

УДК 543.721:546.75

СОРБЦИЯ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СОРБЕНТАХ

О.В. Зуй^{1*}, В.Н. Зайцев², С.А. Алексеев², В.В. Трачевский³

¹Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины
бул. Вернадского, 42, Киев, 03142, Украина

²Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко
ул. Владимирская, 64, Киев, 01033, Украина

³Институт металлофизики им. Г.В. Курдюмова НАН Украины
бул. Вернадского, 36, Киев, 03142, Украина

Методами электронной, инфракрасной и ЯМР-спектроскопии изучена сорбция гетерополикислот на примере молибдованадофосфатной кислоты на поверхности нативной и модифицированной целлюлозы; показано, что сорбция гетерополикислоты на целлюлозе, модифицированной диэтиламиноэтил-группами, значительно превышает ее сорбцию на нативной целлюлозе. Определен механизм процесса, включающий сочетание кулоновских и гидрофобных взаимодействий. Предложена схема иммобилизации гетерополикислот, основанная на ионном обмене на поверхности целлюлозы.

ВВЕДЕНИЕ

Гетерополикислоты (ГПК) находят широкое применение в катализе [1], аналитической химии [2] и других областях практической деятельности. При разработке гетерогенных катализаторов [3], а также аналитических форм для определения фосфора, мышьяка, кремния, германия [4] возникает необходимость иммобилизации ГПК на различных носителях: на силикагелях, оксидах титана, алюминия, циркония, активированном угле и др. Для гетерогенно-хемилюминесцентного определения гетерополиоксометаллатов в качестве подложки использованы целлюлозные носители [4]. В последнее время используется модифицирование поверхности бумаги гетерополикислотами для различных целей [5]. Механизм сорбции ГПК на силикагелях, пенополиуретанах, оксидах металлов детально изучен [6–9], а сведения о механизме сорбции ГПК на целлюлозных материалах отсутствуют. Для иммобилизации ГПК можно использовать нативную и модифицированную целлюлозу. Известно [10], что 75 % поверхности нативной целлюлозы обладает гидрофильными свойствами, а 25 % – гидрофобными. При модифицировании целлюлозы доля гидрофобных участков на ее поверхности может

возрастать за счет иммобилизации гидрофобных функциональных групп [11]. Нативная и модифицированная целлюлозы могут существенно различаться по значению рН изоэлектрической точки. Например, изоэлектрическая точка целлюлозы, модифицированной диэтиламиноэтил-группами (ДЕАЕ-целлюлоза) находится при рН = 11.5, тогда как для нативной целлюлозы при рН = 2.7 [12, 13]. Отсюда следует, что поверхность нативной целлюлозы в нейтральной среде заряжена отрицательно, что препятствует адсорбции на ней веществ анионной природы. Введение ДЕАЕ-групп сдвигает изоэлектрическую точку в щелочную область, поэтому поверхность приобретает положительный заряд в широком интервале рН, что способствует сорбции на ней анионов, в том числе и ГПК. Оба эти материала имеют гидрофильные и гидрофобные участки поверхности; последние способствуют иммобилизации гидрофобного аниона ГПК.

С целью сравнения условий иммобилизации, выяснения механизма удерживания ГПК на поверхности целлюлозных материалов, определения емкости сорбентов по ГПК в качестве матриц для иммобилизации анионов ГПК были выбраны два типа коммерчески доступных материалов: 1) нативная целлюлоза и

* контактный автор olegzuy@gmail.com

2) целлюлоза, химически модифицированная диэтиламиноэтил-группами.

При подкислении раствора целлюлоза может сорбировать из него протоны (первичное взаимодействие), заряжаясь положительно. Это приводит ко вторичному эффекту – адсорбции на поверхности анионов различной природы. По аналогии с поверхностью силикагеля [14], на поверхности целлюлозы возможны и другие взаимодействия, например, образование водородных связей между ОН-группами поверхности и компонентами пробы, а также кулоновские взаимодействия между ионами компонентов раствора и ионизированными функциональными группами сорбента. Представляло интерес исследовать каждый из этих типов взаимодействий в процессе сорбции ГПК на различных типах целлюлозных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матриц для иммобилизации ГПК были выбраны нативные целлюлозные фильтры типа «красная лента» и Filtrak № 388 (Германия), а также ДЕАЕ-целлюлозные фильтры Whatman DE81. Выбранные широкопористые целлюлозные фильтры являются оптимальными для адсорбционной иммобилизации ГПК, поскольку на более плотных фильтрах увеличивается продолжительность процесса иммобилизации ГПК и возрастает сигнал, полученный в холостом опыте, что, по-видимому, связано с неспецифической адсорбцией побочных продуктов (изополимолибдата). Выбранные фильтры позволяют также максимально регистрировать хемилюминесцентное свечение при детектировании люминолом сорбата на поверхности.

