

ЗАЛЕЖНІСТЬ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМНИХ АДСОРБЕНТІВ ЩОДО КАТІОНІВ МЕТАЛІВ ВІД pH РОЗЧИНУ

Проаналізовано ступінь вилучення іонів купруму, кадмію та плюмбуму кремнеземними адсорбентами залежно від pH середовища в статичних і динамічних умовах адсорбції. Показано можливість попереднього концентрування іонів міді на кремнеземах, модифікованих органічними реагентами фенольного типу.

Сучасні методи аналітичної хімії, спрямовані на розробку ефективних методів попереднього концентрування і селективного вилучення іонів і молекул із складних сумішей, тісно пов'язані із застосуванням різноманітних сорбентів, зокрема з адсорбованими і хімічно закріпленими на їхній поверхні аналітичними реагентами (твердофазна екстракція) [1-4].

Попереднє концентрування аналітів з використанням відповідних специфічних реагентів, закріплених на поверхні носіїв, набуло особливо важливого значення при розробці методів експрес-моніторингу промислових і природних об'єктів, оскільки в таких пробах часто містяться досить низькі концентрації досліджуваних елементів.

Найбільший інтерес для використання в аналітичній практиці становлять кремнеземні сорбенти, хімічно модифіковані відповідними органічними сполуками (функціональні органо-кремнеземи), що дозволяє значно підвищити чутливість і вибірковість аналізу, зменшити час аналізу, на порядок знизити межі визначення досліджуваних компонентів, спростити використання експрес-аналізу (візуально-тестові мето-

Відомо, що кремнеземні адсорбенти з хімічно прищепленими молекулами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН) мають комплексоутворювальні властивості й характеризуються високою швидкістю вилучення іонів металів з водних розчинів [7, 8]. У цій статті досліджено адсорбційні властивості немодифікованого та хімічно модифікованого кремнезему з прищепленими функціональними групами 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН), синтезованого шляхом одностадійного синтезу з використанням реакції Манніха [9], щодо іонів кадмію, купруму та плюмбуму залежно від pH розчину в статичних та динамічних умовах адсорбції.

Матеріали та методи

Як адсорбенти використовували немодифікований кремнезем (Merck, питома поверхня $256 \text{ м}^2/\text{г}$), а також хімічно модифікований силікагель Merck з прищепленими функціональними групами ПАН. Для вивчення сорбційних властивостей використовували стандартні розчини відповідних солей (х.ч.), буферні розчини. Кислотність розчинів контролювали за допомогою іономера І-160 М. Сорбційні властивості синтезованих сорбентів вивчали шляхом поглинання іонів металів з водних розчинів їхніх солей в статичному та динамічному режимах. Для кількісної оцінки процесу адсорбції визначали рівноважну концентрацію іонів у розчині після сорбції атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115 М.

Адсорбція іонів металів у статичних умовах сорбції

Адсорбцію іонів металів немодифікованим та хімічно модифікованим кремнеземами з водних розчинів досліджували в межах 1,7-9,2 pH. Для цього наважку сорбенту (0,09 г) заливали 15 мл розчину металу з певним значенням pH і витримували протягом 4 год, періодично струшуючи. Після адсорбції розчин відфільтровували і вимірювали рівноважну концентрацію іонів металу. Ступінь адсорбції металів визначали за різницею концентрацій іонів у розчині до і після адсорбції. Вимірювання проводили при довжині хвилі 228,8 нм - для кадмію, 324,7 нм - для купруму та 283,3 нм - для плюмбуму.

Адсорбція іонів плюмбуму(II) в динамічних умовах сорбції

Для цього порожню хроматографічну колонку (25 x 5 мм) наповнювали сорбентом, модифікованим молекулами ПАН і пропускали крізь неї розчин плюмбум нітрату з pH 6,9 та 9,2 (вміст іонів металу становив $2 \cdot 10^{-5}$ моль/л) за допомогою

перистальтичного насоса НП-2М зі швидкістю 1,4 мл/хв. Фракції на виході з колонки збирали через 10-20 мл і аналізували атомно-абсорбційним методом. Динамічну обмінну ємність визначали за проскоком іонів плумбуму(II).

