

## Список використаних джерел

- Gubina K., Shatrava I., Ovchynnikov V., Amir Khanov V. Acta Crystallogr. E, 2011, 67 (7), o1607.
- Chen C.H., Shi J. Coord. Chem. Rev., 1998, 171, 161–174.
- Glushkov R.G., Marchenko N.B., Padeiskaya A.N., Shipilova L.D. Pharm. Chem. J., 1990, 24, 460–465.
- Mezentseva M.V., Kadushkin A.V., Alekseeva L.M., Sokolova A.S., Granik V.G. Pharm. Chem. J., 1991, 25, 858–864.
- Ershov L.V., Granik V.G. Chem. Heterocycl. Compd., 1985, 21 (7), 771–774.
- Beckmann U., Eichberger E., Lindner M., Bongartz M., Kunz P.C. Eur. J. Org. Chem., 2008, 24, 4139–4147.
- Litsis O. O., Ovchynnikov V. A., Shishkina S.V., Sliva T. Yu., Amir Khanov V. M. Trans. Met. Chem., 2013, 38, 473–479.
- Захаров И. А., Тимофеева В. Н. Люминесцентные методы анализа. Л.: ЛТИ, 1978, 95 с.
- Zaharov I. A., Timofeeva V. N. Luminescent methods of analysis. Leningrad: LTI, 1978, 95 p.
- Jian F., Zhu S., Jin S., Zhou Z., Lu Y. Inorg. Chem. Commun., 2013, 38, 155–158.

Надійшла до редколегії 30.06.15

Н. Ковальська, студ., Н. Каряка, асп., natalia\_kariaka@i.ua,  
 Е. Лицис, канд. хим. наук, Е. Кулешова, асп., О. Хиля, канд. хим. наук,  
 Т. Слива, канд. хим. наук, В. Амирханов, д-р хим. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА КООРДИНАЦИОННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ С ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИМИ ЕНАМИНОНИТРИЛАМИ

На базе новых лигандов енаминотрильного типа  $HL^{A-E}$  были синтезированы координационные соединения (КС) состава  $M(L^{A-E})_2$ , где  $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Состав и строение КС установлены на с использованием методов элементного анализа, ИК спектроскопии и ПМР. Для лигандов и координационных соединений на их основе изучены спектры поглощения в УФ-области, а также спектры флуоресценции и возбуждения флуоресценции в растворах при комнатной температуре.

Ключевые слова: гетероциклические лиганды; енаминотрилы; комплексы 3d-металлов; флуоресценция.

N. Kovalska, student, N. Kariaka, PhD Student, natalia\_kariaka@i.ua,  
 O. Litsis, PhD, O. Kuleshova, PhD Student, O. Khilya, PhD,  
 T. Slyva, PhD, V. Amir Khanov, Dr. Sci.  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### SPECTRAL PROPERTIES OF TRANSITION METAL COORDINATION COMPOUNDS WITH HETEROCYCLIC ENAMINONITRILES

A series of 19 new enaminonitrile ligands ( $HL^{A-E}$ ) based coordination compounds of general formulas  $M(L^{A-E})_2$  ( $M = Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$  and  $Ni^{2+}$ ) were synthesized. The composition and structure of the complexes were determined based on CHN analysis, IR and  $^1H$  NMR spectroscopy data. Absorption spectra in the UV region as well as fluorescence and excitation spectra were studied for the ligands and their coordination compounds at the room temperature. The obtained  $^1H$  NMR spectra confirmed that the enaminonitrile ligands are coordinated to the metal ions in the deprotonated form. Compared to the ligands the absence of NH proton signal and strong field shifts of the other signals were observed in  $^1H$  NMR spectra of Zn (II) complexes. The comparison of the FT-IR spectra of the heterocyclic ligands  $HL^{A-E}$  and all the complexes  $M(L^{A-E})_2$  confirm the fact of ligands coordination in bidentate-chelate manner through the two nitrogen atoms: the first nitrogen of pyrrole ring and the second one from heteroaromatic substituent. The patterns of absorption bands displacement in the electronic spectra of coordinated enaminonitriles in the range of 200–500 nm has been analyzed. The most significant shift undergoes absorption band at 300–350 nm: ~ 10 nm red shift was observed for complexes  $M(L^A)_2$  and ~ 20 nm red shift for  $M(L^B)_2$ , while for complexes  $M(L^D)_2$  a small blue shift ~ 5 nm was observed. The characteristics of the ligands and zinc (II) coordination compounds fluorescence have been investigated. It was shown that the all zinc (II) complexes were bright blue phosphors. However it should be noted that fluorescence intensity of compound  $Zn(L^E)_2$  was an order higher compared to the other studied zinc complexes.