Сорбцию ГПК на целлюлозе исследовали на примере молибдованадофосфатной кислоты ($H_4[PVMo_{11}O_{40}]$), которую получали в водном растворе в присутствии избытков молибдата и ванадата. Использовали реагенты KH_2PO_4 , H_2SO_4 , KOH , NH_4VO_3 , $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ “х.ч.”, люминол фирмы Aldrich. Готовили раствор $5 \cdot 10^{-5}$ М $H_4PVMo_{11}O_{40}$ согласно [15], $2 \cdot 10^{-3}$ М раствор люминола в 1 М KOH . Растворы реагентов готовили на фоне свежеполученной деионированной воды из аппарата Milli-Q (США). Воду и все растворы хранили в

полиэтиленовой посуде или в посуде из тефлона.

Спектры поглощения растворов и спектры диффузного отражения фильтров с сорбированным веществом регистрировали на спектрофотометре Specord M-40 относительно MgO , спектры MAS ^{31}P ЯМР – на спектрометре AVANCE 400 фирмы Bruker. Условия записи спектров MAS ^{31}P ЯМР: продолжительность импульса – 15 мкс, интервал между импульсами – 60 с, частота – 161.87899 МГц; комнатная температура. Химический сдвиг ^{31}P измерен относительно внешнего стандарта – 85 % H_3PO_4 . Скорость вращения образцов под магическим углом – 7.0 кГц, число сканов – 1024. ИК-спектры с Фурье-преобразованием регистрировали на приборе Nicolet Nexus 470 производства фирмы Thermo Scientific с функциональной приставкой Smart Orbit (оптический элемент – алмаз, угол падающего луча $\theta = 45^\circ$) для получения спектров в режиме нарушенного полного внутреннего отражения. Использовали диапазон $4000-400$ cm^{-1} , количество сканов – 128, разделительная способность – 4 cm^{-1} . Фон записывали относительно оптического элемента без образца. Измерения хемилюминесценции проводили на люминометре Triathler (Финляндия), оборудованном приставкой для инъектирования раствора люминола в кювету. Для хемилюминесцентных измерений проводили сорбционное концентрирование ГПК на целлюлозных фильтрах в динамическом режиме. При этом использовали тефлоновую разборную воронку Бюхнера с диаметром фильтрующей поверхности 13 мм. Фильтровали по 150 мл раствора, содержащего ГПК. После фильтрования фильтр промывали 10 мл деионированной воды, вынимали его из воронки Бюхнера и переносили в стеклянную кювету люминометра. Далее производили дозирование в кювету 0.5 мл щелочного раствора люминола при регистрации хемилюминесценции. Максимальная интенсивность хемилюминесценции и интегральная сумма света регистрировались и запоминались компьютером с помощью программы CommFiler.

Сорбцию ГПК изучали на бумажных фильтрах Filtrak № 388 и ДЕАЕ-целлюлозных фильтрах Whatman DE81 в статических

условиях при рН растворов 1.0, определяя после сорбции содержание невосстановленной желтой формы ГПК в водной фазе спектрофотометрическим методом по собственному светопоглощению при длине волны 400 нм на фотоэлектроколориметре КФК-2.

Для построения изотерм сорбции по 100 мл раствора с различными концентрациями $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ ($1 \cdot 10^{-6}$ – $3.5 \cdot 10^{-5}$ М) при рН 1.0 помещали в полипропиленовые колбы, которые содержали по 0.037 г ДЕАЕ-целлюлозы. Содержимое колб взбалтывали до достижения равновесия. После завершения сорбции определяли ГПК в матричном растворе спектрофотометрическим методом по собственному светопоглощению. Для сравнения проводили такой же опыт с использованием 0.15 г немодифицированной целлюлозы.

Определение емкости целлюлозы по ГПК $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$. В плоскодонную полипропиленовую колбу помещали 2 г целлюлозной фильтровальной бумаги Filtrak № 388, заливали 100 мл раствора $\text{H}_4\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}$ концентрации $1 \cdot 10^{-5}$ М. Колбу ставили на механический встряхиватель и встряхивали на протяжении 4 ч до достижения равновесия. Далее отбирали часть раствора в кювету КФК-2 и проводили определение $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$. Рассчитывали емкость сорбента a (мкмоль/г). Определение емкости ДЕАЕ-целлюлозы по ГПК проводили аналогичным образом.

