечаются его хорошие адсорбционные свойства по отношению к ионам Pb^{2+} , Cd^{2+} и Cu^{2+} . Например, в работе [29] был синтезирован композит Fe-BTC/PDA, представляющий из себя 1,3,5-бензолтрикарбоксилат железа (III) на подложке из полидофамина, дополненной смесью альгината кальция и полиакриловой кислоты, при этом емкость по ионам свинца составила 299 мг/г для измельченного композита, 265 мг/г для его необработанных аморфных капель и 133 мг/г для чистого МОК (Fe-BTC/PDA), а эффективность извлечения за час для композита составила 90%, для Fe-BTC/PDA до 98%. В этой же работе авторы синтезировали и другие композиты с участием альгината кальция, показали возможность сорбционного накопления палладия в очень разбавленных растворах, а также провели опыты по извлечению ионов Pb^{2+} и Hg^{2+} из речных вод — после погружения сорбентов в реку ниже по течению количество ионов тяжелых металлов в воде упало в 24 раза. В работе [30] был получен композит вида МОК/CA-GE, где в качестве подложки используется смесь альгината кальция и желатина, а МОК Cu-BTC представляет из себя медную соль 1,3,5-бензолтрикарбоновой кислоты, был напечатан на 3D-принтере в виде частиц различной формы для выявления наиболее оптимальной формы для процессов сорбции. Было показано, что сферические частицы Cu-BTC/CA-GE демонстрируют высокие показатели степени удаления органических красителей — до 98% метиленового синего и 97% метиленового фиолетового, 80% малахитового зеленого, до 75% родамина и 40% аурамина, а наибольшей пористостью, по результатам авторов, обладают гексагональные частицы.

С учетом вышеизложенного, целью настоящей работы было получение эффективных композитных адсорбентов тяжелых металлов, в том числе, Pb^{2+} . Платформой для создания таких композитов служили каркасы ZIF-8 ($Zn(2-mIm)_2$) и ZIF-67 ($Co(2-mIm)_2$) и альгинат кальция — ZIF-8@CA и ZIF-67@CA. Матрицы ZIF-8 и ZIF-67 были также исследованы в качестве образцов сравнения.

Выбор этих материалов ZIF в качестве компонентов композитных адсорбентов обусловлен их достаточной устойчивостью в водных растворах и

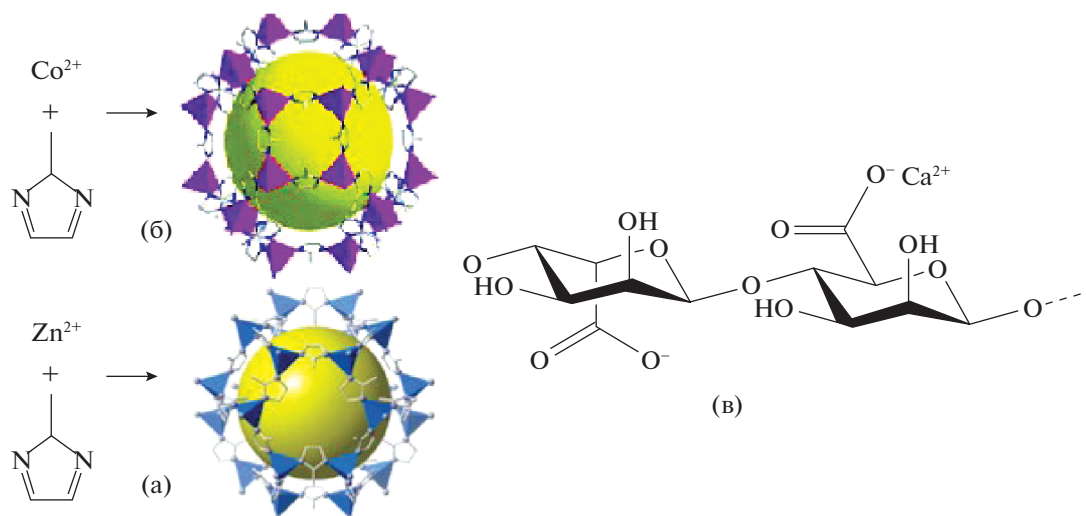


Рис. 1. Структуры цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 (а), ZIF-67 (б) и альгината кальция (в).

