примітним є факт монотонного зменшення інкременту однієї метиленової групи за рахунок гідрофобних взаємодій та збільшення внеску $\Delta G_{ЕЛ-СТ}$ у вільну енергію утворення ІА при збільшенні концентрації неіонної ПАР у системі. Близькість значень $-\Delta G_{ЕЛ-СТ}$ та $-\Delta G_{-CH_2-}$ для концентрованих розчинів Triton X-305 та відповідної НПАР-стабілізованої емульсії свідчить про близькість характеру мікрооточення асоціатів БФС-КПАР у таких системах.

Таблиця

Внесок електростатичних взаємодій та внесок метиленової групи катіону ПАР за рахунок гідрофобних взаємодій у вільну енергію утворення асоціатів бромфенолового синього з катіонами алкілпіридиніїв у водно-міцелярних системах та в емульсії на основі Triton X–305. m_{OIL}=0,25 г, V=25 см^3, pH 9

Середовище	$C_{НПАР}$, %	$-\Delta G_{ЕЛ-СТ}$, кДж/моль	$-\Delta G_{-CH_2-}$, кДж/моль**
Вода*	–	-17,1 ± 2,8	2,7 ± 0,1
Розчин Triton X-305*	0,2	17,4 ± 0,1	1,40 ± 0,04
Розчин Triton X-305*	0,4	41,6 ± 0,3	0,47 ± 0,05
Розчин Triton X-305	2,5	42,1 ± 0,3	0,30 ± 0,04
Емульсія на основі Triton X-305	2,5	42,4 ± 0,2	0,26 ± 0,03

* – за даними [2]

** – розрахунок значень ΔG_{-CH_2-} проводили із врахуванням складу асоціату

Висновки. Таким чином, на прикладі системи БФС(КПАР)$_2$ показано посилення електростатичних взаємодій та зменшення ролі гідрофобних при утворенні асоціатів реагентів кислотної природи з катіонами ПАР в емульсійних системах на основі неіонних ПАР, у порівнянні з водним та міцелярними розчинами.

1. Булатов М.И., Калинкин И.П. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. – Л.: Химия, 1986. – 432 с. 2. *Куличенко С.А.* Фотометрические методы определения поверхностно-активных веществ: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. – Киев, 1985. – 231 с. 3. *Пилипенко А.Т., Савранский Л.И., Куличенко С.А.* Свойства соединений красителей с поверхностно-активными веществами в растворах // Докл. АН СССР. – 1985. – Т.281, №6. – С. 1407–1409. 4. *Пилипенко А.Т., Саранський Л.І., Максимюк О.Г., Куліченко С.А., Доленко С.А.* Вплив неіоногенних ПАР та додатків неводних розчинників на стійкість іонних асоціатів катіонна ПАР – аніон барвника // Доповіді АН УССР. – 1984. – Сер. Б. – №11. – С. 49–51. 5. *Пшинко Г.Н.* Флуоресцентные реакции с участием ПАВ и применение их в анализе: Дис... канд. хим. наук: 02.00.02. – Киев, 1985. – 222 с. 6. *Саввин С.Б., Чернова Р.К., Штыков С.Н.* Поверхностно-активные вещества. – М.: Наука, 1991. – 251 с. 7. *Савин С.Б., Чернова Р.К., Белолипцева Г.М.* Взаимодействие молибдена (V) с бромпирогаловым красным в присутствии хлорида цетилпиридиния // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т.35. – С. 1128–1137. 8. *Тананайко М.М., Гореншейн Л.И.* Асоциаты ЦПХ с БПК и бромфеноловым синим в водных растворах,мицеллах ОП-10 и хлороформных экстрактах // Журн. аналит. химии. – 1990. – Т.45., №1. – С. 63–67. 9. *Тананайко М.М.,Гореншейн Л.И.* Влияние сильных электролитов на экстракцию ассоциата бромфенолового синего с ЦПХ // Журн. аналит. химии. –1989. – Т.46., №7. – С. 1208–1211.

