

УДК 544.723.21

К.В. РЯБЧЕНКО, Е.С. ЯНОВСЬКА, В.А. ТЬОРТИХ, О.Ю. КИЧКИРУК

АДСОРБІЙНІ ВЛАСТИВОСТІ СИЛІКАГЕЛЮ З *IN SITU* ІММОБІЛІЗОВАНИМ ПОЛІАНІЛІНОМ ЩОДО АНІОННИХ ФОРМ Cr(VI), Mo(VI), W(VI) ТА V(V)

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка
Інститут хімії поверхні ім. О.О Чуйка НАН України, м. Київ
Державний університет ім. Івана Франка, м. Житомир

Шляхом *in situ* окиснювальної полімеризації аніліну на поверхні силікагелю синтезовано нові композиційні матеріали. Знайдено, що модифікований поліаніліном силікагель виявляє адсорбційну активність щодо мікрокількостей аніонів V(V) і Mo(VI) у нейтральному та щодо W(VI) і Cr(VI) – у кислому середовищі, проте має гірші кінетичні характеристики і меншу сорбційну ємність у порівнянні з композитами поліаніліну з природними мінералами.

Вступ

Композитні матеріали на основі неорганічних оксидних матриць та поліаніліну відрізняються відносно простою синтезу, порівняно низькою собівартістю і цікавими поліфункціональними вла-

стивостями [1,2]. Завдяки цим особливостям такі композити можуть мати широке застосування для створення чутливих елементів сенсорів [3], як каталізатори [4], антикорозійні покриття [5], стаціонарні фази у хроматографії та адсорбенти [6].

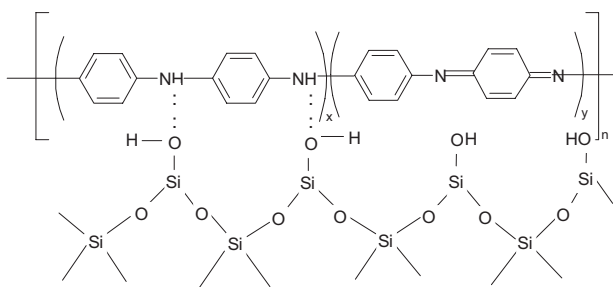
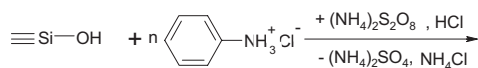
© К.В. Рябченко, Е.С. Яновська, В.А. Тьортих, О.Ю. Кичкирук, 2011

Зокрема, було встановлено що поліанілін (ПАН), *in situ* іммобілізований на поверхні частинок природних мінералів різної хімічної природи (сапонітової глини українського Поділля, карельського шунгіту та сокирницького кліноптілоліту), виявляє адсорбційну активність щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI), P(V) та As(V) [7–9]. Одержані композити характеризуються високою швидкістю адсорбції зазначених йонів та значною сорбційною ємністю, що дозволяє використовувати їх в очисних технологіях для вилучення, предконцентрування та регенерації хром-, молибден-, вольфрам- та арсеновмісних відходів, ефективно очищати з їх допомогою стічні води від фосфат-йонів. Природні мінерали мають шарувату структуру і в процесі утворення полімеру відбувається здебільшого інтеркаляційна полімеризація аніліну. У випадку використання носіїв з відносно жорсткою структурою, наприклад, силікагелів, в процесі *in situ* синтезу відбувається нанесення поліаніліну на поверхню і на стінки пор. Властивості модифікованих таким методом силікагелів будуть суттєво залежати від умов синтезу та кількості нанесеного полімеру. Адсорбційні властивості пористих кремнеземів з *in situ* нанесеним поліаніліном в процесах вилучення іонів із водних розчинів практично не вивчалися.

Метою даної роботи є дослідження адсорбційних властивостей силікагелів з *in situ* іммобілізованим впродовж різного часу поліаніліном щодо аніонів перехідних металів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва та порівняння їх з подібними характеристиками одержаних нами раніше композитів поліаніліну з природними мінералами.