наличием азотсодержащих гетероароматических функций в органическом линкере [15, 21]. В свою очередь, доступность и экономичность их синтеза способствуют их практическому применению. В настоящей работе исследовано влияние катиона металла на адсорбционные свойства изоструктурных (как было отмечено выше) матриц ZIF-8 и ZIF-67, а также на адсорбционные свойства композитов на их основе (рис. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез ZIF-8. Раствор $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (5 г, 0.0167 моль) в 125 мл диметилформаида (ДМФА) добавляли к раствору 2-метилимидазола (2.5 г, 0.03 моль) и триэтиламина (7.5 мл) в 125 мл N,N'-диметилформаида (ДМФА) [6]. Объединенный и перемешивали на магнитной мешалке в течение часа. Выпавший осадок отделяли центрифугированием, промывали водой путем ресуспендирования в воде (3×20 мл) и повторного центрифугирования. Полученный белый мелкокристаллический порошок сушили в сушильном шкафу (12 ч, $80^\circ C$). Выход составил 3.8 г (99%).

Синтез композита ZIF-8@CA. В химическом стакане на 500 мл при интенсивном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки постепенно растворяли 2 г альгината натрия (0.01 моль) в 200 мл воды. К полученному раствору прибавляли 1 г ZIF-8, и после гомогенизации суспензии прибавляли по каплям в течение часа раствор 2 г (0.018 моль) $CaCl_2$ в 100 мл воды [31]. Было обнаружено, что для получения однородного композита важно прибавление капель раствора $CaCl_2$ в воронку, создаваемую мешалкой. После старения осадка на следующий день осадок отфильтровывали, промывали дистиллированной

водой и сушили в термостатируемом шкафу (12 ч, $80^\circ C$). Полученный композит представлял собой мелкие аморфные гранулы массой 2.5 г.

Синтез ZIF-67. К раствору 2-метилимидазола (33 г, 0.4 моль) в 120 мл воды при перемешивании прибавляли раствор $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.7 г, 0.009 моль) в 20 мл воды. Смесь перемешивали на магнитной мешалке (2 ч, $25^\circ C$) [32]. Выпавший осадок фиолетового цвета отделяли центрифугированием, несколько раз промывали водой и этиловым спиртом и активировали в вакууме ($100^\circ C$, 8 ч). Выход составил 1.30 г (63%).

Синтез композита ZIF-67@CA. В химическом стакане на 400 мл при интенсивном перемешивании с использованием верхнеприводной мешалки растворили 1 г альгината натрия в 100 мл воды, затем вносили 0.5 г ZIF-67. Затем в течение часа при интенсивном перемешивании к полученной суспензии прибавляли раствор 1 г (0.004 моль) $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ в 50 мл воды. Смесь перемешивали (2 ч, $25^\circ C$). Осадок отфильтровывали и сушили в термостатируемом шкафу (4 ч, $80^\circ C$), выход 2.16 г.

Сорбционные эксперименты. Адсорбционную емкость образцов определяли по остаточной концентрации Pb^{2+} в растворах методом спектрофотометрии с помощью фотоэлектроколориметра КФК-2МП. В качестве индикатора использовали 1% водный раствор пиридилазорезорцина (ПАР). Для маскировки ионов Zn^{2+} и Co^{2+} в случае возможного гидролиза каркасов ZIF-8 и ZIF-67 использовали аммиачный буферный раствор (54 г/л NH_4Cl , 80 г/л NH_3) с добавлением 10 г/л цианида калия [33]. К аликвоте анализируемого раствора (10 мл) добавляли 10 мл буферного раствора, 1 мл раствора ПАР и 100 мл воды после чего выдерживали полученные растворы в течение 10 минут, а