Key words: heterocyclic ligands; enaminonitriles; 3d-metal complexes; fluorescence.

УДК 543.544-414.7:546.302

А. Трохимчук, д-р. хим. наук,  
 О. Андріанова, канд. хим. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
 О. Сірик, асп., olena-siryk@yandex.ua  
 Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

### ВИЛУЧЕННЯ МІКРОКІЛЬКОСТЕЙ МЕТАЛІВ З РОЗЧИНІВ ПРИ ВИКОРИСТАННІ СОРБЕНТУ ПОСЛІДОВНО МОДИФІКОВАНОГО ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ ТА ТРИЛОНОМ Б

Одержано сорбент з супрамолекулярною структурою на основі силікагелю, послідовно модифікованого полігексаметиленгуанідином та динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти. Досліджена сорбційна здатність отриманого сорбенту по відношенню до іонів міді(II), нікелю(II), цинку(II), кобальту(II), кадмію(II) та свинцю(II) в статичному та динамічному режимах. Проведені дослідження покладені в розробку сорбційно-атомно-емісійного визначення металів в питних та природних водах.

Ключові слова: сорбція, силікагель, трилон Б, перехідні метали.

Широке використання сорбційних методів розділення та концентрування елементів потребує пошуку та розробки нових сорбентів. Вибірковість та ефективність сорбентів визначається, перш за все, присутністю в полімерній матриці чи поверхневому шарі сорбенту функціонально-аналітичних груп, які у відповідності з природою донорних атомів, що містяться в них та їх стехіометричними можливостями, утворюють комплекси з іонами металів, які відрізняються за стійкістю [1–3].

Значні можливості відкриваються з використанням сорбентів, в яких закріплення органічного комплексоутворюючого реагента на поверхні проходить через проміжний шар полімерних молекул, в якості якого часто використовують поліаміни. Нами показано [4], що

для цих цілей доцільно використовувати водорозчинний полімер полігексаметиленгуанідин хлорид (ПГМГ). Фіксація ПГМГ на поверхні силікагелю (СГ) проходить, в основному, за рахунок багатоцентрового зв'язування гуанідинових груп з силанольними групами поверхні. Гуанідинові групи полімеру закріплені на поверхні можуть виступати в якості "активних" груп для подальшої взаємодії з органічними реагентами, до складу яких входять кислотні групи ( $-SO_3H$ ,  $-COOH$ , тощо). При сорбції іонів металів на таких сорбентах, з точки зору координаційної хімії, утворюються супрамолекулярні поверхневі комплекси, а самі сорбенти, ми вважаємо доцільним, називати "супрамолекулярними". Слід відмітити принципові відмінності супрамолекулярних сорбентів

© Трохимчук А., Андріанова О., Сірик О., 2015

від ХМК. Кінцеві функціональні групи супрамолекулярних поверхневих ансамблів жорстко не закріплені на поверхні та залишається можливість їх рухливості, в тому числі, за механізмом латеральної дифузії. Проміжний шар між поверхнею неорганічних оксидів та реагентами з полімерних молекул, через які відбувається закріплення органічного реагенту на поверхні, перешкоджає його жорсткій взаємодії з поверхнею неорганічної матриці, що дозволяє зберегти координаційну здатність реагентів та їх хромофорні властивості.

З використанням супрамолекулярних сорбентів можлива розробка широкого кола нових експресних, високо-селективних та чутливих методик сорбційно-спектроскопічного (сорбційно-фотометричного, сорбційно-люмінесцентного, сорбційно-атомно-абсорбційного, сорбційно-атомно-емісійного, сорбційно-рентгенофлуоресцентного), а також тест-методів визначення широкого кола кольорових та благородних металів.

В зв'язку з цим представляє інтерес вивчення взаємодії силікагелю з фіксованим на поверхні полігексаметиленгуанідин хлоридом з динатрієвою сіллю етилендіамінтетраоцтової кислоти (ЕДТА чи Трилон Б), який є загальним неспецифічним груповим реагентом, що утворює стійкі координаційні сполуки більш ніж з 20 іонами металів [5].

В роботах [5-9] описані комплексоутворюючі властивості та хімічна взаємодія N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub>-груп, ковалентно зв'язаних з поверхнею силікагелю. Відомі сорбенти на основі полімерної матриці, в склад якої входять імінодіацетатні групи [5-7]. До недоліків даних сорбентів слід віднести складність та трудомісткість їх синтезу, невисоку оборотність сорбції-десорбції та низькі кінетичні характеристики. При синтезі хімічно-модифікованих силікагелів з функціональними групами -N(CH<sub>2</sub>COOH)<sub>2</sub> використовують дорогі модифікатори та органічні розчинники, що обмежує їх практичне використання [8, 9].

