

УДК 544.723

АДСОРБЦІЯ ЙОНІВ МЕТАЛІВ КРЕМНЕЗЕМАМИ ІЗ ЗАКРІПЛЕНИМ НА ПОВЕРХНІ ОКСИНОМ

© 2005 Кичкирук О.Ю.¹, Янишпольський В.В.², Тьортих В.А.².

Методом атомно-абсорбційної спектроскопії вивчено адсорбцію іонів міді(II), нікелю(II) і кобальту(II) з ацетатних розчинів хімічно модифікованими кремнеземами із закріпленим 8-оксихіноліном. Імобілізацію оксину здійснено за допомогою одностадійної реакції амінометилування (Манніха). Дослідження ізотерм та кінетики адсорбції свідчать про високу ємність і задовільну швидкість поглинання іонів металів.

Кремнеземи з хімічно закріпленими комплексоутворюючими та іонообмінними групами знайшли широке застосування в аналітичній хімії для вилучення та передконцентрування молекул і іонів [1, 2]. Значну увагу привертає закріплення на поверхні оксину, що утворює хелатні сполуки з багатьма іонами металів. 8-оксихінолін був одним із перших аналітичних реагентів, який було іммобілізовано на поверхні кремнезему за допомогою багатостадійної реакції азосполучення [3]. Було показано [4-6], що сорбенти з іммобілізованим оксином можуть з успіхом застосовуватися для концентрування йонів металів із морської води з подальшим їх визначенням атомно-абсорбційним методом. В останні роки [7-11] досліджувалася можливість іммобілізації 8-оксихіноліну та його похідних на поверхні аміновмісних модифікованих кремнеземів за допомогою значно простішого і менш трудомісткого процесу – застосування реакції амінометилування (реакція Манніха).

В нашій попередній роботі [11] було показано принципову можливість здійснення реакції амінометилування в одну стадію та проведено закріплення на поверхні немодифікованого кремнезему 4-(2-піриділазо)резорцину, 1-(2-піриділазо)-2-нафтолу та 8-оксихіноліну. Метою цієї роботи є дослідження адсорбційних характеристик кремнеземів з ковалентно закріпленим за одностадійною реакцією Манніха оксином щодо іонів міді, нікелю та кобальту.

Експериментальна частина

Як вихідні адсорбенти використано силікагель (L100/600) та силохром з питомою поверхнею 327 та 134 м²/г відповідно, визначеної за низькотемпературною десорбцією аргону. Імобілізацію оксину здійснювали за одностадійною методикою, що була розроблена в роботі [11]. Силікагель з аміногрупами в поверхневому шарі одержували хімічним модифікуванням матриці 3-амінопропілтриетоксисиланом за методикою [12]. Концентрація прищеплених до поверхні силікагею аміногруп становила 0,76 ммоль/г (титрування хлоридною кислотою).

Адсорбцію іонів міді(II), нікелю(II) і кобальту(II) вивчали з ацетатних буферних розчинів (рН=5,05) в статичному режимі. Для виготовлення розчинів використовували CuSO₄·5H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O і NiSO₄·7H₂O (ч.д.а.). Кислотність розчинів контролювали за допомогою іономеру И-120,1 зі скляним електродом. Рівноважну концентрацію іонів міді в розчині визначали фотометрично [13]. Для цього до 0,9 мл проби, що містила йони міді, додавали 4 мл розчину 4-(2-піриділазо)резорцину в водному розчині тетраборату натрію і вимірювали оптичну густину забарвлених розчинів при довжині хвилі 510 нм (спектрофотометр СФ-46). Розчин порівняння готували змішуванням 0,9 мл ацетатного буферу з 4 мл індикаторного розчину ПАР. Визначення концентрації іонів нікелю і кобальту в розчинах проводили за допомогою атомно-абсорбційного спектрофотометра С-115 М1-ПК. Атомізацію проб проводили з використанням суміші ацетилен-повітря.

Результати та їхнє обговорення

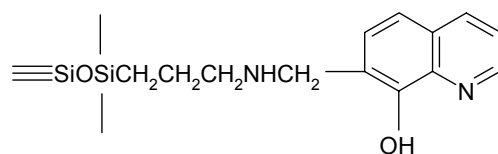
При дослідженні адсорбції іонів міді(II) на кремнеземах із закріпленим оксином наважку адсорбенту (0,03 г) струшували протягом 5 год. із 5 мл ацетатних розчинів сульфату міді, що міс-

¹ Житомирський державний педагогічний університет ім. І. Франка, 10008 Житомир, вул. Пушкінська 42

² Інститут хімії поверхні НАН України, 03164 Київ, вул. Генерала Наумова 17, e-mail: tertykh@public.ua.net

тили різну кількість металу від 3 до 1000 мг/л. Кінетику процесу контролювали, вимірюючи концентрацію металу в розчині через певні проміжки часу. Аналогічно досліджували адсорбцію іонів міді на аміновмісному кремнеземі. У випадку адсорбції іонів Co(II) та Ni(II) наважка адсорбента складала 0,09 г, а об'єм розчину металу становив 15 мл. Кінетику сорбції вивчали із розчину з концентрацією металу $1,9 \cdot 10^{-4}$ М через 1, 2, 3, 4, 5, 6 та 20 год. контакту з адсорбентом при інтенсивному перемішуванні.

