

Чорна Л. М., Яновська Е. С., Янишпольський В. В., Тьортих В. А.

## СОРБЦІЙНЕ КОНЦЕНТРУВАННЯ Мо-, Cr-, ТА W-ВМІСНИХ АНІОНІВ НА СИЛІКАГЕЛІ З ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІОНЕНОМ

*Досліджено адсорбцію полііонену (1,4-МеPh) із водних розчинів на силікагелі з питомою поверхнею 256 м<sup>2</sup>/г. Встановлено, що модифікований кремнезем виявляє задовільні властивості щодо твердофазної екстракції металовмісних аніонів, зокрема MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> та Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.*

### Вступ

Введення у поверхневий шар кремнеземів, які є слабкими катіонами, полімерів, що містять четвертинний атом нітрогену, дає змогу одержати неорганічні адсорбенти із вираженими аніонооб-

мінними властивостями [1]. Становить інтерес використати для цієї мети водорозчинні полііонени, які містять четвертинний атом нітрогену у головному ланцюзі полімеру. Можна очікувати, що такі іммобілізовані реагенти можна

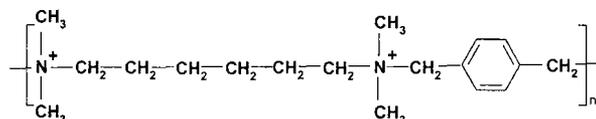
застосувати для вилучення та твердофазного концентрування металовмісних аніонів із водних розчинів.

Метою цієї роботи є дослідження сорбційних властивостей кремнеземних матриць із іммобілізованим полііононом щодо металовмісних аніонів, зокрема  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ .

## 1. Експериментальна частина

### 1.1 Адсорбція полііонону на силікагелі

У роботі досліджено адсорбцію полііонону (1,4-MePh), що має структурну формулу:



Найбільш ефективним методом одержання полііононів є послідовна реакція Меншуткіна (1895 р.) за участю третичних заміщених діамінів (ДА) та дигалогенідів (ДГ). Синтез полііонону відбувається без виділення низькомолекулярних продуктів, при цьому утворюється полімер із четвертинним амонієвим угрупованням. Цей процес названий «онієвою» полімеризацією [2].

Як носій використано силікагель із питомою поверхнею  $256 \text{ м}^2/\text{г}$  (Merck, фракція з діаметром частинок  $0,06\text{--}0,16 \text{ мм}$ ). Визначення концентрації адсорбованого на поверхні кремнезему полііонону здійснювали спектрофотометрично за допомогою бромфенолового синього, що утворює з полімером забарвлений комплекс ( $\lambda = 600 \text{ нм}$ ).

### 1.2 Адсорбція металовмісних аніонів на модифікованому сорбенті

Фотометричні дослідження розчинів  $\text{Mo}$  (VI),  $\text{Cr}$  (VI) та  $\text{W}$  (VI) проводили на спектрофотометрі СФ-46 з використанням квадратних кювет довжиною  $l = 1 \text{ см}$  при наступних довжинах хвиль: для молібдену (VI) при  $\lambda = 470 \text{ нм}$ , для хрому (VI) –  $\lambda = 540 \text{ нм}$  і для вольфраму (VI) –  $\lambda = 610 \text{ нм}$ . Рівноважні концентрації металів визначали спектрофотометричним методом згідно з методиками [3, 4].

## 2. Результати та їх обговорення

Як видно з рис. 1, ізотерма адсорбції полііонону на силікагелі має типовий ленгмюрівський

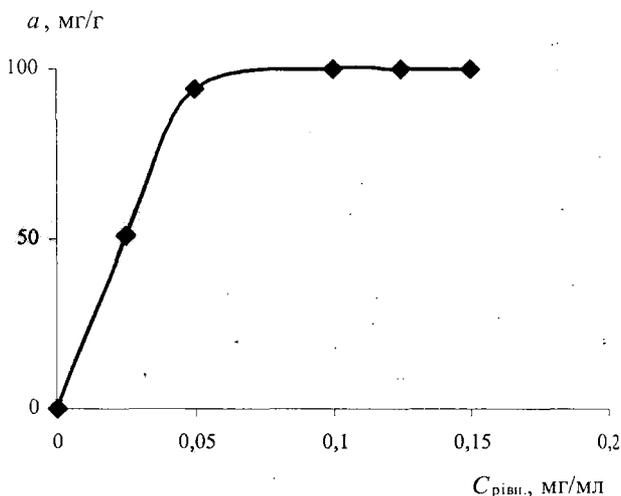


Рис. 1. Ізотерма адсорбції полііонону на силікагелі (маса сорбенту 1 г, час сорбції 30 хв)

вигляд, а максимальна адсорбція полімеру становить  $100 \text{ мг/г}$ .