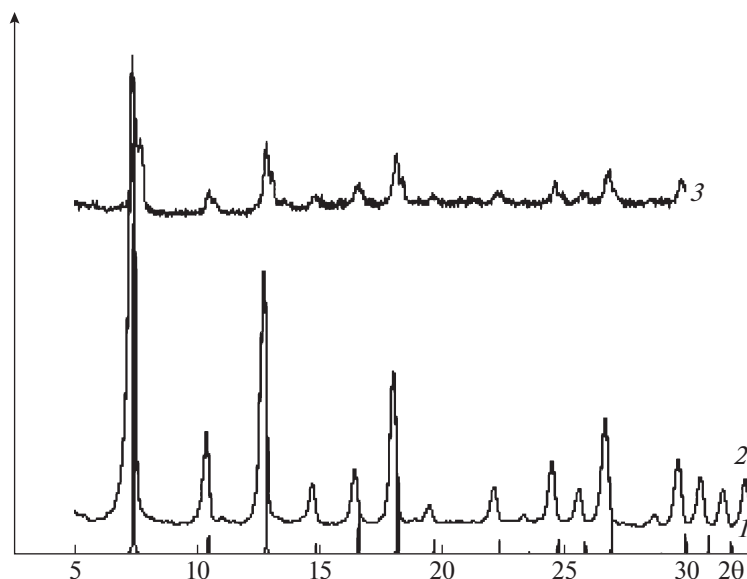


Рис. 2. Теоретическая дифрактограмма ZIF-8 (1) и дифрактограммы полученных образцов ZIF-8 (2) и ZIF-8@CA (3).

затем измеряли при $\lambda = 540$ нм. Концентрацию свинца определяли по предварительно построенному градуировочному графику.

Емкость сорбента рассчитывали по следующей формуле:

$$D \left(\frac{\text{мг}}{\text{г}} \right) = \frac{[c_{\text{нач}}(\text{Pb}^{2+}) - c_{\text{кон}}(\text{Pb}^{2+})]V(p-pa)}{m(\text{сорбента})}. \quad (1)$$

Степень удаления свинца определяли по следующей формуле:

$$S (\%) = \frac{c_{\text{кон}}(\text{Pb}^{2+})}{c_{\text{нач}}(\text{Pb}^{2+})} \times 100\%. \quad (2)$$

Рентгенофазовый анализ синтезированных образцов ZIF-8 и ZIF-67 проводили на приборе ДРОН-3 с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (40 кВ, 40 мА).

Удельную поверхность (БЭТ) рассчитывали по данным адсорбции азота в диапазоне относительного давления от 0.05 до 0.20. Общий объем пор (V_{Σ}) был оценен при отношении $p/p^{\circ} = 0.95$ с учетом асимптотического поведения изотермы при относительных давлениях, приближающихся к 1. Кумулятивный объем, соответствующий $p/p^{\circ} > 0.95$, при адсорбции в методе ВЈН принимали за объем мезопор ($V_{\text{месо}}$). Перед измерениями адсорбции образцы были высушены при 80°C, 5 ч и дегазированы при 80°C и 1.3×10^{-4} Па, в течение 5 ч (во избежании разложения альгината).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Материалы ZIF-8 и ZIF-67 были синтезированы по известным методикам [6, 32], их структура

была подтверждена методом РФА. Положения всех присутствующих пиков на полученных дифрактограммах исходных МОК ZIF-8 и ZIF-67, совпадают с теоретическими (см. рис. 2 (1) и 3 (1)).

На дифрактограммах композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA (см. рис. 2(2) и 3(2)) видны рефлексы исходных металл-органических каркасов в интервале углов 2θ от 5 до 30 градусов. Таким образом, в процессе получения композитов кристаллическая структура ZIF-8 и ZIF-67 остается неизменной.

На основе полученных образцов ZIF-8 и ZIF-67 были получены их композиты с альгинатом кальция. Поскольку осаждаемый альгинат кальция представляет собой достаточно объемный гелеобразный осадок, захватывающий суспендированные частицы ZIF, интенсивность перемешивания и постепенное прибавление осаждающего агента являются ключевыми факторами, обеспечивающими его однородность и полноту включения ZIF в композит. В частности, перемешивание с использованием магнитной мешалки не приводит к достижению желаемого результата, в то время как интенсивное перемешивание с использованием механической мешалки позволяет эффективно распределять прикапываемый раствор осадителя (соли кальция) по объему раствора и дробить выпадающий гелеобразный осадок. Прозрачность раствора над осадком после проведения формирования композита свидетельствует о полноте “захвата” частиц ZIF в структуру альгината кальция в данных условиях.