Построение градуировочного графика для определения ванадомолибдофосфатной ГПК в водном растворе. В девять полипропиленовых колб емкостью 250 мл вносили 0; 0,1; 0,2; 0,5; 0,8; 1; 2; 3; 5 мл $1 \cdot 10^{-3}$ М раствора PO_4^{3-} , далее в первые 5 колб по 100 мл деионированной воды, в шестую – 99 мл, в седьмую – 98 мл, в восьмую – 97 мл, в девятую – 95 мл, перемешивали; во все колбы добавляли по 2,0 мл раствора реактива для образования $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ [15], перемешивали, выдерживали 10 мин для полного образования ГПК и измеряли оптическую плотность раствора относительно холостой пробы в кювете длиной 5 см. Уравнение градуировочного графика:

$$y = 9 \cdot 10^3 x + 0,001,$$

где y – оптическая плотность раствора, x – концентрация ГПК в моль/л. Градуировочный график на содержание молибдованадофосфатной кислоты в водном растворе является линейным в интервале концентраций $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ $1 \cdot 10^{-6}$ – $2 \cdot 10^{-5}$ М, предел обнаружения PO_4^{3-} фотометрическим методом составляет $1 \cdot 10^{-6}$ М.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальные условия сорбции $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ определяли по интенсивности хемилюминесценции иммобилизованной ГПК в реакции со щелочным раствором люминола. Установлено, что при фильтровании растворов ГПК с рН 0.5–1.8 образуются сорбаты на фильтре, реагирующие с люминолом с излучением света, в то же время оптимальным рН растворов ГПК для их максимальной сорбции является рН 1.0 ± 0.2 . При фильтровании растворов ГПК с рН $\ll 1$ наблюдается значительное снижение интенсивности хемилюминесценции сорбатов с люминолом. Это объясняется частичным разрушением ГПК с образованием катионов MoO_2^{2+} и VO_2^+ . При рН $\gg 1,0$ интенсивность хемилюминесценции также постепенно уменьшается. Существенное понижение хемилюминесценции для образцов ГПК, полученных ее иммобилизацией на целлюлозе при более высоких рН (2–3), обусловлено снижением плотности заряда поверхности целлюлозы и последующим изменением заряда на противоположный при рН 2.7. Кроме того, известно, что молибденовые ГПК выше рН 3.1 крайне неустойчивы и быстро разлагаются на исходные компоненты – фосфат, молибдат и ванадат. В связи с этим сорбцию $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ на фильтрах из целлюлозы и ДЕАЕ-целлюлозы проводили при оптимальном рН сорбции – 1.0 ± 0.2 .

Спектры диффузного отражения, ИК- и MAS ^{31}P ЯМР-спектры невосстановленной $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ на целлюлозных и ДЕАЕ-целлюлозных фильтрах после сорбции в статических условиях. На рис. 1 представлены электронные спектры диффузного отражения образцов целлюлозы и ДЕАЕ-целлюлозы после их обработки

растворами $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$. Для сравнения на том же рисунке приведены также спектры диффузного отражения образцов целлюлозы и ДЕАЕ-целлюлозы, обработанных раствором молибдованадата в отсутствие фосфора, а также электронный спектр поглощения раствора ГПК. Из рис. 1 видно, что максимум функции Кубелки – Мунка ($F(R) = (1-R)^2/2R$) для $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ как на целлюлозе, так и на ДЕАЕ-целлюлозе находится при 25000 см^{-1} . Вместе с тем максимум светопоглощения водного раствора $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ расположен при 31746 см^{-1} .

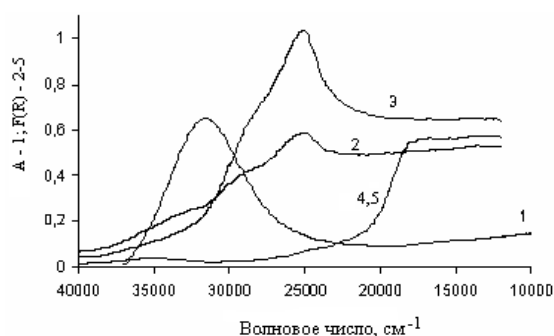


Рис. 1. Спектр поглощения раствора ванадомолибдофосфатной ГПК относительно холостого опыта (1), спектр диффузного отражения целлюлозного фильтра Filtrak № 388 после сорбции $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ (2), спектр диффузного отражения фильтра из ДЕАЕ-целлюлозы Whatman ДЕ81 после сорбции $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ (3), спектры диффузного отражения целлюлозного фильтра Filtrak № 388 и ДЕАЕ-целлюлозного фильтра после сорбции реагентов в отсутствие фосфора (4, 5).

