

УДК 541.183.5:543.43:546.45

Рева Т.Д.,
 Зайцев В.М.,
 Зайцева Г.М.,
 Сліпчук В.Л.,
 Калібачук В.О.

КРЕМНЕЗЕМНІ АДСОРБЕНТИ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ ТА РОЗДІЛЕННЯ ІОНІВ МЕТАЛІВ

Національний медичний університет імені О.О. Богомольця

Резюме. Досліджено хіміко-аналітичні властивості деяких хімічно-модифікованих кремнеземів (КХМК), встановлено склад іммобілізованих комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов надлишку металу у розчині. Виявилося, що він залежить як від природи закріпленого ліганду, так і від природи металу.

Ключові слова: хімічно-модифіковані кремнеземи.

Вступ

З метою покращення метрологічних характеристик аналітичних методик та надійності визначення вмісту мікрокомпонентів, у сучасній аналітичній практиці застосовують комбіновані підходи, що включають стадію концентрування. За цих умов межа визначення знижується пропорційно ступеню концентрування, а надійність визначення зростає завдяки селективності вилучення, що призводить до зменшення впливу матричних компонентів розчину на аналітичний сигнал. Для концентрування іонів металів із розчинів часто застосовують адсорбенти, селективність дії яких забезпечується специфічністю взаємодії прищеплених на їх поверхні органічних лігандів [1, 2, 3].

Об'єкти та методи дослідження

У даній роботі з метою виявлення залежності природа прищепленої функціонально аналітичної групи (ФАГ) – сорбційні властивості досліджено ряд кремнеземних сорбентів, а саме похідними діетилентріаміну (ДЕН-АЕ), 1,10-фенантроліну (ФЕН-СГ), імінодіацетатної (ІДК-СХ), етилендіамінотріацетатної (ЕДТА-АЕ) та амінодифосфонової (АДФК-АЕ) кислот, бензоїлфенілгідроксиламіну (БФГА - СХ), похідним 2,6-піридиндикарбонової кислоти (РyCOONa-СХ) та діетиламінофосфінсульфіду (ФТТА - СГ)) відносно катіонів металів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cd^{2+} . Адсорбційні характеристики

КХМК до іонів металів вивчали за оптимальних умов, які визначали із залежностей повноти вилучення металу від кислотності розчину [4–6].

Результати та обговорення

Аналіз значень рН, при яких спостерігається 50%-ва адсорбція ($\text{pH}_{1/2}$) показав, що в залежності від природи ФАГ сорбенти можуть бути використані як для групового, так і для селективного вилучення групи іонів чи окремих іонів. Так, для ЕДТА-АЕ різниця $\text{pH}_{1/2}$ для іонів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} настільки незначна, що розділити ці іони на вказаному КХМК практично неможливо. Отже, ЕДТА-АЕ може бути використаний переважно для групового вилучення і концентрування. На РyCOONa катіони Cu^{2+} та Fe^{3+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} сорбуються з сильноокислих розчинів ($\text{pH}_{1/2}$ знаходиться в інтервалі від 1,2 до 2,0), а Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+} – сорбуються зі слабкокислого середовища. Це свідчить про можливість групового концентрування на поверхні цього КХМК іонів Cu^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} при значеннях рН від 1,0 до 3,0. У таких межах рН практично не спостерігається сорбція іонів другої групи: Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . З огляду на це, можна розділити на РyCOONa-СХ зазначені вище групи іонів.

За даними ізотерм адсорбції виявлено ефективність вилучення металів твердо фазними адсорбентами та їх максимальну сорбційну об'ємну ємність (СОЄ). Ці дані надають можливість визначити кількісні межі використання модифікова-

них кремнеземів у аналізі. Наприклад, найбільшу СОЄ до іонів Hg^{2+} має ЕДТА-АЕ, який дозволяє вилучати до 0,1 г іонів Hg^{2+} на одному грамі адсорбенту. За ефективністю вилучення мікрокілокостей іонів Hg^{2+} згаданий КХМК також дуже ефективний і поступається лише ФТТА-СГ, маючи удвічі більшу ємність. З урахуванням значень ГДК по Hg^{2+} це означає, що 0,1 г будь якого адсорбенту достатньо для концентрування металу з 1000 л води. Вивчені КХМК стосовно іонів Pb^{2+} також мають ємність більшу, ніж достатньо для їх застосування з метою концентрування токсичних металів з природних об'єктів. Значення СОЄ знаходяться для іону Pb^{2+} в діапазоні 40–90 мг/г адсорбенту, а значення ЄГЕ – в діапазоні 6–65 мг/г, табл. 1.