Текстульные характеристики синтезированных образцов ZIF приведены в табл. 1. Удельная поверхность и объем пор матриц ZIF-8 и ZIF-67

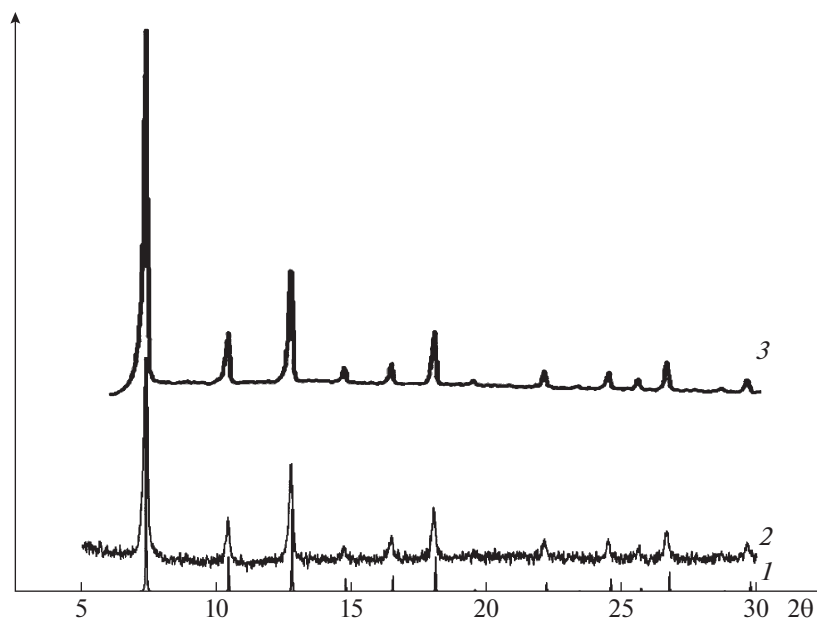


Рис. 3. Теоретическая дифрактограмма ZIF-67 (1) и дифрактограммы полученных образцов ZIF-67 (2) и ZIF-67@CA (3).

практически идентичны, благодаря их изоструктурности. Из табл. 1 видно, что удельная поверхность и объем пор композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA почти совпадают. Одновременно, величины этих характеристик почти в 6 раз ниже, чем у исходных материалов ZIF-8 и ZIF-67. Ширина пор ZIF-8 и ZIF-67 и композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA также идентичны. Действительно, структура пор композитов определяется вкладом компонентов ZIF-8 и ZIF-67.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота (рис. 4), свидетельствует о микропористом характере композитов ZIF-67@CA и ZIF-8@CA (изотермы I типа).

Следует отметить, что при использовании хлорида кальция в качестве осаждающего агента для осаждения композита на основе ZIF-67 нам не удалось получить удовлетворительный результат. Первоначально полученный осадок фиолетового цвета (цвет исходного материала ZIF-67) достаточно быстро становится зеленовато-синим. Можно предположить, что этот эффект обусловлен возможным образованием хлоридных комплексов кобальта с анионами Cl^- . При использовании нитрата кальция этот эффект не проявлялся.

Результаты адсорбционных экспериментов приведены в табл. 2. Стоит отметить, что для полученных композитов следует ожидать двух возможных механизмов удаления свинца: адсорбционный, связанный с наличием большого количества пор в цеолитоподобном имидазолатном каркасе, и ионно-обменный, благодаря альгинатному компоненту (рис. 5).