Надійшла до редколегії 25.05.08

УДК 543.43:546.45

Т. Рева, асист., В. Зайцев, д-р хім. наук, О. Трохименко, канд. хім. наук

СОРБЦІЙНА ЗДАТНІСТЬ КРЕМНЕЗЕМІВ З ПРИЩЕПЛЕНИМИ КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧИМИ ГРУПАМИ ДО ІОНІВ ZN(II), HG(II), FE(III), CU(II), CD(II) ТА PB(II)

Визначено кількісні характеристики сорбційних процесів за участю адсорбентів на основі кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами та катіонів деяких важких металів.

Quantitative characteristics of silica-based adsorbents having covalently attached complexing groups in adsorption processes for some heavy metal ions have been studied.

Вступ. Важкі метали утворюють групу найнебезпечніших забруднювачів навколишнього середовища [10]. Слід відмітити, що такі токсичні метали, як меркурій, арсен, кадмій і плюмбум мають кумулятивний ефект, тобто їм властиве накопичення в організмах. Результат поступового надходження невеликими дозами може бути таким же, як і при одержанні одноразової великої дози За чутливостю людини і тварин до цих полютантів, важкі метали можна розташувати в такий ряд: Hg > Cu > > Zn > Ni > Pb > Cd. У зв'язку з погіршенням екологічного стану довкілля і збільшенням вірогідності забруднення природних ґрунтових вод іонами токсичних металів (Cd(II), Hg(II), Pb(II)) тощо) виникає потреба масового контролю вод, харчових продуктів [2]. На жаль, зараз відсутня достатня кількість експресних та дешевих методів визначення токсичних металів у концентраціях, нижчих за ГДК. Вирішити цю проблему можливо використовуючи селективні адсорбенти для концентрування іонів металів перед їх визначенням. Кремнеземи, модифіковані комплексоутворюючими функціональними групами продемонстрували сою ефективність для цілей селективного концентрування іонів важких металів з різноманітних природних об'єктів [3]. Проте, у ряді випадків, залишаються невирішеними питання селективності та повноти вилучення металів з розведених розчинів (яка зменшується із зменшенням вмісту екотоксиканту у воді), ступеню десорбції аналіту у розчин.

З метою оптимізації методик концентрування іонів Zn(II), Hg(II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) та Pb(II) з біологічних рідин, природних і техногенних вод, нами було проведено вивчення сорбційно – десорбційних характеристик низки адсорбентів на основі кремнезему із ковалентно закріпленими комплексоутворюючими групами різної природи. Вивчали умови сорбції іонів та можливість їх кількісної десорбції, стабільність адсорбентів в умовах пробопідготовки, селективність вилучення металів на тому чи іншому адсорбенті.

Мета роботи – визначити умови використання ряду адсорбентів на основі кремнеземів з ковалентно-прищепленими комплексоутворюючими групами (КХМК)

© Рева Т., Зайцев В., Трохименко О., 2010

Київ. Національ. ун-т ім. Тараса Шевченка. Університет

для концентрування катіонів деяких важких металів з артезіанських та бутильованих вод.

