

А. Д. Дадашев, В. А. Тьортих, Е. С. Яновська, К. В. Рябченко,
К. В. Янова, В. С. Кутяніна

Адсорбція металовмісних аніонів V(V), Mo(VI), W(VI) та Cr(VI) силікагелем із хімічно закріпленим амідом малеїнової кислоти і полігексаметиленгуанідину

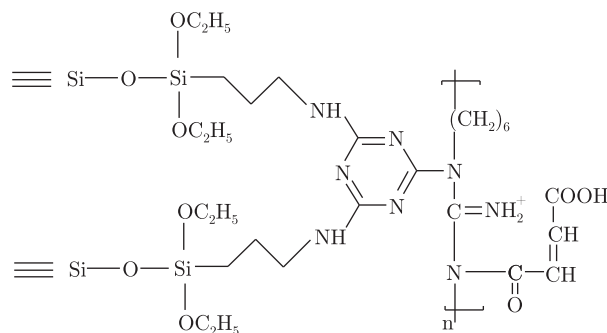
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Здійснено хімічне закріплення амиду полігексаметиленгуанідину та малеїнової кислоти на поверхні аміновмісного силікагелю, попередньо активованого хлористим ціануром. Досліджено характеристики синтезованого адсорбенту в процесах вилучення і передконцентрування аніонних форм V(V), Mo(VI), W(VI) й Cr(VI) у нейтральному та слабкокислому середовищі. Показано можливість кількісного визначення мікрокількостей досліджених металів у фазі сорбенту рентгенофлуоресцентним методом після вилучення аніонів з розчину.

У процесах твердофазної екстракції для вилучення і концентрування іонів металів все ширше використовують модифіковані кремнеземи з закріпленими на їх поверхні поліфункціональними реагентами [1–3]. За сприятливих умов такі хімічно модифіковані кремнеземи поєднують кращі властивості неорганічних і полімерних сорбентів, зокрема виявляють прийнятну швидкість вилучення і мають високу сорбційну ємність. У цьому відношенні представляють інтерес неорганічні адсорбенти з іммобілізованим шаром полімеру, який містить четвертинні атоми нітрогена, зокрема кремнеземи, що модифіковані полііоненами [4]. Перспективним є використання полігексаметиленгуанідингідрохлориду [5], що виявляє властивості поліамінів і четвертинних амонієвих сполук та може вилучати аніонні форми ряду перехідних металів [6–8]. Хімічна модифікація полігексаметиленгуанідину (за рахунок введення до складу карбоксильних груп [9]) дозволяє розширити функціональні властивості цього полімеру.

Метою роботи є синтез силікагелю із закріпленим у поверхневому шарі амідом полігексаметиленгуанідину і малеїнової кислоти (ПГМГ–МА) та дослідження адсорбційних властивостей отриманого модифікованого кремнезему щодо V(V)-, Cr(VI)-, Mo(VI)- й W(VI)-вмісних аніонів. Використаний для модифікації поверхні кремнезему полімер ПГМГ–МА було синтезовано шляхом взаємодії полігексаметиленгуанідингідрохлориду ($M_w \approx 10000$) з ангідридом МА [9]. При цьому в продукті у середньому на 3,3 мономерні ланки ПГМГ припадає одна молекула прищепленого ангідриду МА.

Хімічне закріплення ПГМГ–МА на поверхні кремнеземного носія здійснювали у три стадії. Як носій використали силікагель (фракція з діаметром частинок 0,1–0,2 мм) з питомою поверхнею 256 м²/г. На першій стадії отримували аміновмісний силікагель обробкою поверхні толуольним розчином 3-амінопропілтриетоксисилану. На другій стадії синтезу здійснювали активацію поверхні амінопропілсилікагелю ціанурхлоридом [10]. Суть третьої стадії полягала у ковалентному зв'язуванні ПГМГ–МА з поверхнею активованого носія шляхом взаємодії із залишковими групами C–Cl іммобілізованого ціанурхлориду. Схематично будову фрагмента поверхні отриманого адсорбенту наведемо таким чином:



При закріпленні ПГМГ–МА на активованій ціанурхлоридом поверхні в ІЧ-спектрі адсорбенту спостерігається інтенсивна смуга поглинання, що характерна для імінних груп гуанідину (1650 см^{-1}) [5]. При 1570 см^{-1} спостерігається смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням зв'язків $\text{C}=\text{N}$. Інші характеристичні смуги закріпленого полімеру виділити важко через інтенсивне поглинання адсорбованої води в області $2900\text{--}3600\text{ см}^{-1}$. У цьому ж діапазоні частот знаходиться і смуга поглинання валентних коливань $\text{O}-\text{H}$ гідроксилів карбоксильних груп прищепленої МА. Кількість закріпленого полімеру, що встановлена за допомогою термогравіметричних вимірювань, становить 140 мг/г носія. За даними титриметричного аналізу, концентрація карбоксильних груп у прищепленому шарі полімеру дорівнює $0,08\text{ ммоль/г}$ носія.