Адсорбция Pb^{2+} на материалах ZIF-8 и ZIF-8@CA

Результаты по адсорбции свинца на композите ZIF-8@CA и материале ZIF-8 представлены в табл. 2 (опыты 1 и 2). Следует отметить, что соотношение массы сорбента и количества Pb^{2+} в растворе составляло 10 : 1. Таким образом, максимально возможное значение емкости, рассчитанной по формуле (2), составит 100 мг/г. В этих опытах была достигнута практически максимально возможная емкость в условиях эксперимента для композита ZIF-8@CA в течение 24 ч, при этом степень удаления Pb^{2+} составила 90%. Исходный материал ZIF-8 (опыт 2) показал в опыте продолжительностью 1 ч емкость практически в 3 раза меньше, что, по-видимому, обусловлено отсутствием на его поверхности карбоксилатных групп альгината кальция. Следует отметить, что в аналогичных условиях емкость альгината кальция по ионам Pb^{2+} составила около 90 мг/г [28]. Полученные данные позволяют утверждать, что в про-

Таблица 1. Текстуальные характеристики синтезированных образцов ZIF и композитов на их основе

Образец	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{общий}}$, см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	d , нм
ZIF-8	1533	0.775	0.662	0.113	0.8–1.7
ZIF-67	1561	0.767	0.680	0.087	0.8–1.7
ZIF-8@CA	280	0.119	0.104	0.015	0.8–1.7
ZIF-67@CA	285	0.121	0.102	0.019	0.8–1.7

Обозначения: d – диаметр пор.

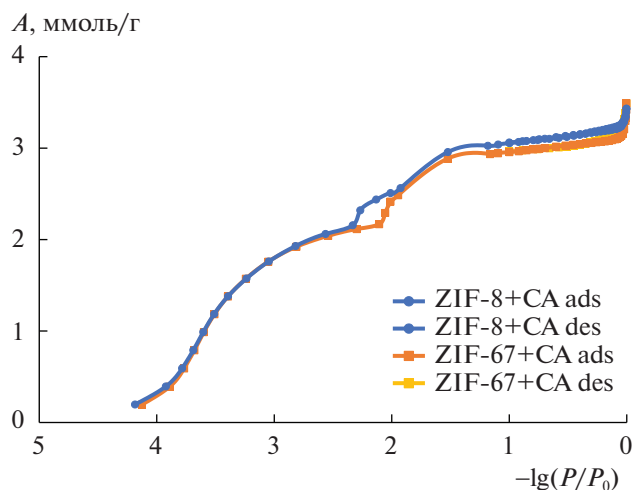


Рис. 4. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота на полученных композитах ZIF-67@CA и ZIF-8@CA.

цессе удаления Pb^{2+} из водного раствора, адсорбционные свойства композитов на основе ZIF и альгината кальция, благодаря комбинации свойств составляющих его веществ (ионно-обменная способность и высокая пористость), существенно превосходят адсорбционные характеристики его отдельных компонентов.

В дальнейшем был проведен анализ и сравнение полученных результатов между собой при различных соотношениях массы сорбента и количества ионов Pb^{2+} , а также анализ в аналогичных условиях адсорбционной емкости минерала монтмориллонита.

Для этого, в эксперименте № 3, при такой же концентрации ионов Pb^{2+} (300 мг/л) была умень-

шена масса сорбента в 3 раза — до 30 мг с целью оценки емкости сорбента. В результате, наблюдаемая в этих условиях емкость также увеличилась практически в 3 раза — до 280 мг/г, что является хорошим показателем по сравнению с другими сорбентами — образцы ZIF-8 и монтмориллонит.

Полученные результаты указывают на успешную разработку композита ZIF-8@CA, обладающего адсорбционными свойствами, превосходящими характеристики его отдельных компонентов.

В опыте № 4, была снижена концентрация ионов Pb^{2+} в 3 раза (до 100 мг/л) для оценки максимально возможной степени удаления. В этом случае степень удаления свинца возросла на 5% (до 95%). Полученная величина является достаточно высокой в данных условиях. Можно ожидать, что при проведении адсорбции в динамических условиях с использованием предложенных сорбентов можно достичь еще больших степеней удаления Pb^{2+} из водного раствора.

В эксперименте № 5 были исследованы сорбционные свойства минерала монтмориллонита по отношению к ионам Pb^{2+} . Следует отметить, что его емкость по ионам Pb^{2+} оказалась ниже, чем у композита. Аналогичные результаты были получены в работе [34], в которой максимальная емкость монтмориллонита по ионам Pb^{2+} составила 100 мг/г.