### 2.1 Сорбційні властивості щодо металовмісних аніонів

Дослідження сорбційних властивостей одержаних кремнеземів із іммобілізованим полііононом було розпочато у статичному режимі. Для цього використовували  $0,1 \text{ г}$  адсорбенту на  $25 \text{ мл}$  розчину відповідних амонієвих солей. У табл. 1 представлено дані, що показують зміну ступеня вилучення металовмісних аніонів залежно від рН середовища.

З одержаних даних випливає, що силікагель із іммобілізованим полііононом максимально вилучає молібдат- і дихромат-іони ( $95$  і  $65\%$  відповідно) в кислій області при  $\text{pH} = 2\text{--}4$ . При  $\text{pH} = 1\text{--}4$  адсорбент майже повністю ( $94\%$ ) адсорбує вольфрадат-іони.

Рис. 2 характеризує кінетику сорбції металовмісних аніонів модифікованим адсорбентом при різних рН середовища. Встановлено, що всі досліджені аніони ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ) максимально вилучаються з розчину упродовж  $10 \text{ хв}$ . У цілому можна констатувати, що силікагель із закріпленим у поверхневому шарі полііононом характеризується достатньо високою швидкістю встановлення адсорбційної рівноваги щодо металовмісних аніонів, і такий адсорбент може бути

Таблиця 1. Залежність ступеня вилучення (%) металовмісних аніонів на силікагелі з іммобілізованим полііононом від рН середовища у статичному режимі адсорбції (маса сорбенту  $0,1 \text{ г}$ , час сорбції  $10 \text{ хв}$ )

Металовмісні аніони	pH = 1,0	pH = 1,7	pH = 4,0	pH = 6,8	pH = 7,0	pH = 8,0	pH = 9,2
$\text{MoO}_4^{2-}$	87,95	95,15	92,70	88,05	87,95	67,85	67,00
$\text{WO}_4^{2-}$	67,00	74,00	94,00	0	0	0	55,60
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	8,90	64,90	35,30	11,20	10,20	25,00	0

використано для їх вилучення із водних розчинів у динамічному режимі.

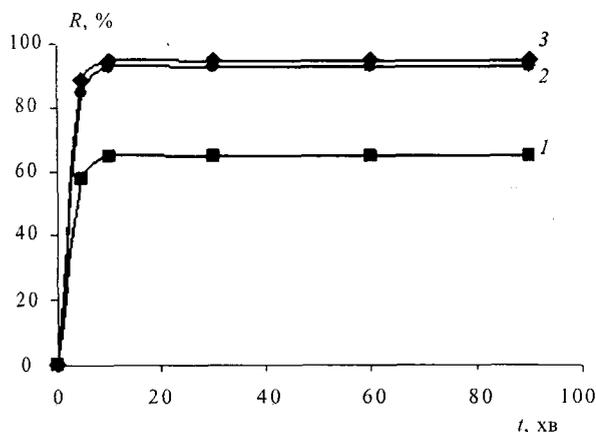


Рис. 2. Кінетика сорбції металовмісних аніонів кремнеземом із іммобілізованим на поверхні полііононом: 1 –  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , рН 2; 2 –  $\text{WO}_4^{2-}$ , рН 4; 3 –  $\text{MoO}_4^{2-}$ , рН 2

Типові ізотерми адсорбції іонів молібдену (VI), вольфраму (VI) та хрому (VI) на модифікованому сорбенті зображено на рис. 3. Із наведених даних видно, що при малих концентраціях адсорбція металовмісних аніонів дещо ускладнена. При зростанні концентрації солей ізотерми виходять на насичення. Зокрема, насичення модифікованого сорбенту молібдат-іонами відбувається при концентрації солі 38 мг/г, ванадат-іонами – при 110 мг/г і вольфрамат-іонами – при 158 мг/г.