Метою даної роботи є вивчення умов одержання супрамолекулярного сорбенту на основі силікагелю, імпрегнованого полігексаметиленгуанідином з функціональними групами ЕДТА (СГ-ПГМГХ-ЕДТА) та його сорбційної активності по відношенню до іонів важких та кольорових металів.

**Експериментальна частина.** Фіксацію полігексаметиленгуанідин хлориду на поверхні дисперсних носіїв проводили в статичних умовах сорбції. Синтез силікагелю з імпрегнованим на його поверхні полігексаметиленгуанідин хлоридом здійснювали наступним чином. В круглодонну колбу об'ємом 2 л вносили 10 г ПГМГХ (товарний продукт "полісепт", Мм~10000), додавали 250 см<sup>3</sup> дистильованої води та перемішували за допомогою механічної мішалки при кімнатній температурі протягом 60 хв до повного розчинення ПГМГХ. Після цього до отриманого розчину додавали 100 г силікагелю та перемішували протягом 2 год. Одержаний сорбент переносили в апарат Сокслета та відмивали від надлишку ПГМГХ дистильованою водою протягом 12 годин. Далі сушили під вакуумом при температурі 80°C за допомогою водоструминного насоса для видалення надлишку вологи. Поверхнева концентрація ПГМГ-груп в перерахунку на молекулярну масу полімерної ланки складала 0,5 ммоль/г. В результаті вищеописаного синтезу на поверхні SiO<sub>2</sub> здійснюється міцне закріплення полігексаметиленгуанідин хлориду: ПГМГ не змивається з поверхні силікагелю розбавленими розчинами кислот. Частково десорбція відбувається лише при використанні концентрованих HCl та HNO<sub>3</sub>.

При дослідженні умов одержання СГ-ПГМГ-ЕДТА в контактні колби об'ємом 25-50 см<sup>3</sup> вносили 0,50 г ПГМГ-СГ, додавали 25 см<sup>3</sup> 0,02 М розчину ЕДТА з різним рів-

нем кислотності від рН 1 до 7. Час контакту фаз варіювали від 5 до 60 хвилин. Далі розчин декантували та визначали рівноважну концентрацію ЕДТА. Час встановлення сорбційної рівноваги при вилученні етилендіамінтетраоцтової кислоти складає 15 хвилин.

**Результати та їх обговорення.** Встановлено, що сорбція ЕДТА суттєво залежить від рівня кислотності і максимальне вилучення ЕДТА з розчину спостерігається в області рН 2,7-3. При наступному збільшенні кислотності відбувається різке зменшення сорбції ЕДТА та візуально спостерігається випадіння осаду, що пов'язано зі зменшенням розчинності етилендіамінтетраацетату натрію та утворенням в розчині при рН 1,6-1,8 його незарядженої форми – етилендіамінтетраоцтової кислоти [5].

Ізотерми сорбції етилендіамінтетраацетату натрію, наведені на рис.1, можна віднести до L-типу [13]. Максимальна сорбційна ємність за ЕДТА, розрахована з ізотерм сорбції при рН 3 та рН 5, складає 0,052 та 0,016 ммоль/г, відповідно.

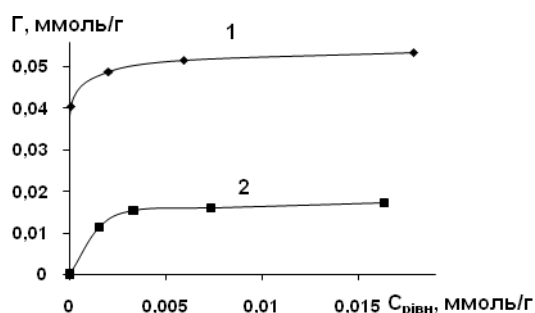


Рис. 1. Ізотерми сорбції етилендіамінтетраацетату натрію на поверхні СГ-ПГМГ (V=25 см<sup>3</sup>, m=0,5 г, τ=30 хв: 1 – рН=3; 2 – рН=5)

На основі проведених досліджень запропонована наступна методика синтезу СГ-ПГМГ-ЕДТА. В круглодонну колбу об'ємом 2 л до попередньо синтезованого СГ-ПГМГ масою 40 г додавали 200 см<sup>3</sup> 0,01 М ЕДТА, створювали рН 2,7-3 та контактували протягом 30-40 хв. Одержаний сорбент переносили на фільтр воронки Бюхнера, промивали великою кількістю дистильованої води під тиском водоструминного насоса до повного видалення надлишку ЕДТА та сушили при температурі 80°C.