$C_{ГПК} = 2.5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$, $l = 1\text{ см}$ (1); объем раствора 100 мл, $C_{ГПК} = 5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$, $pH = 1$ (2, 3); $C_{молибдат} = 5 \cdot 10^{-4}\text{ М}$, $C_{ванадат} = 5 \cdot 10^{-5}\text{ М}$ (2–5), масса фильтра – 0.15 г, время сорбции 20 мин (2, 4), масса фильтра – 0.0368 г, время сорбции 4 ч (3, 5)

Таким образом, при иммобилизации $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ на целлюлозе наблюдается bathochromic shift ее полосы поглощения. Аналогичные результаты получены в работе [8] при изучении сорбции невосстановленных ГПК пенополиуретанами. Считают [16, 17], что эта полоса обусловлена переносом заряда между атомом кислорода и атомом $Mo(VI)$ в анионе ГПК. Изменение энергии переноса заряда ГПК в фазе целлюлозы и ДЕАЕ-целлюлозы свидетельствует об изменении

энергии молекулярных орбиталей гетерополианиона и указывает на сильное электростатическое взаимодействие между гетерополианионом и полимерной матрицей.

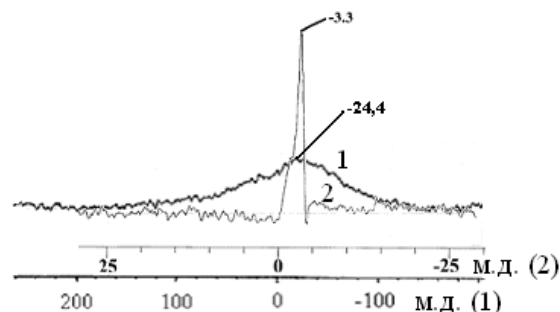


Рис. 2. MAS ЯМР-спектры на ядрах ^{31}P $PVMo$ ГПК, сорбированной на целлюлозном фильтре (1) и кристаллической $H_4[PVMo_{11}O_{40}] \cdot nH_2O$ (2)

На рис. 2 представлены спектры MAS ^{31}P ЯМР целлюлозного фильтра с адсорбированной $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$. Параметры спектра (значения химического сдвига (δ) и полуширина линии) для иммобилизованной на целлюлозе и кристаллической ГПК сильно различаются ($\delta = -24.4$ и -3.3 м.д., соответственно). Такое различие свидетельствует о существенном электростатическом взаимодействии ГПК с функциональными группами поверхности. Вероятно, протонированные группы поверхности сорбента обеспечивают сильное взаимодействие с отрицательно заряженными мостиковыми атомами кислорода молибдованадофосфата, которое ведет к изменению электронной плотности на центральном атоме фосфора и дает наблюдаемый сдвиг в сильное поле в ЯМР-спектре сорбата. Аналогичный эффект наблюдался при иммобилизации ГПК на amino-функционализированном кремнеземе [18]. Сигнал ЯМР ^{31}P матрицы уширен в сравнении с сигналом для кристаллической ГПК вследствие удаления кристаллизационной и структурной воды. Также уширение пиков ЯМР ^{31}P иммобилизованной ГПК связано с искажением ее симметрии в сравнении с исходной формой, которое, в свою очередь, обусловлено сильным электростатическим и гидрофобным взаимодействием между гетерополианионом и сорбентом. Таким образом, исходя из

рассмотрения эволюции спектров ЯМР, можно считать, что на поверхности сорбента присутствует частично дегидратированная ГПК, связанная с поверхностью целлюлозы электростатически и за счет гидрофобного взаимодействия. Аналогичные результаты получены при изучении спектров ЯМР ^{31}P солей молибдованадофосфатной кислоты, иммобилизованных на поверхности частиц оксида магния [9].

