

## ЗАЛЕЖНІСТЬ СОРБЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРЕМНЕЗЕМНИХ АДСОРБЕНТІВ ЩОДО КАТІОНІВ МЕТАЛІВ ВІД рН РОЗЧИНУ

*Проаналізовано ступінь вилучення іонів купруму, кадмію та плюмбуму кремнеземними адсорбентами залежно від рН 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 органік-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-пирідилазо)-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-пирідилазо)-2-нафтолу (ПАН), синтезованого шляхом одностадійного синтезу з використанням реакції Манніха [9], щодо іонів кадмію, купруму та плюмбуму залежно від рН 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 іономеру I-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 рН. Для цього наважку сорбенту (0,09 г) заливали 15 мл розчину металу з певним значенням рН і витримували протягом 4 год, періодично струшуючи. Після адсорбції розчин відфільтрували 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 рН 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 свинцю(II).

### Концентрування на колонці

Для концентрування іонів свинцю 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 свинцю(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

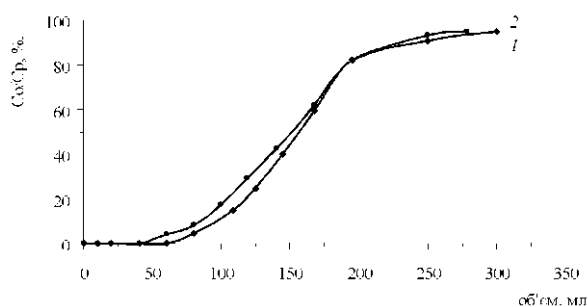


Рис. 1. Криві виходу розчину  $Pb(NO_3)_2$  (2-10-5 М) з колонки, заповненої кремнеземом, модифікованим ПАН: 1 - рН = 6,9; 2 - рН = 9,2

За даними табл. 2 можна зробити висновки, що модифікований кремнезем з іммобілізованим ПАН кількісно вилучає (98-99 %) з нейтральних та лужних розчинів іони  $Pb(U)$ , 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 свинцю(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., Soyak 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.*