Об'єкти та методи дослідження. Об'єктом дослідження були адсорбенти, що були одержані ковалентною іммобілізацією силіцій-органічних сполук на поверхню кремнеземів, чи за реакцією силанизації SiO_2 відповідним силаном [3] чи за методом збирання аналітичного реагенту на поверхні [4]. Для ковалентного закріплення лігандів за першим способом використовували силани загальної формули $(RO)_3Si(–CH_2–)_3Q$, де R – CH_3 чи C_2H_5 , а Q – функціональна комплексоутворююча група. Шляхом одноступінчатої силанізації кремнеземів одержано аеросили (АЕ) з ковалентно закріпленими групами діетилентриаміну (ДІЕН-АЕ) та етилендіамінтриацетатної кислоти (ЕДТА-АЕ). Для одержання інших КХМК методом збирання на поверхні використовували, як вихідну сполуку, кремнезем з ковалентно закріпленими амінопропільними группами (АП-SiO_2). З огляду на це, АП-SiO_2 синтезовано на різних типах SiO_2. Методом збирання на поверхні синтезовано силохроми (СХ) з ковалентно-закріпленими групами 2,6-піридиндикарбонової кислоти (РуСООNa-СХ), N-бензоїл-N-фенілгідроксиламіну (БФГА-СХ), та імінодіоцтвої кислоти (ІДК-СХ), аеросил із іммобілізованою амінодифосфоновою кислотою (АДФК-АЕ), силікагель (СГ) з іммобілізованим 1,10-фенантроліном (ФЕН-СГ) та фосфортіотриамідом (ФТТА-СГ).

Для визначення концентрації закріплених груп на поверхні КХМК використовували мультіелементний хімічний аналіз, потенціометричне та аргентометричне титрування суспензій кремнеземів розчинами хлоридної кислоти та нітрату аргентуму відповідно.

Сорбційні властивості КХМК досліджували у статичному режимі при співвідношенні маса сорбенту (г): об'єм розчину (мл) = 1 : 250 (0,1 г : 25 мл).

Рівноважну концентрацію іонів металів у розчині після сорбції та в елюатах визначали спектрофотометричним (меркурій – за реакцією з сульфарсазеном) [8], атомно-абсорбційним (купрум, цинк, кадмій, плюмбум) [9] чи інверсійно-вольтамперометричним (цинк, кадмій, плюмбум, купрум) методами.

Стандартні розчини металів готували за загальноприйнятими методиками [5].

Атомно-абсорбційні вимірювання здійснено за допомогою спектрометра Сатурн-3 з графітовим атомізатором і дейтерієвим коректором фону. Джерелом випромінювання слугували спектральні лампи з порожнистим катодом типу ЛСП-1. Для обдування графітової печі використовували аргон. Світлопоглинання розчинів вимірювали спектрофотометром СФ-26, pH розчинів контролювали іономіром ЭВ-74.

Ступінь R (%) і величину сорбції Г (моль/г) розраховували за формулами:

$$R = \frac{c \cdot 100}{c_o}; \quad \Gamma = \frac{(c_o - c) \cdot V}{m},$$

де c_o, c – початкова і залишкова чи рівноважна концентрації металів у розчині (моль/л), V – об'єм розчину (л), m – маса сорбенту (г).

Концентрацію іонів металів у фазі сорбенту розраховували за різницею між вихідною та залишковою чи рівноважною концентраціями іонів у водній фазі.

За цими даними побудовано ізотерми сорбції і криві залежності сорбції катіонів металів на сорбентах від кислотності розчину.

Методика експерименту. Суспензію сорбенту та розчину металу за певних концентраційних умов перемішували за кімнатної температури впродовж необхідного часу за допомогою механічного струшувача. Далі КХМК відокремлювали від рідкої фази фільтруванням. У розчині тим чи іншим методом визначали рівноважну концентрацію металу.

Результати та їх обговорення. Кількісний склад закріпленого шару на поверхні КХМК розраховано на підставі даних хімічного аналізу на нітроген, сульфур та фосфор [6], pH–метричного [7] та аргентометричного титрування суспензій сорбентів [11]. Результати визначення концентрації прищеплених груп на синтезованих КХМК наведено в таблиці. Видно, що концентрація лігандів на поверхні КХМК коливається від 0,06 (для ІДК-СХ) до 0,60 ммоль/г (ЕДТА-АЕ), що є достатньою для концентрування мікрокількостей металів з природних та техногенних вод [2].