Было обнаружено, что время достижения адсорбционного равновесия превышает 1 ч на большинстве образцов, что говорит о том, что исследуемый процесс протекает достаточно медленно. Возможно, это объясняется достаточно медленной диффузией ионов Pb^{2+} в микропористых материалах ZIF.

Таблица 2. Результаты экспериментов по сорбции свинца

Опыт	Сорбент	m , мг	$V_{Pb^{2+}}$, мл	$C_{Pb^{2+}}$, мг/л	E , мг/г		$\alpha_{Pb^{2+}}$, %	
					1 ч	24 ч	1 ч	24 ч
1	ZIF-8@CA	300	100	300	79.2	92.9	78.2	90.0
2	ZIF-8	300	100	300	27.5	70.8	26.5	69.8
3	ZIF-8@CA	30	30	300	162.8	281.5	54.2	93.8
4	ZIF-8@CA	90	30	100	25.4	31.7	76.2	95.2
5	ZIF-67@CA	150	50	100	33.1	33.0	83.4	99.1
6	ZIF-67@CA	50	50	300	276.9	298.1	92.3	99.4
7	ZIF-67@CA	150	50	300	95.0	99.6	95.0	99.7
8	ZIF-67	150	50	300	99.8	99.9	99.8	99.9
9	Монтмориллонит	30	30	300	55.0	68.9	55.0	68.9
10	Альгинат кальция [28]	100	100	100	—	90	—	—

Обозначения: m — масса сорбента, $V_{Pb^{2+}}$ — объем раствора Pb^{2+} , $C_{Pb^{2+}}$ — концентрация Pb^{2+} , E — емкость, $\alpha_{Pb^{2+}}$ — степень удаления Pb^{2+} .

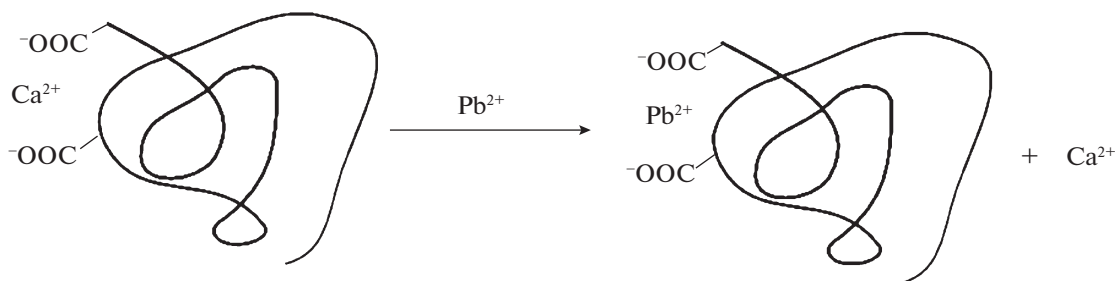
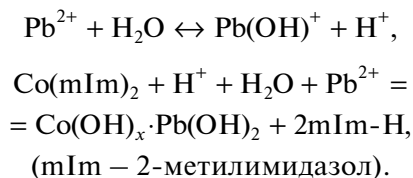


Рис. 5. Ионно-обменный механизм удаления свинца из раствора на композитах вида ZIF@CA.

Адсорбция Pb^{2+} на материалах ZIF-67 и ZIF-67@CA

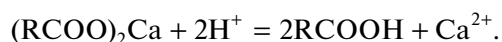
При взаимодействии раствора $Pb(NO_3)_2$ с образцом ZIF-67 наблюдалось его видимое разрушение. Так, после его контакта (1 ч) с водным раствором с концентрацией Pb^{2+} 300 мг/л после центрифугирования в осадке отделялся неизменившийся ZIF-67, а центрифугат имел коричнево-фиолетовую окраску, предположительно обусловленную коллоидными частицами смешанных гидроксидов кобальта и свинца. После отстаивания в течение нескольких дней происходила коагуляция коллоидных частиц. В результате повторного центрифугирования был получен бесцветный прозрачный раствор, который был подвергнут фотометрическому анализу для определения остаточной концентрации Pb^{2+} .

