

УДК 544.723

Кичирук О. Ю., Кусяк Н. В., Тьортих В. А.

АДСОРБЦІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ 4-(2-ПИРІДИЛАЗО)РЕЗОРЦИНОМ ТА 1-(2-ПИРІДИЛАЗО)-2-НАФТОЛОМ ЩОДО ЙОНІВ КОБАЛЬТУ І КАДМІЮ

Спектрофотометричним методом та за допомогою атомно-абсорбційного аналізу досліджено адсорбційні властивості хімічно модифікованих кремнеземних адсорбентів із прищепленими комплексоутворювачами – 4-(2-пирідилазо)резорцином і 1-2-(пирідилазо)-2-нафтолом при екстракції йонів Co^{2+} і Cd^{2+} з водних розчинів у статичних умовах.

В умовах постійного зростання обсягів забруднення довкілля актуальною проблемою залишається розробка ефективних, швидких та дешевих засобів очищення забрудненої води, пошук нових методів контролю за вмістом у природних об'єктах екологічно небезпечних речо-

вин, зокрема йонів токсичних металів. Оскільки в більшості випадків вміст токсичних речовин знаходиться поза межами визначення, це зумовлює необхідність їх попереднього концентрування на природних або синтетичних сорбентах.

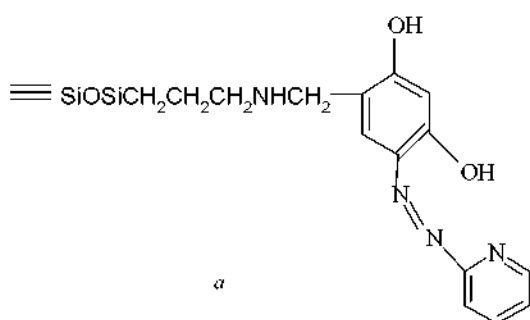
Перспективними матеріалами для поперед-

нього концентрування компонентів із рідких проб є сорбенти з відповідними хелатоутворюючими групами, хімічно закріпленими до поверхні відповідних матриць. Такі хімічно модифіковані адсорбенти-комплексотворювачі ефективно використовуються для попереднього концентрування та подальшого визначення йонів металів різними фізико-хімічними методами [1–3]. В цій роботі досліджено адсорбційні властивості щодо йонів кобальту і кадмію хімічно модифікованих кремнеземів із прищепленими функціональними групами 4-(2-піридилазо)резорцину (ПАР) і 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (ПАН), синтезованих шляхом одностадійного синтезу з використанням реакції Манніха [4].

Матеріали та методи

Як сорбенти використовували силікагелі (L100/600 Chemapol та Merck), модифіковані функціональними групами ПАР і ПАН. Величини питомої поверхні становили для силікагелів 327 та 256 м²/г відповідно. Для вивчення сорбційних характеристик використовували стандартні розчини нітратних солей (х. ч.).

Кислотність розчинів контролювали скляним електродом (йономір рН-340). Концентрацію металів визначали атомно-абсорбційним методом на полум'яному атомно-абсорбційному спектрометрі С-115-ПК у полум'ї суміші повітря–пропан–бутан. Вимірювання проводили при довжині хвилі 228,8 нм і ширині щілини 1 нм для кадмію та довжині хвилі 240,7 нм і ширині щілини 0,1 нм для кобальту.

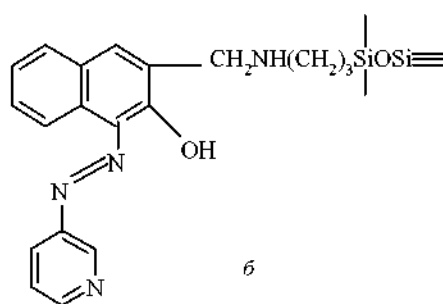


Результати та їх обговорення

Імобілізація аналітичного реагенту на поверхні відбувається в одну стадію за участю силанольних груп кремнезема, аміновмісного алкоксисилану і формальдегіду в спиртовому середовищі. Такий одностадійний синтез дає змогу одержати сорбенти з достатньо великою кількістю прищеплених до поверхні функціональних груп органічного реагента [4]. Сорбцію йонів Co²⁺ і Cd²⁺ із водних розчинів у статичних умовах краще проводити при рН = 8,01 [6].