Встановлено, що сорбційна рівновага в системі іони купруму – сорбент, для всіх вивчених КХМК, встановлюється впродовж 2–5 хв. Виключенням є ЕДТА-АЕ, на якому адсорбція міді збільшується протягом 10 хв. У системі іон металу – ІДК-СХ сорбційна рівновага встановлюється впродовж 2–15 хв. для всіх вивчених іонів. Деяка різниця в кінетичній поведінці сорбентів по відношенню до катіонів важких металів може пояснюватися різною будовою іммобілізованого шару (полімерний на ЕДТА-АЕ) та природою металів (ступенем лабільності їх комплексів).

Ізотерми сорбції катіонів важких металів на вивчених КХМК належать до ізотерм Ленгмюра L1 чи H – типу, для яких спостерігається лінійна висхідна ділянка ізотерм (область Генрі). Ефективність застосування адсорбентів для концентрування мікрокількостей елементів з розведених розчинів визначається повнотою вилучення металів з розчину, тобто тангенсом кута нахилу лінійної ділянки ізотерми в області Генрі. Проаналізуємо з цих позицій досліджені адсорбенти. Для ДІЕН-АЕ область Генрі для іонів Pb^{2+} значно ширша (0–0.4 ммоль/г) ніж для іонів Hg^{2+}(0–0.2 ммоль/г). Для Zn^{2+} вона ще вужча та становить 0–0,15 ммоль металу на 1 г адсорбенту. Жоден з зазначених металів у згаданих умовах не вилучається ДІЕН-АЕ кількісно. Найвища спорідненість адсорбенту спостерігається до Cu(II) (кут нахилу прямих, які апроксимують висхідні криві ізотерм зменшується в ряду: Cu^{2+}>Pb^{2+}>Hg^{2+}). Це означає, що ефективність вилучення зазначених металів на ДІЕН-АЕ зменшується в тому ж ряду. Ємність до іонів Hg(II) у ДІЕН-АЕ вища ніж до Cu(II), проте останній вилучається повніше. Особливості адсорбційної поведінки ДІЕН-АЕ добре пояснюються з позиції утворення іммобілізованими лігандами комплексів різного складу та стійкості. Зокрема, максимальна сорбційна ємність ДІЕН-АЕ до Pb(II) становить 0,44 ммоль/г, що дорівнює концентрації закріплених на ДІЕН-АЕ лігандів (таблиця). Це означає, що іони Pb^{2+} адсорбуються на ДІЕН-АЕ за рахунок утворення комплексів з іммобілізованими групами диетилентриаміну. У надлишку металу у розчині, на поверхні ДІЕН-АЕ утворюються комплекси складу Pb:L = 1:1. Солі ртуті вилучаються на ДІЕН-АЕ не так ефективно, як свинцю (ізотерма адсорбції більш похила), проте за умов надлишку металу у розчині утворюються комплекси того ж складу, що і з Pb^{2+}(таблиця). Максимальна адсорбційна ємність ДІЕН-АЕ по іонам міді становить 0,22 ммоль/г, що відповідає половині від концентрації закріплених лігандів. У припущенні адсорбції за рахунок комплексоутворення, це означає утворення на поверхні закріплених комплексів складу M:L = 1:2. Більш ефективне вилучення іонів Cu^{2+} на ДІЕН-АЕ у порівнянні з іншими металами добре узгоджується із більшою стабільністю комплексів Cu^{2+} з ДІЕН-АЕ у розчині. Для ЕДТА-АЕ кут нахилу висхідної ділянки