Експериментальна частина

Іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю фірми Merck з розміром частинок 0,1–0,2 мкм (питома поверхня 256 м²/г, середній розмір пор 12 нм) здійснювали шляхом одностадійної окиснювальної полімеризації аніліну пероксодисульфатом амонію відповідно до схеми:



Для цього у плоскодонну колбу об'ємом

500 мл вносили 20 г силікагелю, 25 мл 1,2 М хлоридної кислоти та 12,8 г пероксодисульфату амонію, перемішували на магнітній мішалці ММ-5 до утворення гомогеної суміші. Потім при перемішуванні приливали 60 мл 1,2 М хлоридної кислоти та 10 г анілінхлориду (у розрахунок 3,9 ммоль на кожний грам силікагелю). Синтез тривав в одному випадку 1 год, а в другому – протягом доби за кімнатної температури (25°C). Одержані суспензії відмивали багаторазовою декантацією з наступним центрифугуванням і висушували при 75°C до сталої маси. В результаті були синтезовані зразки силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном, які одержували протягом години (СГ-ПАН-год) та протягом доби (СГ-ПАН-доба).

Дослідження адсорбційних властивостей силікагелів з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Cr(VI), Mo(VI), W(VI), V(V), P(V) та As(V) виконували у статичному режимі при періодичному ручному перемішуванні. Для цього зразки синтезованих адсорбентів масою 0,1 г контактували з 25 мл розчинів різної концентрації амонійних чи нейтральних солей обраних аніонів: (NH₄)₂MoO₄, (NH₄)₂CrO₄, Na₂WO₄·2H₂O, NH₄VO₃, KH₂PO₄·3H₂O, Na₃AsO₄. Рівноважні концентрації аніонів в одержаних розчинах контролювали спектрофотометрично [10]. Ступінь адсорбції відповідного елемента визначали аналогічно [11,12].

Результати та їх обговорення

Згідно з даними [13–15], за обраних умов синтезу та співвідношень концентрацій реагентів поліанілін на поверхні силікагелю існує у вигляді емеральдинової основи. Для підтвердження синтезу поліаніліну на поверхні силікагелів були одержані ІЧ-спектри композитів та їх електронні спектри дифузійного відбиття. В ІЧ-спектрах обох композитів у області, нижчій за 1250 см⁻¹, спостерігаються інтенсивні смуги поглинання кремнеземної матриці. Однак, область 1250–3500 см⁻¹ є досить інформативною і характеризується наявністю смуг валентних коливань ν(C–H) ароматичної системи близько 3000 см⁻¹, коливань зв'язків ν(N–H) в області ~3440 см⁻¹ та наявністю малоінтенсивної смуги поглинання, що відповідає валентним коливанням C=N та C=C зв'язків [16].

Перераховані на поглинання електронні спектри дифузійного відбиття обох синтезованих композитів є ідентичними (рис. 5 і 6 для зразка СГ-ПАН-доба) і співпадають з електронним спектром поглинання поліаніліну [17,18], що може слугувати доказом іммобілізації поліаніліну на поверхні силікагелю.

З метою визначення концентрації поліаніліну, іммобілізованого на поверхні силікагелів, був здійснений термогравіметричний аналіз синтезованих композитів. З ТГ-даних розраховано, що в зразка СГ-ПАН-год знаходиться 8,7% поліані-

Адсорбційні властивості силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм

ліну, що відповідає його концентрації 95,3 мг/г силікагелю, а у складі композиту СГ-ПАН-доба знайдено 10% полімеру, що відповідає концентрації 111,1 мг/г силікагелю.

Експериментальні результати щодо залежності ступеня вилучення досліджених аніонів синтезованими адсорбентами від кислотності середовища надані в табл. 1, 2. Порівнюючи дані цих таблиць, можна зробити висновок, що композит СГ-ПАН-доба виявляє кращі адсорбційні властивості щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V), ніж композит СГ-ПАН-год. При цьому композит СГ-ПАН-доба виявляє вибірково високу адсорбційну активність щодо іонів VO_3^- і MoO_4^{2-} у нейтральному середовищі, CrO_4^{2-} – у кислому та щодо WO_4^{2-} – у кислому та лужному середовищах [19,20]. Знайдено, що аніони Cr(VI) краще адсорбуються у присутності іонів калію, ніж амонію.

