

ОПТИМІЗАЦІЯ ПРОЦЕСУ ІММОБІЛІЗАЦІЇ 8-ОКСИХІНОЛІНУ ЗА ОДНОСТАДІЙНОЮ РЕАКЦІЄЮ МАННІХА

Проаналізовано вплив співвідношення компонентів та хімічної природи альдегіду на синтез сорбентів із хімічно закріпленим на поверхні кремнезему оксином за одностадійною реакцією Манніха. Показано можливість багаторазового використання одержаних хімічно модифікованих кремнеземів для адсорбції іонів металів.

Вступ

Хімічне закріплення комплексоутворювачів на поверхні мінеральних адсорбентів, зокрема кремнеземів, дає змогу поєднати переваги неорганічних носіїв (розвинена поверхня, ненабухання у водних та органічних розчинах, висока швидкість встановлення адсорбційної рівноваги і, як наслідок, добрі кінетичні характеристики, хімічна та мікробіологічна стійкість тощо) зі специфічністю відомих аналітичних реагентів. Важливо при цьому, щоб у результаті ковалентного зв'язку центрів поверхні з функціональними групами реагенту властивості останнього практично не змінювалися. В аналітичній хімії такі комплексоутворюючі кремнеземи дедалі ширше використовуються для розділення та попереднього концентрування йонів і молекул [1-3] із подальшим їх визначенням за допомогою відповідних фізико-хімічних методів [4, 5]. Зокрема, ефективними є адсорбенти із закріпленими аналітичними реагентами фенольного типу (оксин, ПАР, ПАН), які виявили високу здатність до адсорбції іонів металів [6-9]. У нашому попередньому дослідженні [10] запропоновано одностадійний метод синтезу таких сорбентів із хімічно закріпленими похідними фенолу з використанням реакції амінометилювання.

Цю статтю присвячено дослідженню оптимальних умов іммобілізації 8-оксихіноліну на поверхні кремнезему за одностадійною реакцією Манніха, а також вивченню сорбційних характеристик одержаних модифікованих адсорбентів щодо йонів металів у динамічному режимі.

1. Матеріали та методи

Як носії використовували силікагель та одержаний з аеросилу макропористий кремнезем - силохром. Величини питомої поверхні, визначені методом теплової десорбції аргону, становили для силікагелю 327 м²/г (L100/600, Chemapol), силохрому (AK175/800) - 134 м²/г. Для закріп-

лення на поверхні застосовували 8-оксихінолін фірми Fluka. Як метилювальний агент використано параформальдегід (л-форм); 3-амінопропілтриетоксисилан використано як амінореагент. Для вивчення сорбційних характеристик використовували стандартні ацетатні розчини відповідних солей (х.ч.), ацетатний буфер (рН 5,05).

Кислотність розчинів контролювали скляним електродом (іономір рН-340). Концентрацію металів визначали вимірюванням оптичної густини розчинів (СФ-46) та за допомогою атомно-адсорбційної спектроскопії (С-115-ПК).

Синтез сорбентів шляхом різного співвідношення компонентів. Як сорбенти використано силікагель (СГ) та силохром (СХ). Кількість компонентів змінювали від 0,5 до 2 ммоль у різних співвідношеннях. Синтез проводили за такою методикою. Наважку 8-оксихіноліну розчиняли в 2-3 мл етанолу при незначному нагріванні, додавали я-форм, 3-амінопропілтриетоксисилан та 1 г вихідного носія. Суміш витримували при 60 °С протягом 5 год, періодично перемішуючи. Модифіковані зразки висушували при 120 °С, промивали 10 мл етанолу, 15 мл води, 60 мл 0,1 М розчину НСl, 70 мл води, 40 мл ацетатного буферу. Одержані продукти на основі силікагелю (СГ-Ох) та силохрому (СХ-Ох) висушували при 120 °С протягом 3,5 год.

Дослідження впливу природи альдегіду. З метою вивчення впливу хімічної природи альдегіду на хемосорбцію оксину було проведено низку синтезів за аналогічною методикою з використанням як метилювального агента формаліну (35%-ного водного розчину формальдегіду) і паральдегіду. Розраховані кількості цих речовин на 1 г сорбенту становили 30 і 132 мг відповідно.