ізотерми найвищий серед усіх вивчених адсорбентів. Це означає, що названий адсорбент є найбільш ефективним при його застосуванні для вилучення мікрокількостей металів. Сорбційна ємність ЕДТА-АЕ приблизно така ж, що і ДІЕН-АЕ та становить біля 0,56 ммоль/г, проте вона мало залежить від природи металу (таблиця). Це можна пояснити тим, що всі вивчені метали утворюють на поверхні ЕДТА-АЕ комплекси одного складу. Це узгоджується із властивостями іммобілізованого ліганду у розчині. На РуСООNa-СХ інтенсивність вилучення вивчених металів, при їх низькому вмісті у розчині, приблизно однакова (значеннями тангенсу кута нахилу висхідної ділянки ізотерми в області Генрі різняться несуттєво. Проте, ємність РуСООNa-СХ значно нижче, ніж інших вищезгаданих адсорбентів і становить 0,2 ммоль/г (для Cd^{2+}та Pb^{2+}). Менша сорбційна ємність РуСООNa-СХ у порівнянні з іншими визначається низькою концентрацією закріплених груп, що у свою чергу визначається малою площею поверхні носія, вибраного для іммобілізації. Як і РуСООNa-СХ, ІДК-СХ синтезовано на основі матриці силохрому, тому сорбційна ємність останнього схожа з ємністю РуСООNa-СХ і становить 0,1 ммоль/г. Схожою є і адсорбційна поведінка цих КХМК: СОЕ для ІДК-СХ за вивченими металами відрізняються не суттєво, що вказує на утворення закріплених комплексів однакового складу. Вилучення іонів Fe(III) відбувається повніше ніж іонів Cu(II), на що вказує більший кут апроксимаційної кривої, дотичної до висхідної ізотерми сорбції. Фосфоровмісним аналогом ЕДТА-АЕ та ІДК-СХ є АДФК-АЕ. Цей адсорбент має вдвічі меншу СОЕ ніж ЕДТА-АЕ (таблиця). Значення СОЕ для АДФК-АЕ наближається до концентрації закріплених груп (0,20 ммоль/г), що свідчить про хімічний характер адсорбції металів за рахунок їх взаємодії із закріпленими лігандами. В умовах, коли СОЕ не досягається, найкраще вилучаються іони Hg(II) (висхідна частина ізотерми Hg(II) має найбільший кут нахилу). Іони Pb(II) та Cu(II) вилучаються майже однаково, проте сорбційна ємність АДФК-АЕ за цими металами різниться майже вдвічі (таблиця). Це може вказувати на утворення на АДФК-АЕ закріплених комплексів різного складу: ML (для іонів ртуті та плюмбуму) і ML_2 (для іонів міді). Адсорбційна ємність БФГА-СХ повністю відповідає очікувано низькій для адсорбентів ємності на основі силохрому (аналогічно до ІДК-СХ та РуСООNa-СХ). Незважаючи на низьку сорбційну ємність, названий адсорбент кількісно вилучає метали за умов далеких від СОЕ. По ефективності вилучення вивчених металів БФГА-СХ не поступається ЕДТА-АЕ, що відповідає високій міцності комплексів Cu(II) та Fe(III) з похідними гідроксамових кислот у розчині. СОЕ для обох вивчених металів майже однакова (0,1 ммоль/г) та дорівнює концентрації закріплених груп (таблиця). Це вказує на утворення іммобілізованих комплексів складу ML. Адсорбційна ємність ФЕН-СГ менша, ніж це можна очікувати для КХМК на основі силікагелів. Це пояснюється низькою концентрацією цільових фенантролінових груп, що в свою чергу зв'язано із багатостадійністю отримання цього КХМК. Значення СОЕ на ФЕН-СГ для всіх вивчених металів принаймні у два рази нижча за концентрацію закріплених груп (таблиця). Це свідчить про утворення на поверхні ФЕН-СГ комплексів складу ML_2, які утворюються навіть у надлишку металу в розчині. Сорбційна ємність ФТТА-СГ майже максимальна з усіх вивчених КХМК та становить біля 0,5 ммоль/г по Hg(II). Це добре узгоджується із високою концентрацією закріплених групп на цьому КХМК (таблиця), що, в свою чергу, пов'язане із великою питомою площею поверхні носія, що використовувався для синтезу ФТТА-СГ та значними виходами синтезу відповідного закріпленого ліганду. На ФТТА-СГ інтенсивність вилучення важких металів з розчину дуже висока та спадає в ряду: Hg(II)>Pb(II)>>Cu(II)>>Fe(II). В умовах, коли См<<СОЕ перші два метали вилучаються з розчину кількісно. Відповідність між СОЕ та концентрацією іммобілізованого ліганду та кореляція ряду спорідненості адсорбенту із рядом стабільності аналогічних до закріплених сірковмісних лігандів у розчині свідчить про хімічний характер адсорбції металів через їх взаємодію із закріпленими лігандами. У Таблиці зведено дані про мольне співвідношення концентрації закріпленого ліганду до максимальної сорбційної ємності за металом, що дозволяє визначити склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов надлишку металу у розчині. Як видно з таблиці, склад комплексів залежить як від природи закріпленого ліганду (КХМК) так і від природи металу. У ряді випадків, навіть у надлишку металу в розчині, на поверхні утворюються іммобілізовані комплекси складу ML_2. Це вказує на особливість процесів комплексоутворення на поверхні, та на неступінчасте утворення складних комплексів, можливо через кластерний характер розподілу груп та недостатню стабільність комплексів еквімолярного складу, недостатню у більшості випадків для утриманя металлу в фазі адсорбенту.