На відміну від природних мінералів з іммобілізованим поліаніліном [8,9], зразок, одержаний шляхом *in situ* полімеризації аніліну на поверхні силікагелю, не виявляє адсорбційної активності щодо фосфат- та арсенат-іонів у дослідженому інтервалі рН, оскільки адсорбція цих аніонів на поверхні зразка СГ-ПАН-год взагалі не зафіксована, а ступінь вилучення цих іонів поверхнею композиту СГ-ПАН-доба знаходиться на рівні декількох відсотків (табл. 2).

Дані з кінетики адсорбції аніонів Cr(VI),

Mo(VI), W(VI) та V(V) зразком СГ-ПАН-доба при оптимальних для кожного елементу значеннях рН середовища показано на рис. 1.

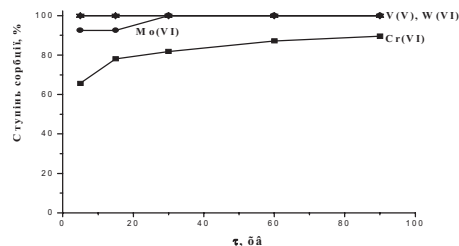


Рис. 1. Кінетичні характеристики композиту СГ-ПАН-доба щодо адсорбції металовмісних аніонів

Аналіз даних цих таблиць свідчить, що для ванадат- та вольфрамат-іонів відбувається їх майже миттєве вилучення з розчинів композитом силікагель-поліанілін. Для аніонів Cr(VI) кількісне вилучення можливе лише після адсорбції протягом доби. Отже, одержаний сорбент за своїми кінетичними параметрами більш близький до неорганічних адсорбентів, ніж до полімерних. Проте порівняння кінетичних властивостей синтезованого композиту СГ-ПАН-доба щодо адсорбції аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) з такими ж характеристиками для композитів поліаніліну з сокириницьким кліноптілолітом, карельським шунгітом і подільським сапонітом свідчить про повільнішу адсорбцію аніонів Cr(VI) та Mo(VI) саме на мо-

Таблиця 1

Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва композитом СГ-ПАН-год від кислотності та хімічної природи середовища (умови дослідження: початкова маса аніонотвірного хімічного елементу у розчині – 1 мг, маса адсорбенту 0,1 г, час контакту – 24 год)

рН	Ступінь сорбції, %				
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)-(K ⁺)	Cr(VI)-(NH ₄ ⁺)	V(V)
1,0 (хлоридна кислота)	100,0	12,9	26,45	25,8	4,1
1,7 (оксалатний буфер)	–	21,3	95,5	90,1	10,16
4,0 (фталатний буфер)	81,9	4,5	0	0	20,5
6,8 (фосфатний буфер)	–	0	0	4,8	39,6
Дистильована вода	76,7	12,0	0	15,0	28,1
8,0 (аміачно-ацетатний буфер)	73,2	0	0	0	32,9
9,1 тетраборатний буфер)	100,0	0	0	0	13,8

Таблиця 2

Залежність ступеня адсорбції аніонів елементів V та VI груп Періодичної системи Д.І. Менделєєва композитом СГ-ПАН-доба від кислотності та хімічної природи середовища (умови дослідження: початкова маса аніонотвірного хімічного елементу у розчині – 1 мг, маса адсорбенту – 0,1 г, час контакту – 24 год)

рН	Ступінь сорбції, %						
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)-(K ⁺)	Cr(VI)-(NH ₄ ⁺)	V(V)	P(V)	As(V)
1,0 (хлоридна кислота)	100,0	38,2	94,7	87,1	0	0	4,2
1,7 (оксалатний буфер)	–	59,8	100,0	100,0	4,2	–	–
4,0 (фталатний буфер)	81,9	19,5	0,5	53,0	32,0	0	6,9
6,8 (фосфатний буфер)	–	0	47,6	56,7	42,5	–	–
Дистильована вода	83,9	93,5	69,5	73,3	49,2	0	0
8,0 (аміачно-ацетатний буфер)	100,0	0	0	19,3	48,2	0	4,2
9,1 (тетраборатний буфер)	100,0	74,8	0	0	13,8	0	15,3

дифікованому силікагелю.