Кількісна десорбція ЕДТА з поверхні СГ-ПГМГ-ЕДТА відбувається в середовищі 0,1 М розчинів HCl або HNO<sub>3</sub>. Це дозволяє легко десорбувати з поверхні СГ-ПГМГ-ЕДТА комплекси металів та проводити їх наступне визначення в елюаті.

Концентрацію рівноважного розчину ЕДТА визначали оберненим титруванням сульфату магнію розчином етилендіамінтетраацетату натрію з відомою концентрацією з індикатором еріохром чорним Т [12], або проводили десорбцію ЕДТА з поверхні сорбенту 0,1 М хлоридною кислотою, а далі визначали кількість органічного вуглецю в десорбаті з використанням аналізатору загального органічного вуглецю фірми Shimadzu. Незалежно від способу визначення концентрації функціональних груп співпадали в обох випадках і складали 0,04-0,045 ммоль/г.

Нами були досліджені в статичному та динамічному режимах сорбційні характеристики СГ-ПГМГ-ЕДТА по відношенню до іонів міді(II), нікелю(II), цинку(II), кобальту(II), кадмію(II) та свинцю(II). Сорбцію заліза(III) не вивчали, тому що утворення комплексів заліза з ЕДТА в розчинах відбувається в інтервалі значень рН 0,5-0,9 [5], при якому етилендіамінтетраацетат десорбується з поверхні СГ-ПГМГ-ЕДТА.

Оптимальними умовами вилучення досліджуваних металів з розчинів є рН 3-6 (рис. 2). При цьому ступінь сорбції міді(II), нікелю(II), свинцю(II) і цинку(II) складає більше 99 %, а кобальту(II) і кадмію(II) – 95 %. Діапазон рН максимального вилучення іонів металів співпадає з діапазоном рН утворення їх комплексів з ЕДТА у водних розчинах [5]. Зниження ступеню вилучення іонів металів узгоджується з порядком зниження констант стійкості комплексів цих металів у розчині і при рН<2 пов'язано також з руйнуванням супрамолекулярних фрагментів внаслідок десорбції етилендіамінтетраацетату з поверхні сорбенту. Величини рН 50 %-ної сорбції катіонів металів складають 1,8; 1,9; 2,0; 2,2; 2,4 та 2,5 для Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) і Co(II). При значеннях рН>7 спостерігається зменшення ступеню вилучення катіонів металів, що обумовлено утворенням в розчині різноманітних форм гідроксокомплексів металів та відсутністю їх взаємодії з комплексоутворюючими групами сорбенту.

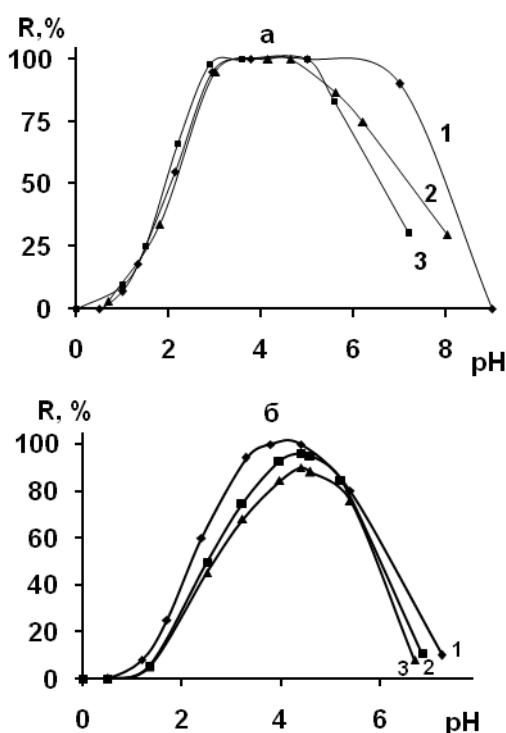


Рис. 2. Залежність сорбції на СГ-ПГМГ-ЕДТА від рН ( $V=25 \text{ см}^3$ ,  $m=0,5 \text{ г}$ ,  $C_m=1 \cdot 10^{-5} \text{ М}$ ,  $t=30 \text{ хв}$ ): а) 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Pb(II); б) 1 – Zn(II), 2 – Cd(II), 3 – Co(II)

Дослідження кінетики сорбції металів на СГ-ПГМГ-ЕДТА показало, що сорбційна рівновага встановлюється досить швидко та не перевищує 5 хв при кімнатній температурі для всіх досліджуваних катіонів.