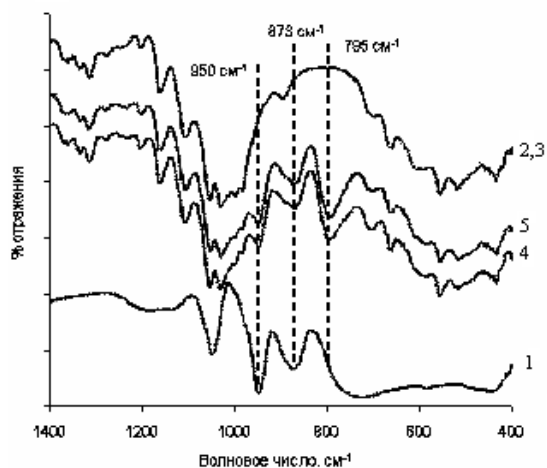


Рис. 3. ИК-спектры с Фурье-преобразованием: 1 – кристаллическая $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$; 2 – целлюлоза; 3 – ДЕАЕ-целлюлоза; 4 – $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ на целлюлозе, сорбированная из сернокислой среды при рН 1.0; 5 – $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ на ДЕАЕ-целлюлозе, сорбированная из такой же среды. Концентрация ГПК в растворе до сорбции $1 \cdot 10^{-3}$ М, время сорбции – 12 ч (4, 5)

ИК-спектры $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$, сорбированной на целлюлозном и ДЕАЕ-целлюлозном фильтрах, представлены на рис. 3 вместе с ИК-спектром кристаллической $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$. Как видно из приведенного рисунка, ИК-спектры целлюлозы и ДЕАЕ-целлюлозы идентичны. В них наблюдаются полосы валентных колебаний функциональных групп ОН ($1050\text{--}1055\text{ см}^{-1}$) и С–О–С ($1360\text{--}1380$, 1255 см^{-1}). Основными функциональными группами целлюлозы являются ОН-группы, они легко образуют Н-связи, за счет которых сшиваются цепи полимера, сорбируются компоненты из растворов. Однако вследствие наложения характеристичных полос ГПК на полосы валентных колебаний ОН-группы целлюлозы зафиксировать изменения полос ОН-групп целлюлозы не удастся.

ИК-спектр кристаллической $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ в интервале $400\text{--}1100\text{ см}^{-1}$ обнаруживает четыре характерных полосы: 723 см^{-1} и плечо при 785 см^{-1} , которая обусловлена существованием угловой

мостиковой связи $\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{Mo} \quad \text{Mo} \end{array}$; 873 см^{-1} – линейной мостиковой связи $\text{Mo}\text{--}\text{O}\text{--}\text{Mo}$; 949 см^{-1} – связи $\text{Mo}=\text{O}$ и 1050 см^{-1} – связи $\text{P}\text{--}\text{O}$. Полоса колебаний $\text{P}\text{--}\text{O}$ кристаллической ГПК перекрывается с полосой колебаний ОН групп сорбента (1050 см^{-1}), поэтому ее трудно идентифицировать в фазе сорбента, однако другие полосы, характерные для кристаллической ГПК, проявляются и в ИК-спектрах образцов целлюлозы, обработанных растворами ГПК, рис. 3. В то же время полоса

$\text{Mo} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \text{Mo} \quad \text{Mo} \end{array}$ наблюдается при 795 см^{-1} . Ее сдвиг в высокочастотную область по сравнению с кристаллической ГПК свидетельствует об увеличении энергии деформационных колебаний этой группы и подтверждает выдвинутое выше предположение об электростатическом взаимодействии между мостиковым кислородом ГПК и функциональными группами поверхности целлюлозы.

Сорбционные свойства целлюлоз по отношению к гетерополикислотам. При изучении зависимости степени извлечения $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ из растворов поверхностью целлюлозы от времени сорбции выяснено, что для достижения равновесия в системе ГПК – целлюлоза достаточно 20 мин, а в системе ГПК – ДЕАЕ-целлюлоза – 4 ч. Этот эффект может быть обусловлен осложнением диффузии анионов ГПК в межволоконное пространство модифицированной целлюлозы.

Изотермы сорбции $\text{H}_4[\text{PVMo}_{11}\text{O}_{40}]$ на целлюлозных и ДЕАЕ-целлюлозных фильтрах. Изотермы сорбции представлены на рис. 4.

Изотерма сорбции ГПК на целлюлозе относится к изотермам L1-типа по классификации Джайлса [19], а при сорбции ГПК на ДЕАЕ-целлюлозе наблюдается изотерма L2-типа, кривая выходит на насыщение. Изотермы L-типа наблюдаются, когда взаимодействие между адсорбированными молекулами пренебрежимо мало. Они свидетельствуют о высоком

средстве сорбента к сорбату. В этом случае извлечение ГПК в фазу целлюлозы осуществляется за счет анионного обмена.