Для встановлення сорбційної ємності композиту силікагель-поліанілін були досліджені ізотерми сорбції аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) і V(V). Експерименти проводили з кількостями металів у вихідних розчинах від 0,005 до 5 ммоль у розрахунку на 1 г сорбенту. Одержані результати надані на рис. 2–4 та узагальнені в табл. 3.

Таблиця 3

Сорбційна ємність синтезованого композиту СГ-ПАн-доба щодо металовмісних аніонів

Аніон	Сорбційна ємність		Граничні показники кількісної адсорбції	
	ммоль/г	мг/г	ммоль/г	мг/г
Mo(VI)	0,09	8,26	0,01	0,96
Cr(VI)	0,41	42,60	0,04	4,16
V(V)	0,12	6,07	0,06	3,06
W(VI)	4,10	762,6	3,20	595,2

Вигляд ізотерм адсорбції Cr(VI) (рис. 2) і W(VI) (рис. 4) згідно з прийнятою класифікацією описується ізотермою L2 типу. Ступінчастий характер ізотерм адсорбції Mo(VI) (рис. 3) та V(V) свідчить про можливе поетапне нашарування моібдат- і ванадат-іонів на поверхні композиту при поступовому збільшенні їх концентрації у вихідних розчинах.

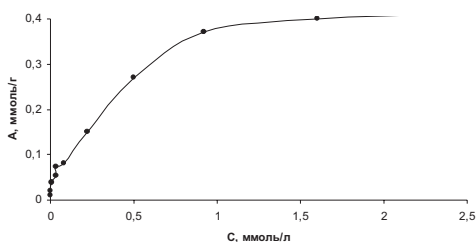


Рис. 2. Ізотерма адсорбції аніонів Cr(VI) композитом силікагель-ПАн-доба при рН=1,7 у присутності катіонів K⁺

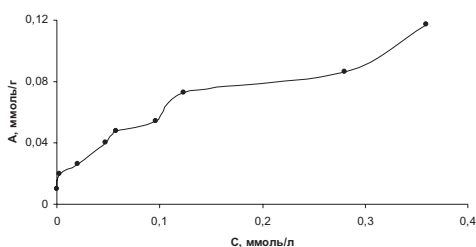


Рис. 3. Ізотерма адсорбції аніонів Mo(VI) композитом силікагель-ПАн-доба при рН=7,0

Порівняння значень сорбційної ємності синтезованого композиту СГ-ПАн-доба щодо аніонів Cr(VI), Mo(VI), W(VI) та V(V) з такими ж даними для композитів поліаніліну з сокирицьким кліноптілолітом, карельським шунгітом і подільським сапонітом показує, що тільки для вольфрамат-йонів сорбційна ємність модифікованого силікагелю близька до ємності композитів полі-

аніліну і природних мінералів, а для інших досліджених іонів знайдені значення сорбційної ємності є як мінімум на порядок меншими.

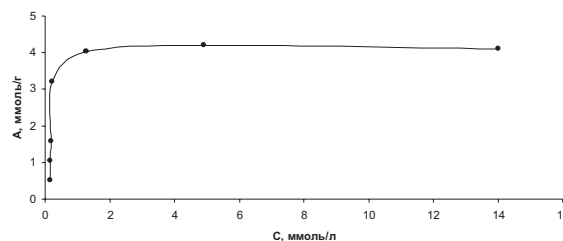


Рис. 4. Ізотерма адсорбції аніонів W(VI) композитом силікагель-ПАн-доба при рН=1,0

Можливість кількісного вилучення мікрокількостей досліджених аніонів (табл. 3) свідчить про те, що синтезований композит може бути використаний в певних концентраційних межах для твердофазного передконцентрування цих аніонів і подальшого їх аналітичного визначення у фазі сорбенту.

Колір синтезованого адсорбенту з вилученими металами візуально був однаковий. Він змінювався від темно-зеленого до темно-синього після адсорбції як в лужному, так і в кислотному середовищі. Для більш детального дослідження адсорбційних процесів на поверхні композиту СГ-ПАн-доба з аніонами Cr(VI) (Mo(VI), W(VI) та V(V)) були зняті спектри дифузійного відбиття, які були перераховані в спектри поглинання.