Дослідження динамічної обмінної ємності модифікованих адсорбентів. Для вивчення сорбції міді кремнеземами з прищепленим 8-оксихі-

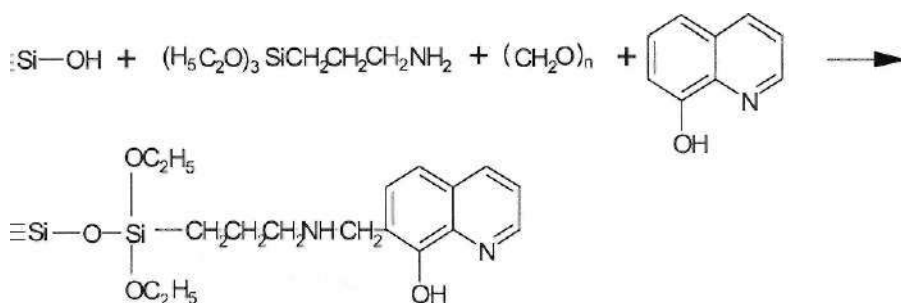
ноліном (СГ-Ох і СХ-Ох) у динамічному режимі циліндричну колонку (25х5 мм) заповнювали модифікованим адсорбентом і пропускали розчин сульфату міді (концентрація йонів міді (II) становила $2 \cdot 10^{-4}$ моль/л) за допомогою перистальтичного насоса НП-2М зі швидкістю 1,4 мл/хв. Фракції на виході з колонки збирали через 200-400 мл. Динамічну обмінну ємність визначали за проскакуванням іонів міді (II). Адсорбовані йони міді вимивали розчином 1 М сульфатної кислоти, після чого колонку промивали водою і ацетатним буфером.

Концентрування на колонці. Для визначення ступеня концентрування йонів міді із буферного розчину (рН 5,05) колонку заповнювали 0,213 г

модифікованого силікагелю або 0,117 г модифікованого силохрому і пропускали $2 \cdot 10^{-5}$ М розчин CuSO_4 (120-140 мл) зі швидкістю 1,4 мл/хв. Як елюент використовували розчин 1 М сульфатної кислоти, 2-3 мл якої пропускали через колонку з тією ж швидкістю.

2. Результати та їх обговорення

Синтез сорбентів із хімічно закріпленим 8-оксихіноліном проводили за методикою, описаною в роботі [10]. Іммобілізація аналітичного реагенту на поверхні відбувається в одну стадію за участю силанольних груп кремнезему, аміновмісного алкоксисилану і формальдегіду в спиртовому середовищі:



При цьому мольне співвідношення оксину, алкоксиорганосилану і альдегіду, що вступають в реакцію амінометилування, становило 1:1:2.

Нами досліджено вплив зміни такого співвідношення компонентів на кількість закріпленого на поверхні кремнеземів 8-оксихіноліну. З цієї метою було проведено низку аналогічних синтезів, в яких змінювали співвідношення вихідних речовин. Концентрацію прищеплених функціональних груп контролювали методом УФ-спектроскопії після розчинення наважки модифікованого адсорбенту в КОН, а також оціню-

вали ємність одержаних адсорбентів за величинами адсорбції іонів міді (II). Одержані експериментальні дані наведено в табл. 1 (сорбенти 1-4 було синтезовано на основі силікагелю, а сорбенти 5-8 - на основі силохрому).

За даними щодо адсорбції міді (II) збільшення кількості оксину в прищепленому шарі мало впливає на ємність одержаних сорбентів. За різних співвідношень оксин : амін : альдегід, використаних у процесі синтезу, спостерігаємо близькі значення сорбційної ємності. Тому при закріпленні 8-оксихіноліну на поверхні кремнеземів за

Таблиця 1. Характеристики кремнеземів із прищепленим до поверхні 8-оксихіноліном за різних співвідношень компонентів, використаних для синтезу

Зразок	Співвідношення оксин : амін : альдегід	Кількість оксину, ммоль/г	Вміст прищепленого оксину за даними УФ-спектроскопії, ммоль/г	Адсорбційна ємність щодо Си (II), ммоль/г
СГ-Ох	1 : 1 : 2	0,5	0,39	0,12
	1 : 1 : 4	0,5	0,32	0,12
	2 : 1 : 2	1,0	0,61	0,11
	2 : 1 : 4	1,0	0,56	0,09
СХ-Ох	1 : 1 : 2	0,5	0,30	0,10
	1 : 1 : 4	0,5	0,24	0,10
	2 : 1 : 2	1,0	0,41	0,11
	2 : 1 : 4	1,0	0,38	0,11

допомогою реакції Манніха доцільно використовувати співвідношення компонентів, близьке до 1:1:2. Одержані дані свідчать про складний характер хемосорбційних процесів при здійсненні одностадійної реакції амінометилювання. Не виключено, що при цьому на поверхні утворюється полімерний шар, в якому лише частина прищеплених молекул оксину бере участь в адсорбційних процесах.