Процесс выщелачивания каркаса ZIF-67, вероятно, может быть представлен следующими реакциями:



Отметим, что данного явления не наблюдалось в случае использования материала ZIF-8, который оставался стабильным на протяжении длительного времени. Поскольку каркасы ZIF-8 и ZIF-67 изоструктурны, можно предположить, что такое явление объясняется свойствами ионов цинка и кобальта — координационными центрами в этих матрицах.

При исследовании адсорбционных свойств композита ZIF-67@CA подобного разрушения не наблюдалось, а растворы над сорбентом оставались прозрачными в течение длительного времени. Можно предположить, что альгинат кальция “защищает” каркас, выступая в качестве слабого основания благодаря своим ионно-обменным свойствам. Данный эффект может быть описан следующей химической реакцией:



Несмотря на то, что нам удалось достичь практически количественного удаления свинца из воды в течение 1 часа при использовании ZIF-67, его использование в качестве адсорбента для водных растворов ионов свинца не представляется возможным.

Отметим, что, по сравнению с ZIF-8@CA процесс сорбции свинца происходит значительно быстрее, чем при использовании композита с ZIF-67, что подтверждается данными табл. 2. По сравнению с композитом на основе ZIF-8, композит ZIF-67@CA способен удалить более 90% свинца из раствора за 1 ч. По-видимому, разница в скорости адсорбции ионов свинца на этих материалах может быть обусловлена только различиями в природе координационных центров, поскольку оба каркаса обладают практически идентичными текстурными свойствами (табл. 1). Степень удаления свинца при применении композита ZIF-67@CA превышает степень удаления при использовании системы ZIF-8@CA — практически полное удаление свинца из водного раствора достигается за 24 ч.

Таким образом, были получены композиты на основе цеолитоподобных имидазолатных каркасов ZIF-8 и ZIF-67 и альгината кальция. Определена емкость композитных адсорбентов и степень удаления катионов Pb^{2+} из водных растворов с их применением. Емкость по катионам Pb^{2+} для композита ZIF-8@CA составила 280 мг/г, что превосходит емкость отдельных компонентов композита — ZIF-8 и альгината кальция. Для композита ZIF-67@CA емкость по катионам свинца составила 299 мг/г. Максимальная степень удаления ионов Pb^{2+} составила 99% для ZIF-67@CA. Было показано, что в условиях адсорбционного удаления ионов Pb^{2+} композит на основе ZIF-67 и альгината кальция является стабильным, в отличие от его компонента ZIF-67. По сравнению с системой ZIF-8@CA, композит ZIF-67@CA демонстрирует более высокие показатели как по емкости, так и по степени удаления свинца, при этом сорбция свинца из раствора за 1 ч существенно выше.