Для синтезу адсорбента з хімічно прищепленими комплексоутворюючими групами наважку оксину розчиняли в 2-3 мл етанолу при слабкому нагріванні, додавали параформ, 3-амінопропілтриетоксисилан у молярному співвідношенні до 8-оксихіноліну як 1 : 2 : 1 та 1 г вихідного кремнезему. Суміш витримували при 60°C протягом 5 год., перемішуючи. Одержані модифіковані зразки кремнезему висушували при 120°C, промивали 10 мл етанолу, 15 мл води, 60 мл 0,1 М HCl, 70 мл води, 40 мл ацетатного буферу. Висушували при 120°C протягом 3,5 год. В кінцевому продукті в результаті перебігу реакції амінометилування (реакція Манніха) та конденсації продуктів гідролізу з силанольними групами кремнезему (золь-гель перетворення) спостерігається утворення поверхневих хімічних сполук із гідролітично стабільними зв'язками Si-O-Si та N-C:



Для оцінки кількості прищепленого до поверхні силікагелю та силохрому оксину наважку модифікованих сорбентів (5 мг) розчиняли в 5 мл 1 М розчину KOH при нагріванні та визначали оптичну густину при довжині хвилі 260 нм (Specord UV-VIS). Калібрувальні графіки будували з розчинів, одержаних розчиненням оксину в 1 М розчині KOH. За даними УФ-спектроскопії, до поверхні силікагелю та силохрому було прищеплено 8-оксихіноліну 0,39 та 0,25 ммоль/г відповідно (таблиця).

З кінетичних кривих адсорбції іонів міді та нікелю на кремнеземах із закріпленням на поверхні 8-оксихіноліном (рис. 1) видно, що рівновага в системі адсорбент-розчин настає через 2-3 год.

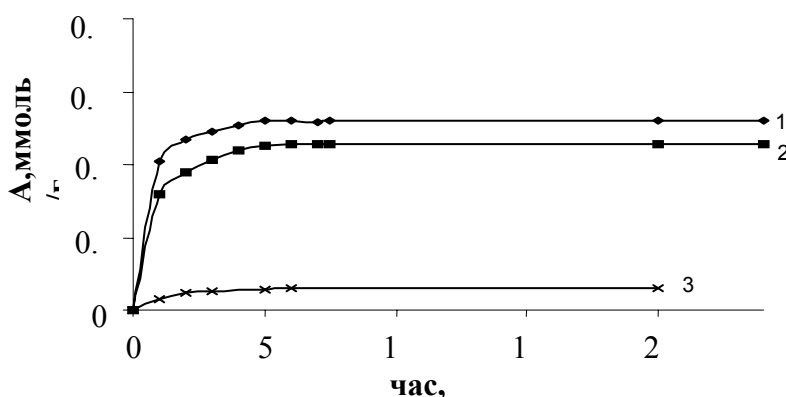


Рис. 1. Кінетика сорбції іонів міді (1, 2) та нікелю (3) на силікагелі (1, 3) та силохромі (2) із закріпленням до поверхні 8-оксихіноліном.

Аналіз ізотерм адсорбції йонів металів на кремнеземних адсорбентах (рис. 2) показує, що сорбційна ємність аміновмісного силікагелю в досліджених умовах є приблизно в 10 разів меншою порівняно із тим же силікагелем, що містить на поверхні хімічно закріплений оксин. Максимальна ємність щодо іонів міді для силікагелю та силохрому з іммобілізованим 8-оксихіноліном становить відповідно 0,32 та 0,24 ммоль/г, що знаходиться у задовільній відпо-

відності з вмістом комплексоутворюючих груп, визначеним методом УФ-спектроскопії (таблиця).

Таблиця. Концентрації закріплених до поверхні кремнезему функціональних груп та адсорбційні характеристики модифікованих матриць щодо іонів міді(II)

Кремнезем	Закріплена група	Концентрація функціональних груп, ммоль/г	Адсорбційна ємність щодо Cu^{2+} , ммоль/г	Коефіцієнт розподілу (при $C_{\text{рівн.} \rightarrow 0}$), мл/г
Силікагель	Оксин	0,39*	0,32	1200
Силохром	Оксин	0,25*	0,24	720
Силікагель	Аміно	0,76**	0,03	10