Для даного адсорбенту було вивчено залежність ступеня вилучення аніонів $\text{V}(\text{V})$, $\text{Cr}(\text{VI})$, $\text{Mo}(\text{VI})$ й $\text{W}(\text{VI})$ від кислотності середовища у статичному режимі адсорбції (табл. 1). З отриманих даних видно, що силікагель із закріпленням на поверхні ПГМГ–МА проявляє гарні адсорбційні властивості у нейтральному та слабкокислому (pH 4, фталевокислий буфер) середовищі і кількісно вилучає $\text{V}(\text{V})$, $\text{Mo}(\text{VI})$, $\text{W}(\text{VI})$ і на $90\text{--}93\%$ — $\text{Cr}(\text{VI})$. Цінною характеристикою синтезованого адсорбенту є можливість вилучення суміші досліджених іонів з водного середовища.

Результати досліджень швидкості вилучення аніонів (рис. 1) свідчать про те, що отриманий адсорбент виявляє задовільні кінетичні характеристики: кількісне вилучення $\text{Mo}(\text{VI})$

Таблиця 1. Залежність ступеня сорбції металовмісних аніонів силікагелем із закріпленням амідом малеїнової кислоти та полігексаметиленгуанідину від кислотності середовища

рН розчину (природа буфера)	Ступінь сорбції, %			
	W(VI)	Mo(VI)	Cr(VI)	V(V)
1,0 (соляна кислота)	83,8	30,0	71,4	18,8
1,7 (оксалатний буфер)	—	97,0	82,2	42,5
4,0 (фталатний буфер)	99,9	$[\text{Mo}_6\text{O}_{21}]^{6-}$ 85,0	34,0	99,9
	$[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$			VO_3^-
	$[\text{W}_4\text{O}_{13}]^{2-}$			
6,8 (фосфатний буфер)	—	15,0	7,9	80,0
7,0	62,1	98,0	92,8	99,9
		MoO_4^{2-}		VO_3^-
8,0 (аміачно-ацетатний буфер)	60,0	76,0	31,3	$[\text{V}_4\text{O}_{12}]^{4-}$
				99,9
				VO_3^-
9,1 (тетраборатний буфер)	48,6	48,5	70,4	$[\text{HVO}_4]^{2-}$
				55,0

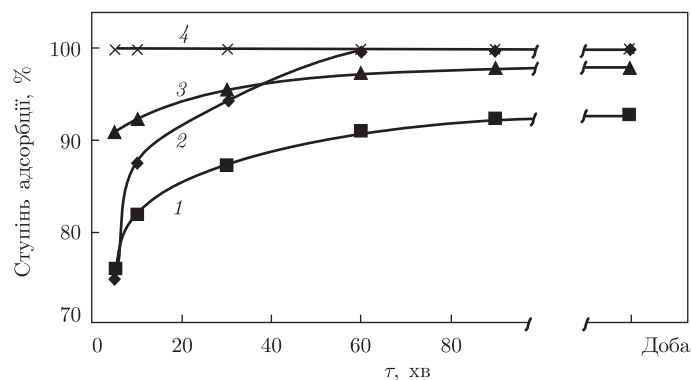


Рис. 1. Кінетика вилучення металовмісних аніонів силікагелем з хімічно закріпленим амідом полігексаметиленгуанідину та малеїнової кислоти у статичному режимі адсорбції:

1 – Cr(VI) при рН 7,0; 2 – V(V) при рН 7,0; 3 – Mo(VI) при рН 7,0; 4 – W(VI) при рН = 4,0.

Умови адсорбції: маса адсорбенту – 0,1 г, об'єм розчинів – 25 мл

й V(V), а також максимальна адсорбція Cr(VI) відбувається протягом години. Виключення становлять аніони W(VI), для яких спостерігається майже миттєва адсорбція. Таким чином, кінетичні характеристики синтезованого адсорбента є значно кращими у порівнянні з такими для кремнезему із хімічно закріпленим подібним методом полігексаметиленгуанідингидрохлоридом, що максимально вилучає ці самі іони лише протягом доби [11–13].