Для всіх вивчених КХМК, при надлишку металу у розчині, адсорбція іонів металів досягає сталої величини. Це свідчить про мономолекулярний характер адсорбції металів і відсутність неспецифічної адсорбції гідролізованих форм металів (наприклад $M_x(OH)_4^{z+}$) за рахунок електростатичної взаємодії, наприклад, з депротонованими силанольними групами. Визначені з ізотерм значення максимальної сорбції металів (Γ_{max}, ммоль/г) наведено в таблиці.

При аналітичному застосуванні адсорбентів завжди виникає питання про можливість їх багаторазового використання та про оберненість сорбційно-десорбційних процесів. Вважається, що КХМК адсорбують іони металів за рахунок процесів комплексоутворення з іммобілізованими лігандами, які є оберненими. Виключенням є випадки поєднання редокс-реакцій аналізу з іммобілізованою сполукою та наступне її зв'язування. Інколи, для зсуву адсорбційної рівноваги у бік десорбції, використовують концентровані кислоти чи луги, що також може призводити до руйнування КХМК. У цьому дослідженні ми поставили за мету дослідити можливість багаторазового використання нового КХМК – РуСООNa-СХ у сорбційно-десорбційних циклах його взаємодії з іонами металів. Зазначений адсорбент містить гідролітично-вразливий амідний зв'язок, що може руйнуватися у водних розчинах кислот. Стабільність адсорбенту визначали як функцію його ємності від кількості проведених адсорбційно-десорбційних циклів, що проводили з одним зразком вказаного КХМК у динамічному режимі. Динамічну адсорбційну ємність визначали для іонів Pb^{2+} (при pH = 4.5) та Cd^{2+}(при pH = 5.0). Результати вивчення свідчать про те, що в умовах досліду повна динамічна адсорбційна ємність патрону до іонів Cd^{2+} не змінюється навіть після 10 сорбційно-десорбційних циклів. Вибрані умови (pH = 1.0 для Pb^{2+} та pH = 3.0 для Cd^{2+}) забезпечують також кількісну десорбцію адсорбованих іонів у концентрат: після регенерації адсорбційний патрон повністю відновлює свої властивості. На РуСООNa-СХ умови десорбції іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} дещо

різняться. У випадку використання РуСООNa-СХ для концентрування іонів Pb^{2+} досліджуваний сорбент не погіршує свої сорбційні властивості лише до чотирьох циклів "сорбція-десорбція". Для десятого циклу СОЕ патрона становить вже 50 % від початкової ємності.