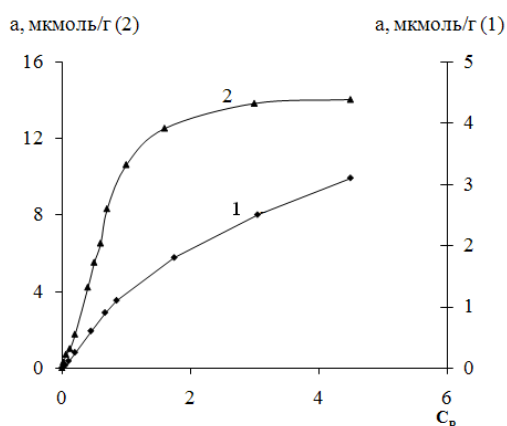


Рис. 4. Изотермы сорбции $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$ на целлюлозе (1) и на ДЕАЕ-целлюлозе (2). $pH = 1$, $V = 100$ мл; $m = 0.15$ г, $\tau = 20$ мин (1); $m = 0.037$ г, $\tau = 4$ ч (2)

Емкость целлюлозы по ванадомolibдо-фосфатной кислоте составляет 0.38 мкмоль/г, а для ДЕАЕ-целлюлозы – 6.79 мкмоль/г, что в ~20 раз больше, чем для немодифицированной целлюлозы. Это объясняется присутствием на модифицированной целлюлозе, кроме гидроксильных, еще и функциональных диэтиламиноэтильных групп, которые придают сорбенту дополнительное средство к анионам ГПК.

В условиях равновесия между водным раствором и целлюлозой, а также ДЕАЕ-целлюлозой рассчитаны коэффициенты распределения $H_4[PVMo_{11}O_{40}]$. Лучшей для сорбции оказалась химически модифицированная ДЕАЕ-целлюлоза, для нее коэффициент распределения составил 906 мл/г, в то время как для немодифицированной целлюлозы – 118 мл/г.

Иммобилизованная на целлюлозе ГПК, как и ГПК в растворе, проявляет хемилюминесцентные свойства в реакции с люминолом. Значительно более широкий интервал линейности градуировочного графика на фосфор, полученный при сорбции ГПК на целлюлозе из раствора с $pH = 1.0$ по сравнению с сорбцией из раствора с $pH = 1.7$ (рис. 5), подтверждает электростатический характер взаимодействия гетерополианионов с поверхностью носителя: повышение кислотности приводит к возрастанию величины заряда поверхности целлюлозы и,

следовательно, к увеличению емкости целлюлозы по ГПК.

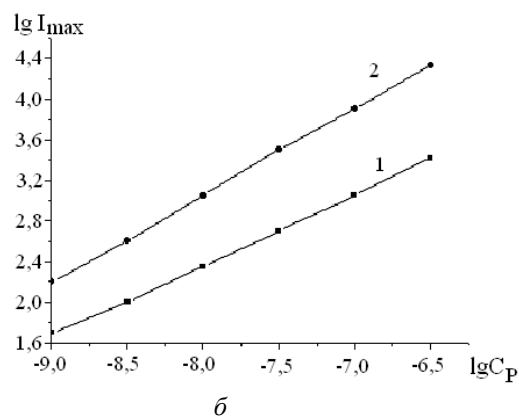
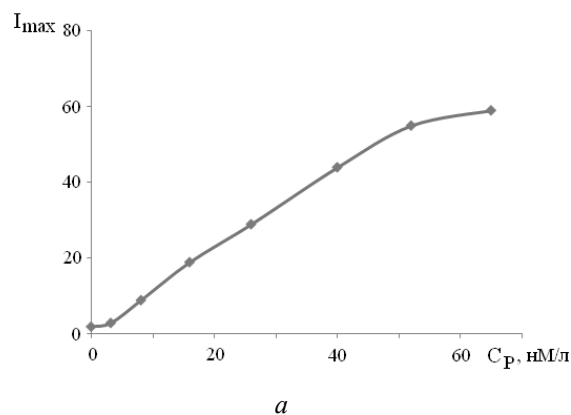
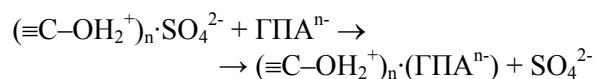
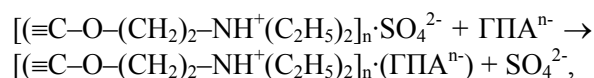


Рис. 5. Градуировочные графики определения фосфора по хемилюминесценции сорбатов на фильтрах из нативной целлюлозы при pH сорбции 1,7 (а) и 1,0 (б) при приливании щелочного раствора люминола. 1 – фильтры из немодифицированной целлюлозы, 2 – фильтры из ДЕАЕ-целлюлозы. Концентрация люминола 1×10^{-3} М в 0.1 М КОН

На основании полученных нами результатов можно предложить следующую схему сорбции ГПК на функциональных группах целлюлозы:



и на функциональных диэтиламиноэтильных группах ДЕАЕ-целлюлозы:



где ГПАⁿ⁻ – гетерополианион. Эта схема подобна схеме иммобилизации гетерополи-

кислот на кремнеземах, в том числе на кремнеземах, модифицированных амино-группами [6, 7].