За даними ізотерм ємність синтезованого адсорбенту становить ммоль/г: Mo(VI) 0,55, W(VI) 4,2, Cr(VI) 0,12, V(V) 0,44. Кількісне вилучення досліджених аніонів спостерігається для Mo(VI) до 0,02 ммоль/г, W(VI) до 1,1 ммоль/л, V(V) до 0,2 ммоль/г.

Можливість кількісного вилучення досліджених аніонів у широкому концентраційному інтервалі (від кількох мікрограмів до сотень міліграмів металу) засвідчує, що амід ПГМГ та МА має розгорнуту конфігурацію на поверхні кремнезему. Це дозволяє ефективно використовувати синтезований адсорбент для твердофазної екстракції Mo(VI), W(VI) й V(V). Після вилучення з розчинів можна здійснювати кількісний аналіз відповідних металів безпосередньо у фазі сорбенту різними фізичними методами, наприклад фотометричним, нейтроноактиваційним, рентгенофлуоресцентним тощо.

Сорбційно-рентгенофлуоресцентне визначення мікрокількостей молібдену, хрому і ванадію. Було встановлено, що оптимальними для детектування з використанням багатоканального рентгенофлуоресцентного спектрометра ElvaX адсорбованих на поверхні мікрокількостей хрому, молібдену та ванадію є такі параметри: сила струму при визначенні V становить 86 мкА, Mo – 30 мкА, Cr – 70 мкА; напруга на рентгенівській трубці 45 кВ; час експозиції для детектування мікрокількостей 250 с (для міліграмових кількостей 150 с) [11]. Для вимірів використовували висушені на повітрі зразки адсорбенту масою 0,2 г. На підставі цих даних були побудовані залежності інтенсивностей характеристичного рентгенівського випромінювання K_{α} -лінії Cr, K_{α} -лінії V та K_{α} -лінії Mo від маси цих металів у фазі адсорбенту. Залежності (рис. 2) мають прямолінійний характер для міліграмових (від 0,05 до 4,0 мг) кількостей Mo та для мікрограмових кількостей V і Cr (від 50 до 1800 мкг), що дозволяє кількісно визначати ці метали у зазначених концентраційних інтервалах рентгенофлуоресцентним методом після попереднього концентрування на синтезованому адсорбенті.

Отже, шляхом хімічного закріплення амиду ПГМГ та МА на поверхні силікагелю отримано новий органомінеральний адсорбент, який у нейтральному та слабкокислому середо-

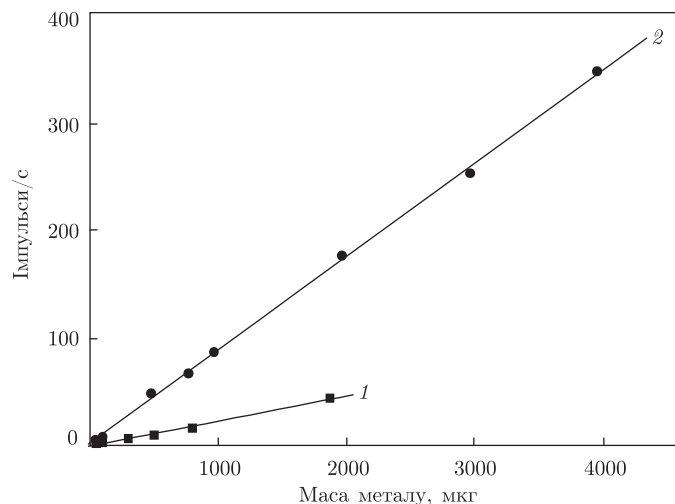


Рис. 2. Інтенсивність ліній характеристичного рентгенівського випромінювання металів залежно від їх кількості на поверхні кремнеземного адсорбенту:

1 — ванадій ($R = 0,99645$), 2 — молибден ($R = 0,99957$)

вищі кількісно вилучає аніони V(V), Mo(VI) й W(VI), а також адсорбує до 93% Cr(VI). За своїми кінетичними характеристиками кремнезем з ковалентно зв'язаним ПГМГ-МА є кращим, ніж аналогічно синтезований адсорбент з хімічно закріпленим полігексаметиленгуанідином. Здатність синтезованого адсорбенту кількісно вилучати досліджені аніони дає змогу розробити гібридні методи аналізу, зокрема з використанням для детектування металів у фазі сорбенту методу рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