Таблиця

Концентрація прищеплених груп (c_{Lig}), максимальна ємність КХМК за катіоном металу (Γ_{max}) та співвідношення максимальної ємності КХМК за катіоном металу до концентрації ліганду на поверхні сорбенту (Γ_{max}:c_{Lig})

ХМК, c_{Lig}, ммоль/г	Максимальна ємність КХМК за катіоном металу Γ_{max}, ммоль/г ; Константи сорбції катіонів металів, $k \cdot 10^{-4}$, л/моль; Γ_{max}:c_{Lig}					
	Zn(II)	Hg(II)	Fe(III)	Cu(II)	Cd(II)	Pb(II)
ДІЕН-АЕ, 0.44	0,24; ~1:2	0,44; 1:1	–	0,22; ~1:2	–	0,44; 1:1
ЕДТА-АЕ, 0.60	–	0,55; ~1:1	–	0,52; ~1:1	0,50; ~1:1	–
РуСООNa-СХ, 0.18	–	0,09; ~1:2	–	–	0,19; ~1:1	0,18; ~1:1
ІДК-СХ, 0.09	–	–	0,1; ~1:1	0,09; ~1:1	-	–
АДФК-АЕ, 0.20	–	0,22; ~1:1	–	0,12; ~1:2	–	0,20; ~1:1
БФГА-СХ, 0.12	–	–	0,13; ~1:1	0,10; ~1:1		–
ФЕН-СГ, 0.41	-	0,21; ~1:2	-	0,22; ~1:2	0,18; ~1:2	–
ФТТА-СГ, 0.45	0,52; 1,0	0,26; 1:2	–	–	–	0,30; ~1:2

За припущення хемосорбції іонів, селективність КХМК повинна залежати від природи закріплених лігандів. Відповідно до цього, умови адсорбції металів будуть визначатися процесами комплексоутворення, схожими на такі для розчинів. Для іммобілізованих слабких кислот і основ кислотність середовища буде суттєво впливати на адсорбційні властивості відповідних КХМК як через зміну стану іону металу так і через зсув рівноваги, що спрощено представлений схемою: $xLH + M^{n+} \leftrightarrow L_xM^{n-x} + xH^+$. Відповідно до наведеної схеми, умови (pH) вилучення металу будуть залежити від міцності комплексів, що утворює іммобілізований ліганд. Тобто характер змін адсорбційних властивостей КХМК в залежності від кислотності буде визначатися стабільністю закріплених комплексів. Для усіх вивчених КХМК спостерігається деякі загальні риси. Перш за все – це послаблення вилучення металів адсорбентом із підвищенням кислотності суспензії. Така закономірність є загальною для більшості КХМК та випливає з умов рівноваги в адсорбційному шарі. Іншою загальною особливістю є те, що за певних умов спостерігається кількісне вилучення кожного з досліджених металів, а при інших умовах досягається їх повна десорбція. Наприклад, на ДІЕН-АЕ іони Hg^{2+} кількісно вилучаються з розчину при pH = 4.0, в той час, як при pH = 2.0 вони повністю десорбуються з фази КХМК у розчин. Іони Cu^{2+} кількісно десорбуються з ДІЕН-АЕ лише 0.02 моль/л кислотою, тоді як інші іони металів – менш кислими розчинами. Якщо кислотність розчину зменшити до 4.0, на ДІЕН-АЕ кількісно вилучатимуться іони Cu, Fe^{3+}, Hg та Cd. Адсорбційна поведінка ДІЕН-АЕ добре корелює із міцністю відповідних комплексів ДІЕН.

З експериментальних даних були знайдені значення pH розчину, при якому адсорбується половина іонів досліджуваного металу ($pH_{1/2}$). Ця величина є наглядною та зручною формою відображення селективних властивостей сорбентів стосовно різних іонів. За даними $pH_{1/2}$ для досліджених сорбентів побудовано такі ряди селективності:

ДІЕН-АЕ: Cu (0.8)<Pb (2,0)<Hg (3,2)<Fe(III) (2,5)<Cd (3,8);

ЕДТА-АЕ:Hg(II) (п.с.)<Fe(III) (1,0)< Cu (1,2)<Ni (1,5)< <Cd (2,7)<Zn (2.9);