Из изотерм сорбции видно, что емкость модифицированной ДЕАЕ-целлюлозы по ГПК в ~20 раз выше, чем емкость нативной целлюлозы. В то же время модифицирование целлюлозы не приводит к значительному (наблюдается лишь 1.4-кратное увеличение) повышению чувствительности определения фосфора по сорбции ГПК с последующим хемилюминесцентным детектированием сорбата на поверхности. Это связано с возрастанием свечения холостой пробы при использовании модифицированной целлюлозы, что объясняется сорбцией также изополимолибдат-ионов на сильнозаряженной поверхности ДЕАЕ-целлюлозы. Таким образом, селективность взаимодействия сорбента с ГПК в присутствии избытка изополимолибдат-ионов в растворе в случае нативной целлюлозы выше.

Из рис. 5 б видно, что решающую роль при оценке чувствительности определения ГПК играет не емкость сорбента по ГПК, а величина свечения холостой пробы. Поэтому, с учетом большей избирательности при сорбции ГПК на нативной целлюлозе, для аналитических целей (сорбционно-хемилюминесцентное определение фосфора, кремния, германия) следует рекомендовать немодифицированную целлюлозу.

ВЫВОДЫ

На поверхности целлюлозы реализуется смешанный механизм удерживания ГПК, представляющий собой сочетание кулоновских и гидрофобных взаимодействий как факторов удерживания аналита на сорбенте. Поскольку гидрофобные взаимодействия характеризуются малой энергией (< 41.9 кДж/моль), водородные связи ~ 41.9 кДж/моль, а ионные достигают ~ 419 кДж/моль, то при рН фильтруемого раствора на уровне 1.0 ± 0.2 определяющим сорбцию анионов ГПК на целлюлозных фильтрах является кулоновское взаимодействие.

Результаты исследования сорбции молибдосиликатной, молибдогерманатной, молибдованадогерманатной кислот на целлюлозных фильтрах [20, 21] дают основания считать, что природа сорбции

указанных ГПК и молибдованадофосфатной ГПК аналогична.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Матвеев К.И., Кожевников И.В.* Новые гомогенные катализаторы на основе гетерополикислот // Кинетика и катализ. – 1980. – Т. 21, № 5. – С. 1189–1198.
2. *Дубовик Д.Б., Иванов А.В., Тихомирова Т.И. и др.* Определение кремния, фосфора, мышьяка и германия в виде гетерополикислот (обзор) // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 9. – С. 902–921.
3. *Kozhevnikov I.V.* Catalysis by heteropoly acids and multicomponent polyoxometalates in liquid-phase reactions // Chem. Rev. – 1998. – V. 98. – P. 171–198.
4. *Зуй О.В.* Нові аналітичні форми для хемілюмінесцентного визначення мікро- та ультрамікрокількостей ряду біологічно активних аніонів // Укр. хим. журн. – 2005. – Т. 71, № 9. – С. 5–12.
5. *Saraiva M.S., Gamelas J.A.F., Mendes de Sousa A.P. et al.* A new approach for the modification of paper surface properties using polyoxometalates // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 201–215.
6. *Ren Y., Yue B., Gu M., He H.* Progress of the application of mesoporous silica-supported heteropolyacids in heterogeneous catalysis and preparation of nanostructured metal oxides // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 764–785.
7. *Dufaud V., Lefebvre F.* Inorganic hybrid materials with encapsulated polyoxometalates // Materials. – 2010. – V. 3. – P. 682–703.
8. *Дмитриенко С.Г., Гончарова Л.В., Рунов В.К. и др.* Сорбция гетерополикомплексов пенополиуретанами // Журн. физ. химии. – 1997. – Т. 71, № 12. – С. 2227–2231.
9. *Zhou G., Yang X., Liu J. et al.* Structure and catalytic properties of magnesia-supported copper salts of molybdovanadophosphoric acid // J. Phys. Chem. B. – 2006. – V. 110. – P. 9831–9837.
10. *Paria S., Manohar C., Khilar K.C.* Kinetics of adsorption of anionic, cationic, and nonionic surfactants // Ind. Eng. Chem. Res. – 2005. – V. 44. – P. 3091–3098.
11. Solid-phase extraction. Principles, techniques and applications / Ed. N.G.K. Simpson. – New York–Basel: Marcel Dekker, 2000. – 514 p.
12. *Кленкова Н.И.* Структура и реакционная способность целлюлозы. – Ленинград: Наука, 1976. – 367 с.
13. *Paper chemistry.* Second edition / Ed. J.C. Roberts. – London, Glasgow, Weinheim, New York: Blackie Academic and Professional, 1996. – 267 p.