1. Yanovska E. S., Tertykh V. A., Kichkiruk O. Yu., Dadashev A. D. Adsorption and complexing properties of silicas with analytical reagents grafted via the Mannich reaction // *Ads. Sci. Tech.* – 2007. – **25**, No 1./2. – P. 81–87.
2. Glushchenko O. V., Yanovska E. S., Kichkiruk O. Yu., Tertykh V. A. Adsorption properties of silica gel with covalently bound 8hydroxyquinoline with respect to toxic metal ions // *Funct. Mater.* – 2006. – **13**, No 2. – P. 265–269.
3. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
4. Поліщук Л. М., Яновська Е. С., Янишпольський В. В. та ін. Визначення аніонних форм Mo(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим полііононом // *Вопр. хімії и хім. технології.* – 2007. – № 6. – С. 119–123.
5. Гембицький П. О., Войтцева І. І. Полімерний біоцидний препарат полігексаметиленгуанідин. – Запоріжжя: Поліграф, 1998. – 44 с.
6. Ампилогова Н. А., Караван В. С., Москаленко М. А., Нижищоров В. А. Синтез гуанидиниевых солей и возможности их использования в качестве анионообменников // *Журн. аналит. химии.* – 1989. – **44**, № 4. – С. 620–623.
7. Малофеева Г. И., Петрухин О. М., Алманова М. В. и др. Сорбционные свойства полиаминов по отношению к платиновым металлам и золоту // *Журн. неорган. химии.* – 1992. – **37**, № 3. – С. 649–656.
8. А. с. 1819864 СССР. Способ очистки сточных вод, образующихся при изготовлении кинофотоматериалов / Д. А. Топчиев, Е. Ю. Данилова, Г. Г. Кардаш, О. Ю. Кузнецов, В. Б. Баблюк, В. Е. Стрельников, П. А. Гембицкий. – Бюл. изобр. – 1993. – **58**, № 21.
9. Бойко В. В., Дмитриева Т. В., Бортицкий В. И. и др. Масс-спектрометрическое исследование термодеструкции карбоксиметилпроизводных полигуанидингидрохлоридов // *Полимер. журн.* – 2009. – **31**, № 2. – С. 119–125.
10. Tertykh V. A., Yanishpolskii V. V. Adsorption and chemisorption of enzymes and other natural macromolecules on silicas // *Adsorption on Silicas / E. Papirer (Ed.).* – New York: Dekker, 2000. – P. 523–564.

11. Yanovska E. S., Dadashev A. D., Tertykh V. A. Inorganic anion exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // *Funct. Mater.* – 2009. – **16**, No 1. – P. 105–109.
12. Яновська Е. С., Дадашев А. Д., Тьортих В. А. Комплексоутворення перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю // *Укр. хім. журн.* – 2009. – **75**, № 2. – С. 69–74.
13. Дадашев А. Д., Яновська Е. С., Тьортих В. А. Застосування кремнезему з іммобілізованим полігексаметиленгуанідингидрохлоридом в передконцентруванні та визначенні катіонів перехідних металів і металовмісних аніонів // *Наук. зап. НаУКМА. Сер. хім. науки і технол.* – 2009. – **92**. – С. 23–27.

*Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка
НАН України, Київ
Київський національний університет
ім. Тараса Шевченка
ДВУЗ “Український державний хіміко-технологічний
університет”, Дніпропетровськ*

Надійшло до редакції 31.03.2010

**A. D. Dadashev, V. A. Tertykh, E. S. Yanovska, K. V. Ryabchenko,
K. V. Yanova, V. S. Kutyanina**

Adsorption of metal-containing anions of V(V), Mo(VI), W(VI) and Cr(VI) by silica with chemically bound amide of maleic acid and polyhexamethyleneguanidine

Amide of polyhexamethyleneguanidine and maleic acid is chemically grafted to the surface of amine-containing silica previously activated with cyanuric chloride. Characteristics of the synthesized adsorbent in the processes of removal and preconcentration of the anionic forms of V(V), Mo(VI), W(VI), and Cr(VI) have been studied in neutral and slightly acidic media. The possibility for the quantitative determination of microamounts of the studied metals in the sorbent phase by the X-ray-fluorescence method after the extraction of anions from a solution was demonstrated.