В оптимальних умовах сорбції були вивчені залежності сорбції металів від їх концентрації в розчині. На рис. 3 наведені ізотерми сорбції Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) і Co(II). Ізотерми сорбції можуть бути віднесені до L-типу, що свідчить про наявність специфічної взаємодії іонів металів з поверхнею сорбенту та високої сорбційної здатності СГ-ПГМГ-ЕДТА по відношенню до низьких концентрацій досліджуваних металів. Максимальна ємність складає 0,04 ммоль/г сорбенту. Співвідношення концентрації ЕДТА, закріпленої на поверхні СГ-ПГМГ, до концентрації досліджуваних металів дозволяє зробити висновок про утворення на поверхні комплексів складу М:ЕДТА=1:1. Дане співвідношення ідентичне складу комплексів металів з етилендіамінтетраацетатом натрію, що утворюються у водних розчинах [10]. Коефіцієнти розподілу Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II)

для СГ-ПГМГ-ЕДТА, розраховані з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції, досягають значення  $2 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ . Це свідчить про можливість проведення ефективного сорбційного концентрування досліджуваних металів із великих об'ємів розчинів, що містять їх низькі концентрації. Для Cd(II) та Co(II) коефіцієнти розподілу на порядок нижчі й становлять  $1 \cdot 10^4 \text{ дм}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ .

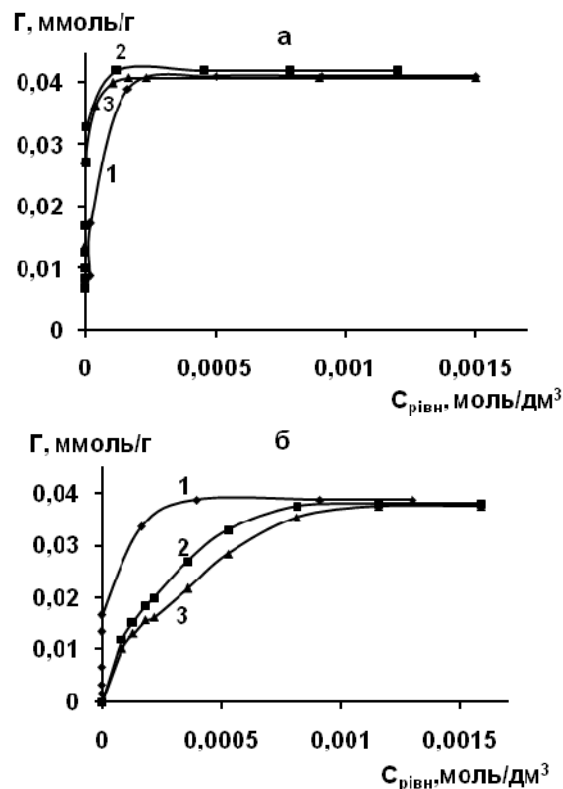


Рис. 3. Ізотерми сорбції катіонів металів на поверхні СГ-ПГМГ-ЕДТА ( $V=25 \text{ см}^3$ ,  $m=0,5 \text{ г}$ ,  $t=10 \text{ хв}$ , рН 4,  $C_{\text{ЕДТА}}=0,045 \text{ ммоль/г}$ ): а) 1 – Cu(II), 2 – Ni(II), 3 – Pb(II); б) 1 – Zn(II), 2 – Cd(II), 3 – Co(II)

Відомо, що ЕДТА утворює стійкі комплекси з катіонами кальцію та магнію, які містяться в природних водах в концентраціях, які на декілька порядків перевищують концентрації досліджуваних металів. Комплексономети цих металів утворюються у водних розчинах в широкому діапазоні рН від 4 до 12 [5].

В зв'язку з цим була досліджена сорбція перехідних металів в присутності різних концентрацій кальцію і магнію в статичних та динамічних умовах при різних значеннях рН, об'єму водневої фази, часу контакту фаз та швидкості пропускання розчину. Встановлено, що статичний метод концентрування мікроелементів мало-ефективний при наявності у водних розчинах навіть незначних концентрацій лужноземельних металів. В динамічних умовах сорбції при значеннях рН 3-4 та швидкості пропускання розчинів  $0,5 \text{ см}^3/\text{хв}$ . вилученню міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) не заважають катіони кальцію та магнію, якщо їх сумарні концентрації не перевищують  $0,25 \text{ г/дм}^3$ . При великому вмісті лужноземельних металів у розчині їх вплив можна нівелювати збільшенням наважки сорбенту. Залежно від вмісту перехідних металів об'єм, що пропускають, можна змінювати в широких межах від 25 до  $250 \text{ см}^3$ , сорбція при цьому залишається кількісною.