Нами досліджено також вплив хімічної природи альдегіду, що використовується під час

реакції амінометилювання (табл. 2), на властивості модифікованих сорбентів.

З одержаних даних випливає, що при використанні и-форму і формаліну модифіковані сорбенти мають близьку ємність за йонами міді, а застосування паральдегіду є неефективне.

Дослідження динамічної ємності адсорбентів. Нами досліджено криві виходу розчину міді (II) з колонки, заповненої одержаними модифікованими кремнеземами (рис. 1, 2).

«Проскакування» об'єму міді пришвидшується

Таблиця 2. Вплив хімічної природи альдегіду на сорбційні властивості модифікованих кремнеземів

Зразок	Ємність сорбенту щодо Cu (II), ммоль/г		
	и-форм	формалін	паральдегід
СГ-Ох	0,11	0,12	$1,0 \cdot 10^{-3}$
СХ-Ох	0,09	0,09	$2,4 \cdot 10^{-3}$

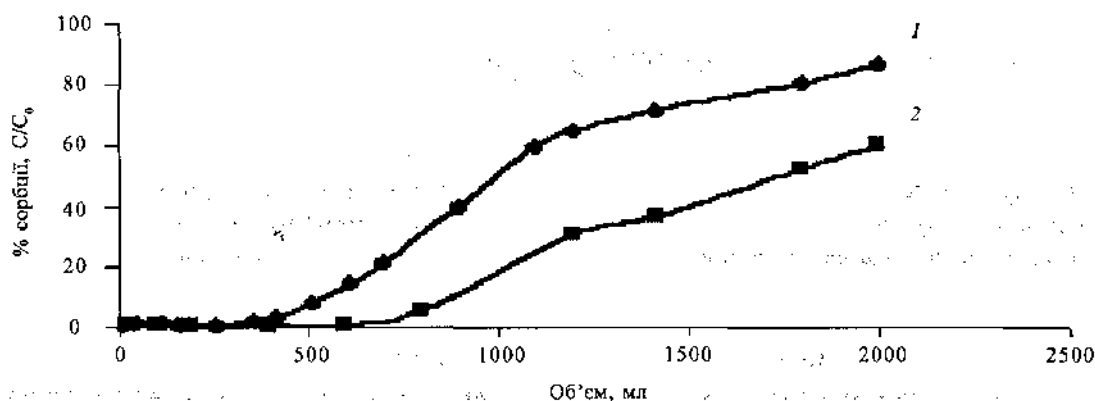


Рис. 1. Криві виходу $2 \cdot 10^{-3}$ М розчину сульфату міді (II) з колонки, заповненої модифікованими кремнеземами:
1 – СХ-Ох; 2 – СГ-Ох

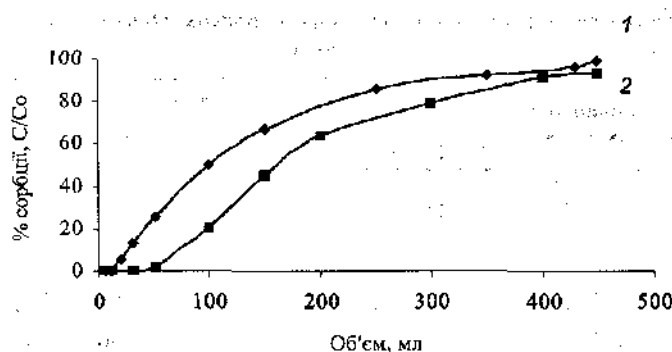


Рис. 2. Криві виходу $2 \cdot 10^{-4}$ М розчину сульфату міді (II) з колонки, заповненої модифікованими кремнеземами:
1 – СХ-Ох; 2 – СГ-Ох

збільшенням концентрації розчину (рис. 2), а також у колонці, заповненій модифікованим сорбентом СХ-Ох (рис. 1, крива 1). При швидкості потоку 1,4 мл/хв динамічна смість силохрому і силікагелю з іммобілізованим 8-оксихіноліном становить 0,16 і 0,15 ммоль/г відповідно.