Дослідження сорбційних властивостей модифікованих адсорбентів щодо йонів кобальту (II) і кадмію (II) проводили у статичному режимі з водних розчинів. При цьому наважку кремнеземного адсорбенту із закріпленим ПАР або ПАН (0,09 г) струшували протягом 5 год із 15 мл розчинів, що містили різну кількість відповідного металу (від 0,01 до 3 ммоль/л).

Синтез модифікованих адсорбентів. Як реагенти використовували 4-(2-піридилазо)резорцин і 1-(2-піридилазо)-2-нафтол, що характеризуються високою здатністю до комплексотворення у розчинах. Це підтверджується величинами констант комплексотворення цих сполук із йонами металів [5]. Для синтезу застосовано розроблену раніше [4] одностадійну методику з використанням реакції Манніха. Для цього наважку органічного реагента розчиняли в певному об'ємі етанолу при слабкому нагріванні, додавали параформ, 3-амінопропілтриетоксисилан у молярному співвідношенні до реагента як 1:2:1 та 5 г вихідного кремнезему. Суміш витримували при 60 °С протягом 5 год, перемішуючи. Одержані модифіковані зразки кремнезему висушували при 120 °С, промивали десятикратним об'ємом етанолу. Продукт висушували за 120 °С до сталої маси. Одержані кремнеземи є хімічно модифікованими сорбентами, що містять у поверхневому шарі прищеплені органічні групи 4-(2-піридилазо)резорцину (*a*) та 1-(2-піридилазо)-2-нафтолу (*b*):



Ємність сорбенту (моль/г) розраховували за формулою $G = (C_o - C_p) \cdot V/m$, де C_o і C_p – початкова і рівноважна концентрація розчину, V – об'єм розчину, який використовували для сорбції, m – наважка сорбенту. На основі одержаних результатів побудовано початкові ділянки ізотерм адсорбції йонів Cd²⁺ (рис. 1) та Co²⁺ (рис. 2) на кремнеземах із хімічно прищепленими ПАР і ПАН.

Ємність сорбентів, що відповідає початковим ділянкам ізотерм адсорбції, щодо йонів Co (II)

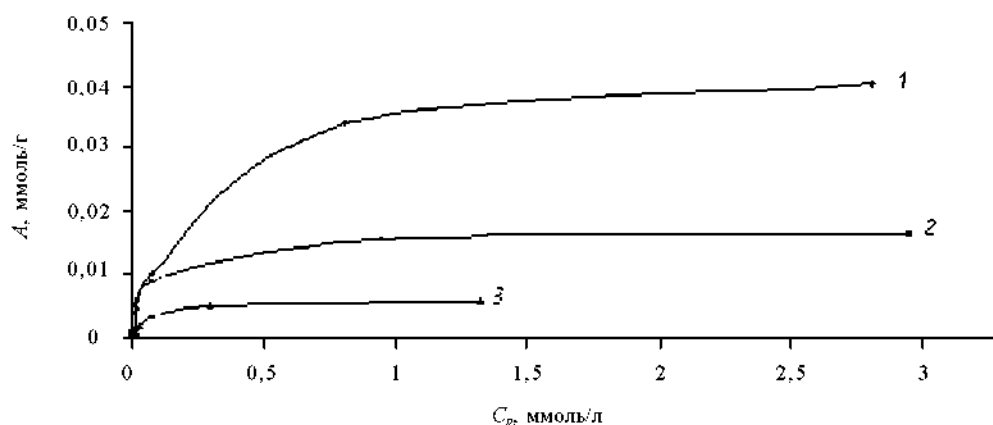


Рис. 1. Ізотерми сорбції йонів кадмію на модифікованих силікагелях Merck (3) і Chemapol (1, 2) із прищепленими до поверхні 4-ПАР (2) і 1-ПАН (1, 3)