За даними (*) - УФ-спектроскопії та (**) – титриметрії

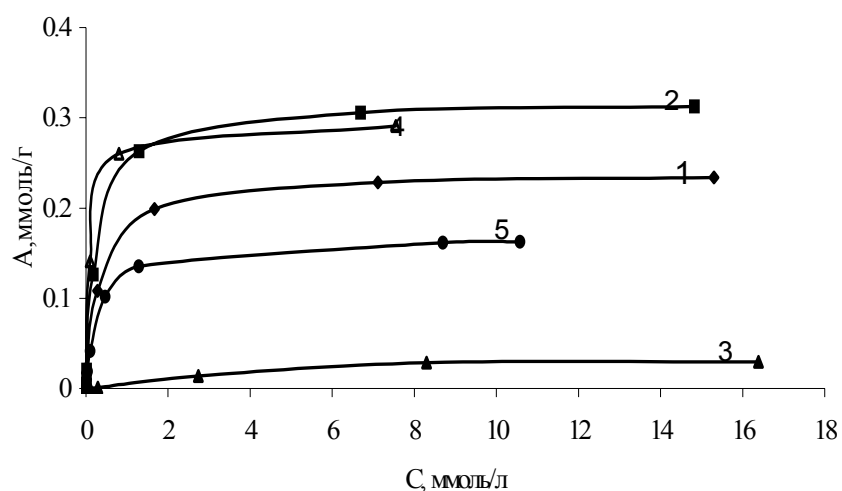


Рис.2. Ізотерми сорбції іонів міді (1-3), нікелю (4) та кобальту (5) на силікагелі (2-5) і силохромі (1) із закріпленими до поверхні аміногрупами (3) та 8-оксихіноліном (1, 2, 4, 5).

Досить високою залишається адсорбційна ємність модифікованого силікагелю із зв'язаним оксином і щодо іонів нікелю (близько 0,29 ммоль/г), але вона зменшується при адсорбції кобальту і становить 0,17 ммоль/г. Коефіцієнти розподілу при адсорбції міді(II) з ацетатних розчинів з рН=5,05 досягають значень 1200 мл/г, характерних для адсорбентів, що мають високу спорідненість до іонів металу. Для порівняння коефіцієнт розподілу для силікагелю з аміногрупами в поверхневому шарі при адсорбції іонів Cu^{2+} має значно меншу величину (10 мл/г).

Висновки

Одержані за допомогою одностадійної реакції амінометилування кремнеземні матриці із ковалентно закріпленим оксином є ефективними адсорбентами для вилучення іонів металів із водних розчинів і мають достатньо високу ємність та задовільні кінетичні характеристики. Досліджено ізотерми адсорбції іонів міді(II), кобальту(II), нікелю(II) синтезованими адсорбентами з ацетатних розчинів.

Література

1. Biernat J.F., Konieczka P., Tarbet B.J., Bradshaw J.S., Izatt R.M. *Separ. Purif. Methods*. 1994. V.23. N2. P.77-348.
2. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, структура связанного слоя, химия поверхности, Харьков: Фолио, 1997.
3. Hill J.M. *J. Chromatogr.* 1973. V.76. P.455-461.
4. Azeredo L.D., Azeredo M.A.A., Curtius A.J. *Quimica Nova*. 1996. V.19. N4. P.383-387.
5. Hirata S., Ishida Y., Aihara M., Honda K., Shikino O. *Anal. Chim. Acta*. 2001. V.438. N1-2. P.205-214.
6. Rao T.P., Gladis J.M. *Rev. Anal. Chem.* 2001. V.20. N2. P.145-159.
7. Pyell U., Stork G. *Fresenius J. Anal. Chem.* 1992. V.342. N4-5. P.281-286.
8. Lan C.R., Yang M.H. *Anal. Chim. Acta*. 1994. V.287. N1-2. P.101-110.
9. Pu Q.S., Su Z.X., Hu Z.H., Chang X.J., Yang M. *J. Anal. Atomic Spectr.* 1998. V.13. N4. P.249-253.
10. Bernal J.P., Desanmiguel E.R., Aguilar J.C., Salazar G., Degyves J. *Sep. Sci. Tech.* 2000. V.35. N10. P.1661-1679.
11. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova. O.Y. *J. Therm. Anal. Cal.* 2000. V.62. N2. P.545-549.
12. Ворошилова О.И., Киселев А.В., Никитин Ю.С. *Коллоидн. ж.* 1980. Т.42. №2. С.223-229.
13. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. *Вестн. Моск. ун-та. Сер.2, химия*. 1992. Т.33. №6. С.570-574.

Поступила в редакцию 6 июня 2005 г.

Kharkov University Bulletin. 2005. №669. Chemical Series. Issue 13(36). Kichkiruk O.Yu., Yanishpolskii V.V., Tertykh V.A. Adsorption of metal ions by silicas with surface-anchored oxine.

Adsorption of copper(II), nickel(II), and cobalt(II) ions from the metal acetate solutions on the chemically modified silicas with bound 8-hydroxyquinoline have been studied by atomic-absorption spectrometry. Oxine immobilization was carried out through one-stage Mannich aminomethylation reaction. Investigations of the adsorption kinetics and adsorption isotherms testify to a high adsorption capacity and an acceptable rate of the metal ions adsorption.