Динамічну смість сорбенту (моль/г) розраховували за формулою $\Gamma = C_p \cdot V/m$, де $C_p = 1/2C_0$ – концентрація розчину міді на виході з колонки, що чисельно дорівнює половинній концентрації розчину на вході у колонку; V – об'єм розчину, що відповідає $C_p = 1/2C_0$. Було встановлено, що практично вся кількість металу, адсорбованого на колонці, вимивається 2–3 мл 1 М розчину

сульфатної кислоти. Після регенерації колонку використовували 7 разів і одержували відтворювані результати.

Для визначення ступеня концентрування через колонку, наповнену модифікованими сорбентами, було пропущено 110–140 мл розчину з концентрацією іонів Cu (II) $1,9 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Після вимивання всієї кількості адсорбованих іонів 2–3 мл 1 М H_2SO_4 було обчислено коефіцієнти концентрування. За даними, наведеними в табл. 3, коефіцієнт концентрування іонів міді з ацетатного розчину для сорбенту СГ-Ох становить 55, а для колонки, заповненої СХ-Ох, дорівнює 47.

Таблиця 3. Концентрування іонів Cu (II) з ацетатних розчинів на колонці з модифікованими сорбентами

Сорбент	Адсорбовано Cu (II) , моль	Змито Cu (II) , моль	Коефіцієнт концентрування	% вилу- чення
СГ-Ох	$2,1 \cdot 10^{-6}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$	55	100
СХ-Ох	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	47	98

Висновки

Підібрано умови і співвідношення компонентів для здійснення хемосорбції оксину за одностадійною реакцією амінометилування, яку можна використовувати для іммобілізації інших

реагентів. Показано можливість багаторазового використання сорбентів на основі силікагелю і силохрому з хімічно закріпленим 8-оксихіноліном, зокрема для концентрування іонів Cu^{2+} з ацетатних буферних розчинів.

1. Кузьмин Н. М., Золотое Ю. А. Концентрирование следов элементов.- М.: Наука, 1988.- 286 с.
2. Elmahadi H. A. M., Greenway G. M. Immobilized chloroxine as a preconcentration reagent for atomic absorption spectrometry // Microchemical Journal.- 1996.- V. 53.- P. 188-194.
3. Lan Chi-Ren, Yang Mo-Hsiung. Synthesis, properties and applications of silica-immobilized 8-quinolinol. Part 2. On-line column preconcentration of copper, nickel and cadmium from sea water and determination by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry // Anal. Chim. Acta.- 1994.- V. 287.- P. 111-117.
4. Саввин С. Б., Дедкова В. П., Швоева О. П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии.- 2000.- Т. 69.- № 3.- С. 203-217.
5. Haesebroek G. G., De Schepper A. J. Metal extraction by ion exchange // US Patent № 5316683.- 1994.- May 31.
6. Маркин С. В., Кудрявцев Г. В., Юдин А. В., Вертинская Т. Э., Лисичкин Г. В. Синтез и свойства азореаген-

- тов, химически связанных с поверхностью кремнезема // Журнал общей химии.- 1985.- Т. 55.- № 12.- С. 2761-2769.
7. Котляр С. С., Тертых В. А., Янишпольский В. В. Комплексы металлов с бензолазо-8-оксихинолином, иммобилизованным на поверхности кремнезема // Координационная химия.- 1985.- Т. П.- № 8.- С. 1055-1058.
8. Luhrmann M., Stelter N., Kettrup A. Synthesis and properties of metal collecting phases with silica immobilized 8-hydroxyquinoline // Fresenius' Z. Anal. Chem.- 1985.- V. 322.- P. 47-52.
9. Youngman M. A., Dax S. L. Mannich reactions of a resin-bound terminal alkyne // Tetrahedron Letters.- 1997.- V. 38.- № 36.- P. 6347-6350.
10. 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.

О. Кичкирук, Н. Кусяк, В. Янишпольский, В. Тертыкх

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.