Концентрування на колонці

Для концентрування іонів плумбуму з водних розчинів (рН 6,9) колонку наповнювали модифікованим сорбентом і пропускали $2 \cdot 10^{-5}$ М розчин $Pb(NO_3)_2$ об'ємом 100 мл із швидкістю 1,4 мл/хв. Сорбовані іони вимивали 2-3 мл розчину 1 М сульфатної кислоти, яку пропускали крізь колонку з тією ж швидкістю.

Результати та їх обговорення

У таблицях 1-2 наведено дані щодо зміни ступеня вилучення іонів металів залежно від кислотності середовища на кремнеземних адсорбентах.

Таблиця 1. Ступінь вилучення іонів Cd^{2+} , Pb^{2+} та Cu^{2+} на немодифікованому силікагелі Merck, %

рН	Іони металів		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
1,7	13,7	13,7	17,2
3,6	25,5	26,9	27,2
4,3	6,9	36,9	41,0
6,9	88,8	93,9	57,1
9,2	99,5	99,9	42,7

З даних табл. 1 випливає, що вилучення іонів кадмію(II) та плумбуму(II) немодифікованим адсорбентом відбувається на 88-99 % з розчинів при рН 6,9 і 9,2. Максимальний ступінь вилучення іонів міді(II) немодифікованим кремнеземом становить 57 %. Тому вилучення іонів міді(II) кремнеземним адсорбентом Merck є недоцільним.

Таблиця 2. Ступінь вилучення іонів Cd^{2+} , Pb^{2+} та Cu^{2+} на силікагелі Merck, хімічно модифікованому молекулами ПАН, %

рН	Іони металів		
	Cd^{2+}	Pb^{2+}	Cu^{2+}
1,7	30,9	83,0	57,2
3,6	20,1	28,3	70,2
4,3	66,4	34,7	43,1
6,9	18,9	99,9	63,1
9,2	14,6	98,8	67,7

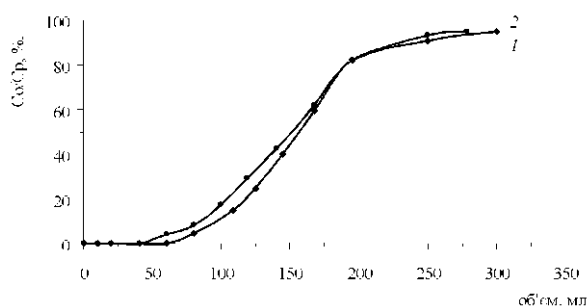


Рис. 1. Криві виходу розчину $Pb(NO_3)_2$ (2-10-5 М) з колонки, заповненої кремнеземом, модифікованим ПАН: 1 - рН = 6,9; 2 - рН = 9,2

За даними табл. 2 можна зробити висновки, що модифікований кремнезем з іммобілізованим ПАН кількісно вилучає (98-99 %) з нейтральних та лужних розчинів іони $Pb(II)$, а іони $Cu(II)$ адсорбує всього на 63-67 %. При цьому даний модифікований адсорбент іони кадмію адсорбує на 66 % при рН 4,3. Отже, модифікування поверхні молекулами ПАН майже не змінює здатності кремнезему вилучати досліджувані іони з водних розчинів.

У роботі було досліджено адсорбційні властивості модифікованого молекулами ПАН кремнезему щодо іонів Pb^{2+} в динамічних умовах адсорбції. Криві виходу розчину плумбуму(II) з колонки наведено на рис. 1.

При швидкості руху розчину 1,4 мл/хв динамічна ємність сорбенту становить $7,5 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г і $7,2 \cdot 10^{-3}$ ммоль/г при рН 6,9 та 9,2 відповідно.

Для визначення ступеня концентрування через колонку, наповнену модифікованим сорбентом, було пропущено 100-120 мл розчину з концентрацією іонів $Pb(II)$ $2,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Після вимивання всієї кількості адсорбованих іонів 2-3 мл 1 М H_2SO_4 було розраховано коефіцієнти концентрування. Отже, таким способом можна збільшити концентрацію іонів металу приблизно в 30 разів (табл. 3).