Відповідно до рис. 5, електронний спектр зразка СГ-ПАн-доба після адсорбції 1 мг ванадію, на відміну від спектра вихідного композиту, характеризується широкою смугою перенесення заряду метал-поліанілін при $\lambda_{\max}=500-700$ нм та невеликим перегином в області 800 нм. Це може свідчити про донорно-акцепторний механізм взаємодії між іонами V(V) та атомами нітрогену поліаніліну. Електронний спектр композиту СГ-ПАн-доба з 1 мг W(VI) на поверхні має подібні смуги поглинання (рис. 6), що дозволяє зробити аналогічний висновок. На користь зробленого припущення свідчить і подібність кінетичних характеристик дослідженого композиту щодо адсорбції цих йонів, а саме майже миттєве вилучення аніонів W(VI) і V(V) (див. рис. 1).

Електронні спектри модифікованого силікагелю після адсорбції від 100 мкг до 1 мг хрому і моібдену характеризується тими самими смугами поглинання у видимій області, що і сам композит СГ-ПАн-доба, але меншої інтенсивності, що дозволяє говорити про відсутність комплексоутворення між іонами даних металів та поліаніліном і припустити йонний механізм адсорбції аніонів Cr(VI) і Mo(VI) синтезованим композитом. Про інший механізм адсорбції аніонів Cr(VI) і Mo(VI) на поверхні СГ-ПАн-доба опосередковано свідчить і більш повільне вилучення цих іонів поверхнею дослідженого композиту (рис. 1).

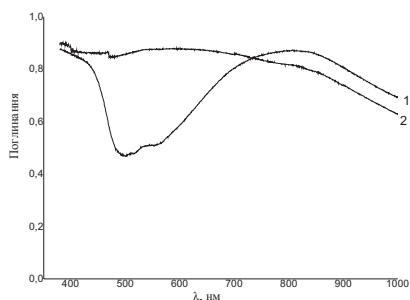


Рис. 5. Електронні спектри вихідного композиту СГ-ПАН-доба (1) та після адсорбції на ньому аніонів ванадію (2)

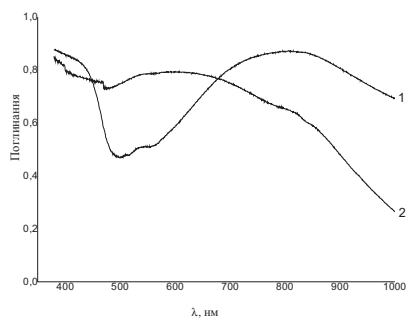


Рис. 6. Електронні спектри вихідного композиту СГ-ПАН-доба (1) та після адсорбції на ньому аніонів вольфраму (2)

Висновки

Здійснено *in situ* іммобілізацію поліаніліну на поверхні силікагелю шляхом проведення окиснювальної полімеризації аніліну протягом різного часу та охарактеризовано одержані композити спектральними і термогравіметричними методами.

Встановлено, що композит з більшою концентрацією поліаніліну на поверхні силікагелю (СГ-ПАН-доба) виявляє достатньо високу адсорбційну активність щодо аніонів V(V) і Mo(VI) у нейтральному та щодо W(VI) і Cr(VI) — у кислому середовищі. Проте порівняння адсорбційних характеристик модифікованого силікагелю з властивостями композитів поліаніліну з сокирицьким кліноптілолітом, карельським шунгітом та подільським сапонітом показує, що адсорбент на основі силікагелю і поліаніліну має гірші кінетичні показники і менші значення сорбційної ємності щодо досліджених аніонів.

Згідно з даними електронної спектроскопії адсорбція W(VI) і V(V) композитом силікагель-поліанілін відбувається за рахунок комплексоутворення цих металів з нанесеним полімером, а вилучення аніонів Cr(VI) та Mo(VI) здійснюється переважно за іонообмінним механізмом.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Progress in preparation, processing and applications of

polyaniline / S. Bhadra, D. Khastgir, N.K. Singha, J.H. Lee // Prog. Polym. Sci. — 2009. — Vol.34. — P.783–810.

2. The effect of dielectric properties on the electrorheology of suspensions of silica particles coated with polyaniline / Lengalova A., Pavlinek V., Saha P., Stejskal J., Kitano T., Quadrat O. // Physica. Part A. — 2003. — Vol.321. — № 3-4. — P.411-424.