Поскольку объем пор и удельная поверхность композитов ZIF-8@CA и ZIF-67@CA снижена по сравнению с исходными матрицами ZIF-8 и ZIF-67, их адсорбционные свойства по отношению к ионам свинца определяются специфическими взаимодействиями (комплексобразование, ионный обмен), а не текстурными характеристиками.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Furukawa H., Cordova K.E., O'Keeffe M. et al. // Science. 2013. V. 341. № 6149. P. 1230444. <https://doi.org/10.1126/science.1230444>
2. Zhang M., Bosch M., Gentle III T. et al. // Cryst. Eng. Comm. 2014. V. 16. № 20. P. 4069. <https://doi.org/10.1039/c4ce00321g>
3. Jamshidifard S., Koushkbaghi S., Hosseini S. et al. // J. Hazard. Mater. 2019. V. 368. P. 10.
4. Bonneau M., Lavenn C., Ginet P. et al. // Green Chem. 2020. V. 22. P. 718. <https://doi.org/10.1039/c9gc03561c>
5. Yu C., Shao Z., Hou H. // Chem. Sci. 2017. V. 8. № 11. P. 7611. <https://doi.org/10.1039/c7sc03308g>
6. Zhou L., Li N., Owens G., Chen Z. // Chem. Eng. J. 2019. V. 362. P. 628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068>
7. Isaeva V.I., Vedenyapina M.D., Kustov L.M. et al. // Molecules. 2021. V. 26. P. 6628. <https://doi.org/10.3390/molecules26216628>
8. Norae Z., Jafari A., Ghaderpoori M. et al. // Environ. Health Sci. 2019. V. 17. P. 701. <https://doi.org/10.1007/s40201-019-00385-8>
9. Bahmani E., Koushkbaghi S., Darabi M. et al. // Carbohyd. Polym. 2019. V. 224. P. 115148.
10. Wang L., Zhao X., Zhang J. et al. // Environ. Sci. Pollut. 2017. R. 24. P. 14198. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-9002-9>
11. Thabede P.M., Shooto N.D., Abasi C. et al. // Asian J. of Chem. 2019. V. 31. № 5. P. 1153–1157. <https://doi.org/10.14233/ajchem.2019.21792>
12. Forghani M., Azizi A., Livani M.J. et al. // J. of Solid State Chem. 2020. P. 121636. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121636>
13. Rivera J.M., Rincón S., Ben Youssef C. et al. // J. of Nanomaterials. 2016. P. 1. <https://doi.org/10.1155/2016/8095737>
14. Manousi N., Giannakoudakis D.A., Rosenberg E. // Molecules. 2019. V. 24. № 24. P. 4605. <https://doi.org/10.3390/molecules24244605>
15. Wang C., Liu X., Keser Demir N. et al. // Chem. Society Reviews. 2016. V. 45. № 18. P. 5107. <https://doi.org/10.1039/c6cs00362a>
16. Lin K.-Y.A., Chang H.-A. // Chemosphere. 2015. V. 139. P. 624. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.01>
17. Jiang J.-Q., Yang C.-X., Yan X.-P. // ACS App. Mate. & Int. 2013. V. 5. № 19. P. 9837. <https://doi.org/10.1021/am403079n>
18. Zhang Z., Zhang J., Liu J. // Water, Air, & Soil Pollution. 2016. V. 227. № 12. <https://doi.org/10.1007/s11270-016-3166-7>
19. Ou J., Sheu Y., Chang B.K. et al. // Wat. Env. Res. 2021. V. 93. P. 1995. <https://doi.org/10.1002/wer.1571>
20. Zhou L., Li N., Jin X. et al. // J. of Colloid and Interface Sci. 2020. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.01.014>
21. Ahmad K., Shah H.-R., Ashfaq M. et al. // Food and Chemical Toxicology. V. 149. P. 112008. <https://doi.org/10.1016/j.fct.2021.112008>
22. Li K., Miwornunyuie N., Chen L. et al. // Sustainability. 2021. V. 13. № 2. P. 984. <https://doi.org/10.3390/su13020984>
23. Jung B.K., Jun J.W., Hasan Z. et al. // Chem. Eng. J. 2015. V. 267. P. 9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.093>
24. Zhou L., Li N., Owens G. et al. // Ibid. 2019. V. 362. P. 628. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.068>
25. Zhang Y., Xie Z., Wang Z. et al. // Dalton Trans. 2016. V. 45. P. 12653. <https://doi.org/10.1039/c6dt01827k>
26. Liu B., Jian M., Wang H. et al. // Colloids Surf. 2018. V. 538. P. 164. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.10.068>
27. Zhu Q.-L., Xu Q. // Chem. Soc. Rev. 2014. V. 43. № 16. P. 5468. <https://doi.org/10.1039/c3cs60472a>
28. Papageorgiou S.K., Katsaros F.K., Kouvelos E.P. et al. // J. Hazard Mater. 2006. V. 137. № 3. P. 1765. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.05.017>
29. Yang S., Peng L., Syzgantseva O.A. et al. // JACS. 2020. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c02371>
30. Pei R., Fan L., Zhao F. et al. // J. of Hazardous Materials. 2019. P. 121418. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121418>
31. Song Y., Wang N., Yang L.-Y. et al. // Ind. & Eng. Chem. Res. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b05879>
32. Qian J., Sun F., Qin L. // Materials Letters. 2012. V. 82. P. 220. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.077>
33. Сендел Е. // Колор. мет. опр. след. мет. 1964. С. 899.
34. Teran E., Montes M.L., Rodríguez C. et al. // Microchem. J. 2019. V. 144. P. 159. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2018.08.047>