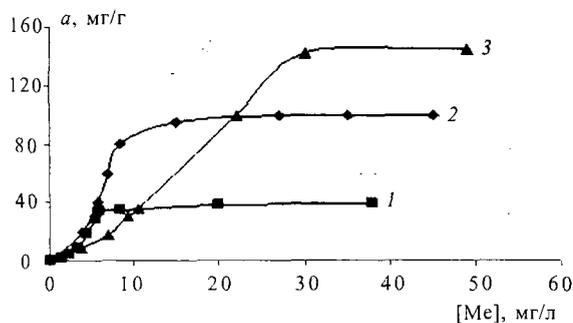


Рис. 3. Ізотерми адсорбції металовмісних аніонів на силікагелі з іммобілізованим полііононом: 1 – Мо (VI), рН 2; 2 – Сг (VI), рН 2; 3 – W (VI), рН 4

Для виявлення вкладу залишкових силанольних груп поверхні кремнезему в адсорбцію досліджуваних аніонів металів було вивчено їх адсорбцію на вихідному немодифікованому силікагелі (рис. 4).

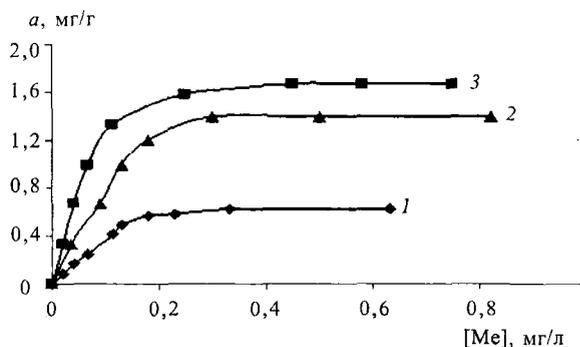


Рис. 4. Ізотерми адсорбції металовмісних аніонів на силікагелі: 1 – Мо (VI), рН 2; 2 – Сг (VI), рН 2, 3 – W (VI), рН 4

Встановлено, що на силікагелі молібдат-, вольфрамат- та дихромат-іони сорбуються значно гірше порівняно із силікагелем, модифікованим полііононом. З цього можна зробити висновок, що сорбція зумовлена взаємодією йонів відповідних металів із адсорбованим полііононом.

### Висновки

Встановлено, що модифікований силікагель із концентрацією адсорбованого полііонону 100 мг/г має задовільні властивості щодо твердофазної екстракції металовмісних аніонів, зокрема  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{WO}_4^{2-}$  та  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ . Адсорбент кількісно вилучає у статичному режимі при рН від 2 до 4 такі металовмісні аніони, як молібден (VI) та хром (VI), а при рН = 4 – вольфрам (VI). Модифікований силікагель поєднує кращі властивості неорганічних адсорбентів та аніонообмінних смол, зокрема має хороші кінетичні характеристики (всі досліджені аніони максимально вилучаються упродовж 10 хв), не набухає, має порівняно високу адсорбційну ємність відносно металовмісних аніонів і може бути використаний для ефективного очищення води.

1. Misaelides P., Nikashina V. A., Godelitsas A., Gembitskii P. A., Kats E. M. Sorption of As(V)-Anions from Aqueous-Solutions by Organo-Modified Natural Zeolitic Materials // Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry.- 1998.- 227.- P. 183-186.
2. Разводовский Е. Ф., Некрасов А. В., Екинополян Н. С. Синтез и исследование полимеров, содержащих атом

- азота в основной цепи макромолекулы // Высокомолек. соедин.- 1971.-Т. 13.-№9.-С. 1980-1985.
- Марченко З. М. Фотометрическое определение элементов,- М.: Мир. 1971.
- Бусев А. И., Иванов В. И., Соколова Т. А. Аналитическая химия вольфрама.-М.: Наука, 1976.

*L. Chorna, E. Yanovska, V. Yanishpolskii, V. Tertykh*

**ADSORPTION CONCENTRATING OF Mo-, Cr-,  
AND W-CONTAINING ANIONS ON SILICA GEL  
WITH IMMOBILIZED POLYIONENE**

*Adsorption of polyionene was studied by silica gel with specific surface of 256 m<sup>2</sup>/g from water solution. Modified silicas was shown to have satisfied properties concerning solid-phase extraction of metal-containing anions, in particular MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ma Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub><sup>2-</sup>.*