Таблиця 3. Концентрування іонів $Pb(II)$ з водних розчинів на колонці з сорбентом, хімічно модифікованим молекулами ПАН

рН	Адсорбовано $Pb(II)$, моль	Змито $Pb(II)$, моль	Ступінь концентрування	% вилучення
6,8	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	33 рази	95
9,2	$2,4 \cdot 10^{-6}$	$2,3 \cdot 10^{-6}$	40 раз	96

Висновки

Результати досліджень показали, що вилучення іонів металів з водних розчинів на кремнеземних сорбентах залежить від рН середовища.

Найкраще вилучення іонів відбувається з нейтральних та слаболужних розчинів. При цьому на немодифікованих кремнеземах краще відбувається сорбція іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} (98-99 %). На модифікованому кремнеземі максималь-

ний ступінь вилучення спостерігається щодо іонів Pb^{2+} .

Показано можливість концентрування іонів Pb^{2+} кремнеземом, модифікованим молекулами ПАН.

1. *Narin I., Soylak M., Elci L., Dogan M.* Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with amberlite XAD-2000 // *Anal. Lett.* - 2001. - Vol. 34. - No. 11. - P. 1935-1947.
2. *Sun H. L., Liu H. M., Tsai S. J. J.* Quantitative analysis of manganese, chromium and molybdenum by ion-pair reversed-phase high-performance liquid chromatography with pre-column derivatization and UV-visible detection // *J. Chromatogr.* - 1999. - Vol. 857. - No. 1-2. - P. 351-357.
3. *Запорожец О. А., Гавер О. М., Сухан В. В.* Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии.* - 1997. - Т. 66. - № 7. - С. 702-712.
4. *Брыкина Г. Д., Крысина Л. С., Смирнов И. П., Козырева Г. В., Большова П. А.* Получение, свойства и практическое применение кремнезёмов, химически модифицированных тиазольными азосоединениями // *Журн. аналит. химии* - 1989. - Т. 44. - № 12. - С. 2186-2190.
5. *Иванов В. М., Морозко С. А., Золотов Ю. А.* Определение кобальта в водопроводной воде методом спектроскопии диффузного отражения с сорбционным концентрированием // *Журн. аналит. химии* - 1993. - Т. 48. - № 8. - С. 1389-1398.
6. *Tertykh V. A., Yanovska E. S., Dadashev A. D., Karmanov V. I., Kichkiruk O. Yu.* X-ray-fluorescence determination of lead, cadmium, zinc, and mercury adsorbed on silica from solutions with trace amounts of toxic metals // *Book of Abstracts of International Congress on Analytical Sciences.* - Moscow, 2006. - P. 660.
7. *Кичкирук О. Ю., Кусяк Н. В., Тьортых В. А.* Адсорбційні властивості кремнеземів з іммобілізованими 4-(2-піридилазо)резорцином та 1-(2-піридилазо)-2-нафтолом щодо йонів кобальту і кадмію // *Наукові записки. НАУКМА. Хімічні науки і технології.* - 2007. - Т. 66. - С. 43-46.
8. *Shemirani F., Akhavi B. T. S.* Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina // *Anal. Lett.* - 2001. - Vol. 34. - No. 12. - P. 2179-2188.
9. *Tertykh V. A., Yanishpolskii V. V., Panova O. Yu.* Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry.* - 2000. - V. 62. - P. 545-549.

O. Kichkiruk, N. Kusyak, V. Tertykh

OPTIMIZATION OF 8-HYDROXYQUINOLINE IMMOBILIZATION USING ONE-STAGE MANNICH REACTION

Effect of the component ratios and chemical nature of aldehyde were studied for synthesis of adsorbents with oxine which was chemically bound to the silica surface via the one-stage Mannich reaction. A reusable opportunity in metal ions adsorption was shown for the obtained chemically modified silicas.