Як вказано [5], всі катіони 3d-елементів в двовалентному стані утворюють з ЕДТА при рН<3 протоновані комплексономети, стійкості яких, порівняно з непротонованими формами, зменшуються несуттєво. Таким чином, руйнування хелатної структури комплексу при де-

сорбції металів розчинами кислот не відбувається і при десорбції в розчин переходять комплексоанти Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II).

Як було зазначено раніше, полігексаметиленгуанідин на поверхні силікагелю закріплений міцно та його десорбція навіть розчинами концентрованих кислот здійснюється лише на 5-10%. Це робить можливим відновлення супрамолекулярного шару сорбенту після десорбції катіонів перехідних металів шляхом повторного імпрегнування ЕДТА на поверхню СГ-ПГМГ.

Проведені дослідження покладені в розробку сорбційно-атомно-емісійного визначення кольорових та важких металів в питних та природних водах.

При визначенні міді(II), нікелю(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) методом "введено-знайдено" створювали модельні розчини. Для цього до 25 см<sup>3</sup> води з рН 3,5 (створювали 0,1 М розчином HNO<sub>3</sub>) вводили різні концентрації перехідних металів, 64 і 48 мкг/см<sup>3</sup> Ca(II) та Mg(II), відповідно (середній вміст в питних водах). Розчин пропускали через колонку з 1 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см<sup>3</sup>/хв, десорбували 10 см<sup>3</sup> 1 М HNO<sub>3</sub> та визначали вміст металів в елюаті атомно-абсорбційним методом (табл. 1).

Таблиця 1

Результати визначення перехідних металів в модельних розчинах сорбційно-атомно-абсорбційним методом (n = 4, P = 0,95)

Cu(II)		Cd(II)		Co(II)		Ni(II)		Pb(II)	
Введено, мкг	Знайдено, мкг x ± Δx (S <sub>r</sub> )	Введено, мкг	Знайдено, мкг x ± Δx (S <sub>r</sub> )	Введено, мкг	Знайдено, мкг x ± Δx (S <sub>r</sub> )	Введено, мкг	Знайдено, мкг x ± Δx (S <sub>r</sub> )	Введено, мкг	Знайдено, мкг x ± Δx (S <sub>r</sub> )
12,20	12,33±0,61	0,12	0,12 ± 0,01	3,5	3,5 ± 0,1	3,8	3,8 ± 0,1	3,41	3,64 ± 0,07
24,39	24,98±1,24	0,23	0,23 ± 0,01	7,5	6,8 ± 0,4	7,5	7,4 ± 0,2	6,81	6,15 ± 0,21
36,59	36,61±1,83	0,33	0,33 ± 0,01	10,6	10,1 ± 0,4	11,3	11,2 ± 0,3	10,22	9,59 ± 0,21
48,78	48,58±1,93	0,47	0,45 ± 0,01	14,2	14,2 ± 0,2	14,8	14,8 ± 0,7	13,63	13,46±0,54

При визначенні перехідних металів в криничній та водопровідній воді 100 см<sup>3</sup> води з рН 3,5 пропускали через колонку з 2 г сорбенту з середньою швидкістю 0,5 см<sup>3</sup>/хв, десорбували 10 см<sup>3</sup> 1М HNO<sub>3</sub> та визначали вміст металів в елюаті атомно-емісійним методом. Результати визначення міді(II), нікелю(II), цинку(II), свинцю(II), кадмію(II) та кобальту(II) в модельних розчинах свідчать про добру відтворюваність методики.

Досліджували можливість багатостадійної сорбцій-десорбції перехідних металів СГ-ПГМГ-ЕДТА. Для цього через колонку, заповнену 2,0 г сорбентом, пропускали модельний розчин досліджуваних металів, десорбували комплекси [МЕДТА]<sup>2-</sup> з поверхні СГ-ПГМГ 10 см<sup>3</sup> 1М нітратною кислотою та промивали сорбент дистильованою водою до нейтральної реакції. Потім відновлювали супрамолекулярний шар, для цього пропускали 25 см<sup>3</sup> 0,02 М розчин ЕДТА з рН 3 з середньою швидкістю 0,5 см<sup>3</sup>/хв та відмивали одержаний СГ-ПГМГ-ЕДТА дистильованою водою від надлишку етилендіамінтетраацетату натрію. Через готовий сорбент знову пропускали модельний розчин перехідних металів і процедуру повторювали 8 разів. Ступінь вилучення Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II) та Co(II) із модельних розчинів у всіх випадках становила 99-100%, десорбція також проходила кількісно.

Розроблений нами супрамолекулярний сорбент на основі силікагелю, імпрегнованого полігексаметиленгуанідином з функціональними групами етилендіамінтетраоцтової кислоти, не поступається за своїми сорбційними характеристиками хімічно модифікованим силікагелям з іміндіацетатними групами [6-9], однак його значною перевагою є простота синтезу, невисока вартість витратних матеріалів та відсутність токсичних компонентів.