3. Construction and evaluation of an optical pH sensor based on polyaniline-porous Vycor glass nanocomposite / Sotomayor P.T., Raimundo I.M., Zarbin A.J.G., Rohwedder J.J.R., Alves O.L., Neto G.O. // Sensors and Actuators. — 2001. — Vol.74. — P.157-162.

4. Physicochemical and catalytic properties of palladium deposited on polyaniline-coated silica gel / A. Drelinkiewicz, J. Stejskal, A. Waksmundzka, J.W. Sobczak // Synthetic Metals. — 2004. — Vol.140. — P.233-246.

5. Olad A., Naseri B. Preparation, characterization and anticorrosive properties of a novel polyaniline/clinoptilolite nanocomposite // Prog. Org. Coat. — 2010. — Vol.67. — P.233-238.

6. Preparation of polyaniline coating on a stainless-steel wire using electroplating and its application to the determination of six aromatic amines using headspace solid-phase microextraction / H. Minjia, T. Chao, Z. Qunfang, J. Guibin // J. Chromatogr. Part A. — 2004. — Vol.50. — P.257-262.

7. Яновська Е.С., Будняк Т.М. Природні мінерали України та композитні матеріали на їх основі в процесі очищення забруднених природних водойм та промислових стічних вод // Екологія міст та рекреаційних зон: Тези докл. та виступів Всеукр. науково-практичної конф. — Одеса. — 2010. — С.413-416.

8. Адсорбційні властивості природних мінералів з *in situ* іммобілізованим поліаніліном щодо аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As (V), V(V) та P(V) / Т.М. Будняк, Е.С. Яновська, В.А. Тьортих, О.Ю. Кичкирук // Вопр. химии и хим. технологии. — 2010. — № 5. — С.43-47

9. Адсорбційні властивості композиту сокирицький кліноптілоліт-поліанілін щодо аніонів елементів V та VI груп періодичної системи Д.І. Менделєєва / Т.М. Будняк, Е.С. Яновська, В.А. Тьортих, В.І. Вознюк // Доповіді НАН України. — 2011. — № 3. — С.141-145.

10. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов. — М.: Мир, 1971. — 502 с.

11. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As (V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим поліаніліном / Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В., Тьортих В.А., Сухий К.М., Бурмістр М.В., Бурмістр О.М. // Вопр. химии и хим. технологии. — 2007. — № 6. — С.119-123.

12. Yanovska E.S., Dadashev A.D., Tertykh V.A. Inorganic anion exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // Functional Materials. — 2009. — Vol.16. — № 1. — P.105-109.

13. Наноккомпозити кремнезем-поліанілін: спектроскопія видимої області / В.І. Вознюк, В.А. Тьортих, В.В. Янишпольський, Ю.К. Оніщенко // Хімія, фізика та технологія поверхні. — 2003. — Вип.9. — С.140-144.

14. Electrochemical preparation of chiral polyaniline

nanocomposites / V. Aboutanos, J.N. Barisci, L.A.P. Kane-Maguire, G.G. Wallace // *Synthetic Metals*. — 1999. — Vol.106. — P.89-95.

15. *A simple method to estimate the oxidation state of polyanilines* / Albuquerque J.E., Mattoso L.H.C., Balogh D.T., Faria R.M., Masters J.G., MacDiarmid A.G. // *Synthetic Metals* — 2000. — Vol.113. — P.19-22.

16. *Наканиси К.* Инфракрасные спектры и строение органических соединений. — М.: Мир, 1965. — 216 с.

17. *Sapirina I., Riede A., Stejskal J.* In-situ polymerized polyaniline films. Film formation // *Synthetic Metals*. — 2001. — Vol.123. — P.5030507.

18. *Яцишин М., Лиходід А.* Поліанілін. Модифікація поверхонь матеріалів та застосування // *Вісник Львівського ун-ту*. — 2009. — Вип.50. — С.324-329.

19. *Рипан Р., Четяну И.* Неорганическая химия. — М.: Мир, 1972. — 871 с.

20. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии. — М.: Химия, 1989. — 448 с.

Надійшла до редакції 6.09.2011