РуСООNa-СХ: Cu (1,1)<Hg (1,5)< Pb (1,7) <Cd (2,3)< <Fe(III) (2,6)<Fe(II) (3,8) <Ni(II) (4,2);

ІДК-СХ: Fe(III) (1,5)<Cu (1,8)< Ni(II) (3,5) <Cd(II) (4,0)< <Fe(II) (5,5);

АДФК-АЕ: Cu (2,5)<Fe(III) (2,5)<Pb (3,0)<Cd (4,0)<Zn (4,5)< <Fe(II) (5,5);

ФЕН-СГ: Hg (0.5)<Ni (1,2)<Cu(1.8)<Fe(II) (2,5)<Cd (3,0)< <Fe(III) (3,3)<Pb(4.7).

За числовими значеннями $pH_{1/2}$ для РуСООNa-СХ досліджені катіони металів розділяються на дві групи, які відрізняються досить значною різницею $pH_{1/2}$, що становить майже дві одиниці. До першої групи належать катіони Cu, Hg, Zn, Pb та Fe(III), які сорбуються із кислих розчинів ($pH_{1/2}$ знаходиться в інтервалі від 1,5 до 2,8). До другої групи належать катіони Fe(II), Cd та Ni, які сорбуються зі слабкокислого середовища. Це вказує на можливість групового концентрування на поверхні РуСООNa-СХ іонів Cu, Hg, Zn, Pb та Fe(III) при значеннях pH від 1,0 до 3,0. У цих межах pH, практично не сорбуються іони Fe(II), Cd та Ni. При дослідженні сорбційних властивостей ФЕН-СГ встановлено, що навіть при pH=1,0 відбувається практично повна сорбція іонів Hg, Ni та Cu. Для решти досліджених катіонів значення $pH_{1/2}$ знаходяться в межах від 1,0 до 4,0. Отже, ФЕН-СГ можна використовувати лише для групового вилучення з розчинів катіонів важких металів, а селективне розділення їх є проблематичним. Аналогічний аналіз даним може бути проведено для інших КХМК.

Висновки. Отже, результати визначення $pH_{1/2}$ для катіонів важких металів на різних КХМК дозволяють провести теоретичне передбачення можливості використання цих КХМК для потреб аналітичної хімії: селективне концентрування певних іонів з складних природних об'єктів (стічні води, мінеральні води, біологічні рідини); вилучення із сумішей катіонів необхідних компонентів. Підкреслимо, що досить ефективно можна розділити лише ті катіони, для яких різниця $pH_{1/2}$ становить 2 і більше одиниць.

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Под ред. Г. Парфита и К. Рочестера. – М.: Мир, 1986. – 488 с. 2. *Беспамятнов Г.К., Кротов Ю.А.* Предельно-допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Справочник. – Л., 1985. – 540 с. 3. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков.: Фолио, 1997. – 240 с. 4. *Зайцев В. Н., Кобылинская Н.Г.* // Известия Академии наук, серия химическая. – 2005. – №8. – С. 1881–1884. 5. *Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – М.: Наука, 1964. – С. 262–279. 6. *Мазор Л.* Методы органического анализа. – М.: Мир,1986. – С. 198-199. 7. *Савин С.Б., Демкова В.П., Швова О.П.* Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. – 2000. – Т. 69. – С. 203–218. 8. *Упор Э., Мохаи М., Новак Д.* Фотометрические методы определения следов неорганических соединений. – М.: Мир, 1985. – 420 с. 9. *Хавезов И., Цалев Д.* Атомно-абсорбционный анализ / Под ред. С.З. Яковлевой. – Л., 1983. – 320 с. 10. Химия окружающей среды / Под ред. Дж. О.М. Бокриса. – М., 1982. 11. Химия привитых поверхностных соединений /под ред. д.х.н. Г.В. Лисичкина. – М.: Изд-во Физматлит, 2003. – 380 с.

Надійшла до редколегії 24.05.08

Київський національний університет імені Тараса Шевченко University