#### Список використаних джерел

1. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970, 416 с.

Djatlova N.M., Temkina V.Ja., Kolpakova I.D. Complexing agents. Moscow, Chemistry, 1970, 416 p. (in Russian).

2. Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. Журн. неорг. химии, 1990, 35, №4, 960-966.

Cizin G.I., Formanovskij A.A., Mihura I.V. Zhurnal neorganicheskoy himii, 1990, 35(4), 960-966 (in Russian).

3. Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Лисичкин Г.В. Докл. АН СССР, 1980, 250, № 3, 635-638.

Kudryavcev G.V., Ivanov V.M., Lisichkin G.V. Dokl. AN SSSR, 1980, 250(3), 635-638 (in Russian).

4. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. Журн. ВХО им. Д.И. Менделеева, 1979, 24, № 3, 294-295.

Lisikin G.V., Kudryavcev G.V., Ivanov V.M., Figurovskaja V.N. Zhurn. VHO im. D.I. Mendeleeva, 1979, 24(3), 294-295 (in Russian).

5. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Сапожников Ю.А., Кузнецов Р.А. Авт. свид. СССР, № 850204, Бюл. изобр., 1981, № 28.

Kudryavcev G.V., Lisichkin G.V., Sapozhnikov Ju.A., Kuznecov R.A. Avt. svid. SSSR, № 850204, Bjul. izobr., 1981, 28 (in Russian).

6. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия, 1992, 33, №6, 570-574.

Ivanov A.V., Figurovskaja V.N., Ivanov V.M., Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 2. Himija, 1992, 33(6), 570-574 (in Russian).

7. Органические реактивы для определения неорганических ионов, Ni. - М.: НИИТЭХИМ, 1970, 68с.

Organic reagents for the determination of inorganic ions, Ni. Moscow, NIITeHIM, 1970, 68 p. (in Russian).

8. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексометрическое титрование. М.: Химия, 1970, 360 с.

Shvarcenbah G., Flashka G. Complexometric titration. Moscow, Chemistry, 1970, 360 p. (in Russian).

9. Giles C.N., McEvans T.H., Nakhva S.N., Smith D. J. Chem. Soc., 1960, 9, 3932-3943.

10. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1989, 448 с.

Lur'e Ju.Ju. Reference book on analytical chemistry, Moscow, Chemistry, 1989, 448 p. (in Russian).

11. ГОСТ 2874-82 "Вода питна". HOST 2874-82 "Voda pytna" (in Ukrainian).

12. ДсанПін-96 "Вода питна. Гігієнічні вимоги до якості води централізованого господарсько-питного водопостачання".

DsanPin-96 "Voda pytna. Hihienichni vymohy do yakosti vody tsentralizovanoho hospodars'ko-pytnoho vodopostachannia" (in Ukrainian).

13. ДСТУ 4808:2007 "Джерела централізованого питного водопостачання. Гігієнічні та екологічні вимоги щодо якості води і правила вибирання".

DSTU 4808:2007 "Dzherela tsentralizovanoho pytnoho vodopostachannia. Hihienichni ta ekolohichni vymohy schodo yakosti vody i pravyla vybyrannia" (in Ukrainian).

Надійшла до редколегії 19.03.15

А. Трофимчук, д-р. хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
Е. Сирьк асп., olena-siryk@yandex.ua  
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренка НАН Украины, Київ

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТРИЛОНОМ В

*Получен сорбент с супрамолекулярной структурой на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Исследована сорбционная способность полученного сорбента по отношению к ионам меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II), кадмия(II) и свинца(II) в статическом и динамическом режимах. Проведенные исследования положены разработку сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в питьевых и природных водах.*

*Ключевые слова: сорбция, силикагель, Трилон В, переходные металлы.*

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
O. Siryk, PhD Student, olena-siryk@yandex.ua  
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

### EXTRACTION OF TRACE METALS FROM SOLUTIONS USING SORBENT SEQUENTIALLY MODIFIED BY POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE AND TRILON B

*Supramolecular sorbent, based on silica gel (SG) sequentially modified with polyhexamethylene guanidine (PHMG) and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), was obtained. It is found that EDTA sorption considerably depends on the acidity of the solution and is maximum at pH of 2.7-3.0. Quantitative desorption of EDTA from SG-PHMG-EDTA surface occurs in a medium of 0.1 M HCl or HNO<sub>3</sub> solutions. This allows to desorb complexes of metals from SG-PHMG-EDTA surface and to conduct their following determination in eluate.*