Проте ефективність вилучення іонів Pb^{2+} на різних КХМК суттєво різняться. Найбільш ефективно іони Pb^{2+} вилучаються на ФТТА-СГ та $PuCOONa-CX$, а найгірше на АДФК-АЕ. Найбільшу СОЄ до іонів Cd^{2+} має ЕДТА-АЕ, який дозволяє вилучати до 0,03 г іонів Cd^{2+} на одному

грамі цього адсорбенту. За ефективністю вилучення названий КХМК поступається лише ФТТА-СГ, проте має утричі більшу ємність, ніж останній. Інші вивчені КХМК значно менш інтенсивно вилучають іони Cd^{2+} . З урахуванням ГДК для іонів Cd^{2+} 0,1 г будь якого адсорбенту достатньо для концентрування металу з 1000 л води. Найбільшу СОЄ до іонів Cu^{2+} (30 мг/г) мають ЕДТА-АЕ, ФЕН-СГ та ФТТА-СГ. Проте, останній КХМК має значно вужчу область Генрі (до 6 мг/г), ніж перші два (до 15 мг/г). За ефективністю вилучення найпридатнішими є ЕДТА-АЕ, ФТТА-СГ та $PuCOONa-CX$, інші сорбенти значно поступаються за цим параметром.

Із співвідношення концентрації закріпленого ліганду до максимальної сорбційної ємності за металом було встановлено склад іммобілізованих комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов надлишку металу у розчині. Виявилось, що він залежить як від природи закріпленого ліганду, так і від природи металу. Наприклад, сорбційна ємність ЕДТА-АЕ мало залежить від

Таблиця 1

Максимальна сорбційна обмінна ємність (СОЄ, мг/г), ємність в області Генрі (ЄГЕ, мг/г) та ефективність вилучення іонів в області Генрі*

КХМК, ($C_{лиг}$, ммоль/г)	Cd^{2+}			Hg^{2+}			Pb^{2+}			Fe^{3+}			Cu^{2+}		
	СОЄ	ЄГЕ	Етг	СОЄ	ЄГЕ	Етг	СОЄ	ЄГЕ	Етг	СОЄ	ЄГЕ	Етг	СОЄ	ЄГЕ	Етг
ЕДТА-АЕ (0,60)	31	16	1,25	108	64	1,07	—			—			31	16	1,25
$PuCOONa$ - СХ (0,19)	9	4	0,12	—			37	19	0,90	—			13	6	0,90
ІДК-СХ (0,18)	—			—			—			6	3	0,22	5	2	0,14
АДФК-АЕ (0,25)	—			46	28	0,7	46	39	0,19	—			8	6	0,15
БФГА-СХ (0,18)	—			—			—			5	3	0,60	6	4	0,60
ФЕН-СГ (0,41)	20	10	0,25	80	46	0,46	—			—			26	15	0,23
ФТТА-СГ (0,44)	10	6	>2	40	20	>2	41	6	>2	—			27	6	>2

* ефективність визначали як тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки ізотерми в області Генрі.