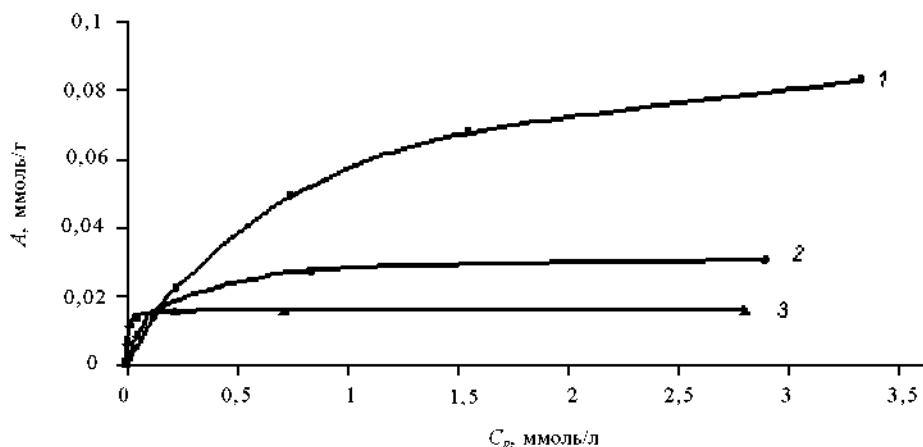


Рис. 2. Ізотерми сорбції йонів кобальту на модифікованих кремнеземах Merck (1, 3) і Chemapol (2) з прищепленими до поверхні 4-ПАР (1) і 1-ПАН (2, 3)

і Cd (II) коливається приблизно в межах 0,02–0,09 ммоль/г. Закріплені до поверхні силікагелю аналітичні реагенти здебільшого зберігають свої

комплексуювальні характеристики відповідно до їхніх властивостей у розчинах.

1. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Шваева О. П. Сорбционно-спектрометрические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии.— 2000.— Т. 69, № 3.— С. 203–221.
2. Tange H., Yasuda M., Goto T. Determination of trace antimony (III) in water by graphite-furnace AAS after preconcentration with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and Capriquat loaded silica gel // Bunseki kagaku.— 2000.— Vol. 49, № 4.— P. 239–43.
3. Shemirani F., Akhavi B. T. S. Preconcentration and determination of trace cadmium using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol (PAN) immobilized on surfactant-coated alumina // Analytical Letters.— 2001.— Vol. 34, № 12.— P. 2179–2188.
4. 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 // J. Therm. Anal. Calor.— 2000.— Vol. 62.— P. 545–549.
5. Бабко А. К., Пятницкий А. Т. Фотометрический анализ. — М.: Химия, 1968.
6. Tertykh V. A., Yanovska E. S., Kichkiruk O. Yu., Dadashov A. D. Adsorption and complexing properties of silica with analytical reagents covalently grafted via one-stage Mannich reaction.— Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications.— Lviv—Uzhissia, Ukraine.— September, 26–30, 2006.— P. 168.

O. Kichkiruk, N. Kusiak, V. Tertykh

**ADSORPTION PROPERTIES OF SILICAS WITH IMMOBILIZED
4-(2-PYRIDYLAZO)RESORCINOL AND 1-(2-PYRIDYLAZO)-2-NAPHTHOL
TOWARDS COBALT AND CADMIUM IONS**

Adsorption properties of chemically modified silica adsorbents with grafted 4-(2-pyridylazo)resorcinol and 1-(2-pyridylazo)-2-naphtol have been studied by spectrophotometry and atomic absorption analysis at Co^{2+} and Cd^{2+} ions extraction from the water solutions in the static conditions.