*Investigated sorptivity of SG-PHMG-EDTA sorbent in relation to ions of copper(II), nickel(II), zinc(II), cobalt(II), cadmium(II) and lead(II) in static and dynamic modes. The optimal conditions for extraction of the studied metals from solutions are at pH 3-6. Upon that degree of sorption of copper(II), nickel(II), lead(II) and zinc(II) is more than 99%, and of cobalt(II) and cadmium(II) – 95%. The pH range of maximum metal ions extraction coincides with pH range of complex formation with EDTA in aqueous solutions. The pH value of 50%-sorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) and Co(II) are 1.8; 1.9; 2.0; 2.2; 2.4 and 2.5 respectively. This raises the investigation of sorption of transition metals over different concentrations of calcium and magnesium in static and dynamic conditions at various pH values, the volume of aqueous phase, the contact time of the phases and the sampling flow rate. Calcium and magnesium ions do not interfere with quantitative recovery of studied metals in dynamic sorption conditions at pH 3-4 if their total concentration is less than 0.25 g/dm<sup>3</sup>.*

*Our supramolecular sorbent based on silica gel impregnated with polyhexamethylene guanidine and functional groups of ethylenediaminetetraacetic acid is highly competitive with its sorption characteristics to chemically modified silica gel with iminodiacetic acid groups, but its advantage is the ease of synthesis without the use of toxic components and low cost of consumables.*

*Keywords: sorption, silica gel, Trilon B, transition metals.*

УДК (543.054+544.723.21):631.417.2

Р. Линник, канд. хим. наук, linnik\_ros@univ.kiev.ua,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ГУМІНОВІ КИСЛОТИ, АДСОРБОВАНІ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ З ПРИРОДНИХ ВОД

*Досліджено сорбцію гумінових кислот силікагелем, модифікованим тетрадециламоній нітратом. На підставі отриманих результатів запропоновано методику нековалентної іммобілізації гумінових кислот на поверхні модифікованого кремнезему. Вивчено стійкість отриманого у такий спосіб сорбенту у розчині з різним рН та концентрацією фонового електроліту. На прикладі цинку(II) встановлено, що після закріплення гумінових кислот на поверхні силікагелю їх функціональні угруповання залишаються доступними для взаємодії з іонами металів. Можливість використання сорбенту, послідовно функціоналізованого тетрадециламоній нітратом і гуміновими кислотами, для вилучення цинку перевірено на прикладі водопровідної води.*

*Ключові слова: гумінові кислоти, тетрадециламонію нітрат, нековалентна іммобілізація, силікагель, цинк.*

**Вступ.** Якість природних вод, зокрема й питних, має важливе значення для життєдіяльності людини. Однією з пріоритетних груп хімічного забруднення водних об'єктів вважаються сполуки металів, оскільки вони не зазнають деструкції у водному середовищі і здатні до накопичення водояними рослинами і тваринами. Високий вміст металів обумовлює порушення обміну речовин у організмі, спричиняє розлад нервової системи й патологічні зміни у внутрішніх органах і тканинах. Саме тому особливої актуальності набуває проблема очищення природних вод від металів-токсикантів, а розробка технологій і матеріалів, придатних для її ефективного розв'язання, є невідкладним завданням сьогодення.

Відомо, що гумусові речовини (ГР) здатні зв'язувати іони металів у стійкі комплексні сполуки, значно знижуючи їхню токсичність. За своєю природою ГР – це суміш природних органічних полімерів з нерегулярною будовою, високим ступенем неупорядкованості структури і полідисперсністю молекулярних мас [1, 2]. Унікальна будова, а саме наявність гідрофобного "ароматичного

каркасу" та великої кількості гідрофільних функціональних угруповань, обумовлюють здатність сполук цього класу до іонних і донорно-акцепторних взаємодій, утворення водневих зв'язків, виконання транспортної і протекторної функцій у біосфері. Природне походження цих речовин робить їх екологічно безпечними для довкілля, а широке розповсюдження у природі забезпечує доступність для застосування. Проте висока розчинність ГР при рН >2 заважає безпосередньому їх використанню для створення нових ефективних рекультиваційних технологій для природних вод. Вирішення цієї проблеми – іммобілізація ГР на поверхні твердих носіїв з метою отримання сорбентів для вилучення іонів металів із природних вод. Такими носіями слугують цеоліти [3], хітин [4], різного роду полімерні композити [5, 6], наночастинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7, 8], силікагель (СГ) [9–11]. Останній вигідно вирізняється серед інших матеріалів для іммобілізації ГР своєю стійкістю у широкому діапазоні температур і рН, характеризується високим значенням площі поверхні. Такі гібридні сорбенти поєднують висо-