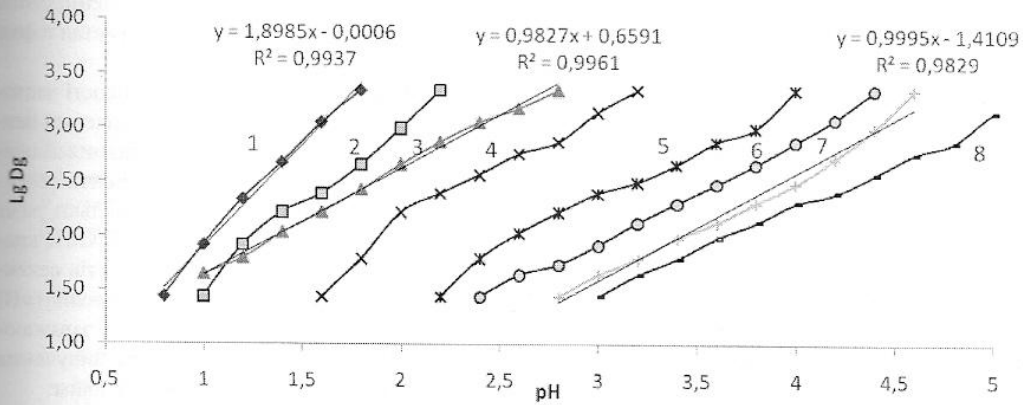


Рис. 1. Залежність Lg Dg від pH на PyCOONa-CX: 1) Cu²⁺, 2) Fe³⁺, 3) Hg²⁺, 4) Pb²⁺, 5) Zn²⁺, 6) Cd²⁺, 7) Fe²⁺, 8) Ni²⁺

Таблиця 2

Значення коефіцієнтів селективності (K_{Сi/M}) до іонів міді на вивчених КХМК

pH	Fe(II)	Fe(III)	Ni(II)	Pb(II)	Zn(II)	Cd(II)	Hg(II)
ЕДТА-АЕ							
1,0	10	0,1	10		10	10	0,03
2,0	3200	1	6		430	1500	1
3,0	900	1	3		35	33	1
4,0	230	1	1		1	1	1
5,0	33	1	1		1	1	1
PyCOONa-CX							
1,0	33	2,4	33	33	33	33	2,4
2,0	1300	5	1300	20	150	1300	8
3,0	100	0,4	170	3,4	20	50	1
4,0	26	1	40	1	4	10	1
5,0	1	1	20	1	1	1	1
АДФК-АЕ							
1,0	1	0,1		1	1	1	0,01
2,0	33	0,6		3	20	20	0,1
3,0	300	0,3		4	14	12	0,3
4,0	900	0,2		1	14	10	0,5
5,0	100	1		1	25	16	1
ФЕН-СГ							
1,0	0,02	1	0,03	1		1	0,01
2,0	1,5	90	0,3	20		10	0,2
3,0	5	80	1	120		14	1
4,0	1	8	1	80		8	1
5,0	1	1	1	40		1	1
ФТТА-СГ							
1,0	1	1		<0,01	1		<0,01
2,0	12	5		0,03	5		0,01
3,0	30	10		0,2	20		0,1
4,0	20	4		0,1	10		0,1
5,0	80	10		1	25		1

природи металу: всі вивчені метали утворюють на поверхні ЕДТА-АЕ комплекси одного складу (1:1). Це узгоджується із властивостями іммобілізованого ліганду у розчині. Порівнюючи концентрацію закріплених груп піридиндикарбонової кислоти та максимальну сорбційну ємність PuCOONa-CX до іонів металів, можна припустити, що за умов надлишку металу у розчині, на поверхні цього КХМК також утворюються комплекси складу $M:L=1:1$. Навіть при надлишку металу у розчині не всі іммобілізовані ліганди утворюють комплекси еквімолярного складу. Деякі іммобілізовані комплекси не перебудовуються, а залишаються складу ML_2 і навіть ML_3 .

Про склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов, якщо $CL \gg CM$, можна судити із залежності коефіцієнту розподілу тверда фаза-розчин (Dg) від рН. В координатах Lg Dg -рН залежність лінеаризується і коефіцієнт нахилу прямої ділянки вказує на мольне співвідношення $M:L$ в іммобілізованому комплексі. Нами була проведена обробка кривих залежності повноти вилучення металів на КХМК в залежності від рН розчину. Деякі результати такої обробки наведено на рис. 1. Як видно з наведених даних, криві добре апроксимуються лінійними відрізками. У більшості випадків значення тангенсів кутів нахилу цих відрізків мали значення, близькі до одиниці чи двійки, що підтверджує комплексоутворюючий хімізм адсорбції і дає можливість встановити склад комплексів, які утворюються на поверхні КХМК за умов їх аналітичного використання ($CL \gg CM$).

Як видно з рис. 1, на поверхні PuCOONa-CX у більшості випадків утворюються комплекси еквімолярного складу. Лише іони Cu^{2+} та Fe^{3+} утворюють комплекси складу ML_2 . Не дивно, що

саме комплекси такого складу руйнуються лише у сильноокислому середовищі, тоді як менш стійкі еквімолярного складу не утримують (метал в фазі адсорбенту вже при $\text{pH} < 2,5$).