14. Kholin Y., Zaitsev V. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces // *Pure Appl. Chem.* – 2008. – V. 80. – P. 1561–1592.
15. Уильямс У.Дж. Определение анионов / Пер. с англ. С.У. Крейнгольда, Л.А. Деминой, В.Н. Антонова. – Москва: Химия, 1982. – 622 с.
16. Ткач В.І. Гетерополіаніони як аналітичні реагенти на азотвміщуючі органічні речовини. – Дніпропетровськ: ДДУ, 1995. – 196 с.
17. Поп С. Гетерополи- и изополиоксометаллаты / Пер. с англ. Я.А. Мороза, Г.М. Розанцева. – Новосибирск: Наука, 1990. – 232 с.
18. Gamelas J.A.F., Evtuguin D.V., Esculcas A.P. Transition metal-substituted polyoxometalates supported on amine-functionalized silica // *Transition Metal Chemistry.* – 2007. – V. 32. – P. 1061–1067.
19. Адсорбция из растворов на поверхности твердых тел / Под ред. Г. Парфита, К. Рочестера. Пер. с англ. Б.Н. Тарасевича. – Москва: Мир, 1986. – 488 с.
20. Зуй О.В. Определение ультрамикрочастиц германия путем твердофазной экстракции гетерополикислот с хемиллюминесцентным детектированием // *Вопросы химии и хим. технологии.* – 2005. – № 2. – С. 13–18.
21. Зуй О.В. Сорбционно-хемиллюминесцентное определение микроколичеств кремния в водах // *Химия и технология воды.* – 2004. – Т. 26, № 4. – С. 387–394.

Поступила 23.07.11, принята 18.01.2012

Сорбція гетерополікислот на целюлозних сорбентах

О.В. Зуй¹, В.М. Зайцев², С.О. Алексеев², В.В. Трачевський³

¹Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України
бул. Вернадського, 42, Київ, 03142, Україна, olegzuy@gmail.com

²Київський національний університет імені Тараса Шевченка
вул. Володимирська, 64, Київ, 01033, Україна

³Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України
бул. Вернадського, 36, Київ, 03142, Україна

Метадами електронної, інфрачервоної та ЯМР-спектроскопії досліджено сорбцію гетерополікислот на прикладі молібдованадофосфатної кислоти на поверхні нативної та модифікованої целюлози; показано, що сорбція гетерополікислоти на целюлозі, модифікованій діетиламіноетил-групами, істотно перевищує її сорбцію на нативній целюлозі. Визначено механізм процесу, що включає поєднання кулонівських та гідрофобних взаємодій. Запропоновано схему іммобілізації гетерополікислот, що базується на іонному обміні на поверхні целюлози.

Sorption of heteropoly acids on cellulose sorbents

O.V. Zui¹, V.N. Zaitsev², S.A. Alekseev², V.V. Trachevsky³

¹Dumansky Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry
of National Academy of Sciences of Ukraine
42 Vernadsky Boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine, olegzuy@gmail.com

²Kyiv National Taras Shevchenko University
64 Volodymyrska Str., Kyiv, 01033, Ukraine

³Kurdyumov Institute of Metallophysics of National Academy of Sciences of Ukraine
36 Vernadsky Boulevard, Kyiv, 03142, Ukraine

Sorption of heteropoly acids on the surfaces of cellulose and diethylaminoethylcellulose with molybdovanadophosphoric acid as an example has been studied by UV-VIS, infrared, and MAS-NMR spectroscopy. It has been shown that sorption of heteropoly acid on diethylaminoethylcellulose is substantially higher than that on ordinary cellulose. The mechanism of sorption includes combination of Coulomb and hydrophobic interactions. A scheme of heteropoly acids immobilization has been proposed based on ion exchange on cellulose surface.