З метою кількісної оцінки можливості застосування КХМК для селективного відділення певного катіону у присутності інших, із даних залежностей Γ від рН розраховують коефіцієнти селективності (K_{M_1/M_2}), які показують у скільки разів один іон адсорбується на вибраному КХМК краще за інший. За значеннями коефіцієнтів селективності визначаються оптимальні умови (рН) розділення іонів чи кратність надлишку заважаючого іону, при якому його вплив на вилучення визначувального компонента буде суттєвим:

$$K_{M_1/M_2} = \frac{\Gamma_{M_1}}{(100 - \Gamma_{M_1})} \cdot \frac{(100 - \Gamma_{M_2})}{\Gamma_{M_2}}$$

В табл. 2, як приклад, наведено результати розрахунку коефіцієнтів селективності адсорбентів до іонів Cu^{2+} . З наведеної табл. 2 можна визначити теоретичні умови застосування того чи іншого КХМК для селективного вилучення іонів Cu^{2+} у присутності інших вивчених металів.

Наприклад, в усьому вивченому діапазоні рН адсорбційне розділення іонів міді, заліза (III) та свинцю на АДФК-АЕ неможливе, оскільки коефіцієнти селективності не перевищують 10. Проте, можливо їх групове концентрування. На тому ж АДФК-АЕ при $\text{pH} = 2,0$ можливе селективне вилучення Cu^{2+} у присутності до 100-кратного надлишку Cd^{2+} та Zn^{2+} .

На БФГА-СХ найкращі умови селективного адсорбційного видалення Cu^{2+} досягаються при $\text{pH} = 4,0$. За цих умов можливий 200-кратний надлишок Fe^{2+} , Ni^{2+} та 100-кратний надлишок Cd^{2+} .

КРЕМНЕЗЕМНЫЕ АДСОРБЕНТЫ ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Т.Д. Рева, В.М. Зайцев, Г.М. Зайцева, В.Л. Слипчук, В.О. Калибачук
Национальный медицинский университет имени А.А.Богомольца

Резюме. Исследованы химико-аналитические свойства некоторых химически-модифицированных кремнеземов (КХМК), установлен состав иммобилизованных комплексов, которые образуются на поверхности КХМК при условии избытка металла в растворе. Установлено, что он зависит от природы как закрепленного лиганда так и от природы металла.

Ключевые слова: химически-модифицированные кремнеземы

CHEMICALLY MODIFIED SILICAS FOR PRE-CONCENTRATION AND DEVISION IONS OF METALS

*T.D. Reva, V.N. Zaitsev, G.N. Zaitseva, V.L.Slipchuk, V.A Kalibabchuk
O.O. Bohomolets National Medical University*

Abstract. *Were investigated chemically-analitated specialities of some chemically-modified silicas (CMS), set composition of the immobilized complexes, that form on the surface of the CMS under conditions of excess metal in solution. It turned that it depends on the nature of the fixed ligand and nature of the metal.*

Key words: *chemically modified silicas*

ЛІТЕРАТУРА

1. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности /Зайцев, В. Н.-Харьков :Фолио,1997.-240 с.
 2. Моросанова Е. Г. Нековалентно иммобилизованные на кремнеземах аналитические реагенты для концентрирования, разделения и определения неорганических и органических соединений /Моросанова Е. Г.//2001, р.3-45.
 3. Запорожець О. А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу /Запорожець О. А.//2003, р.1-27.
 4. Полонская И. Н., Белякова Л. А, Тертых В. А. Сорбция ионов тяжелых металлов на силикагеле, поверхность которого модифицирована азотсодержащими лигандами//Укр.хим.журн.-1998, - V.10.- р.35-38.
 5. Скопенко В. В., Зайцев В. В., Трофимчук А. К. Иммобилизация 1,10-фенантролина та 2,2-дипіридилу на поверхні SiO₂//Доп.АН УРСР.-1984, р.1-54.
- Зайцева Г. М., Рева Т. Д., Зайцев В. М., Калібабчук В. О. Синтез та властивості кремнеземів з ковалентно закріпленими фосфінсульфідними групами//Украинский химический журнал.-2001, - V.67.- №2.- р.94-98.