

УДК 544.723.21

## АДСОРБЦІЯ АНІОНІВ V (V), Cr (VI), Mo (VI) ТА W (VI) СИЛКАГЕЛЕМ ІЗ ЗАКРІПЛЕНИМ КАРБОКСИМЕТИЛЬОВАНИМ ПОЛІГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНІДИНОМ

А.Д. Дадашев <sup>1\*</sup>, В.А. Тьортих <sup>1</sup>, Е.С. Яновська <sup>2</sup>, А.А. Гіль <sup>2</sup>,  
К.В. Янова <sup>3</sup>, В.С. Кутянїна <sup>3</sup>

<sup>1</sup> Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України  
вул. Генерала Наумова 17, Київ 03164, Україна

<sup>2</sup> Київський національний університет імені Тараса Шевченка, хімічний факультет  
вул. Володимирська 62а, Київ 01033, Україна

<sup>3</sup> Український державний хіміко-технологічний університет  
просп. Гагаріна 8, Дніпропетровськ 49005, Україна

Здійснено хімічне закріплення карбоксиметильованого полігексаметиленгуанідину на поверхні модифікованого кремнезему та охарактеризовано синтезований композит. Досліджено адсорбційні властивості модифікованого кремнезему щодо металовмісних аніонів V(V), Cr(VI), Mo(VI) та W(VI). Показано можливість кількісного вилучення аніонів Cr(VI) та W(VI) відповідно у кислому та слабколужному середовищі.

### ВСТУП

Для вилучення та попереднього концентрування металовмісних аніонів останнім часом широко використовують кремнезему із закріпленими органічними лігандами [1–5]. В сприятливих випадках такі адсорбенти поєднують кращі властивості органічного модифікатора і кремнеземної матриці. Перспективним для модифікації поверхні неорганічних полімерних сполук, що дозволяють здійснювати адсорбцію металовмісних іонів як за рахунок іонного обміну, так і шляхом комплексоутворення. Особливий інтерес як модифікатори поверхні становлять полімери, до складу яких входять четвертинні атоми нітрогену [6–10]. До таких сполук належить полігексаметиленгуанідин (ПГМГ) [11]. Він здатен утворювати стійкі комплекси з іонами перехідних металів як у водному розчині [12, 13], так і після його хімічного закріплення на поверхні кремнеземної матриці [14–16]. Уведення до основного полімерного ланцюга функціональних груп у складі різних органічних сполук дозволяє одержувати нові полімерні матеріали, а їхнє закріплення на поверхні неорганічних носіїв – нові композитні матеріали з цікавими адсорбційними властивостями [17].

Метою даної роботи є одержання кремнезему із хімічно закріпленим на поверхні карбоксиметильованим полігексаметиленгуанідином (ПГМГ-КМ) та дослідження адсорбційних властивостей синтезованого композиту щодо металовмісних аніонів V(V), Cr(VI), Mo(VI) та W(VI).

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

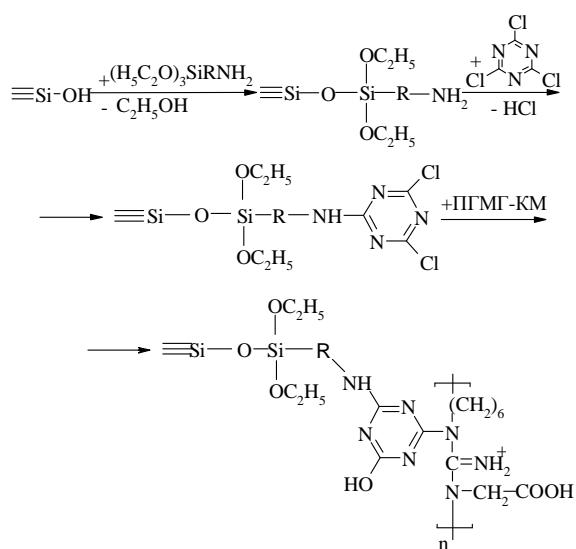
Використаний для модифікації поверхні кремнезему полімер ПГМГ-КМ було синтезовано шляхом взаємодії ПГМГ ( $M_w \approx 10000$ ) з монохлороцтовою кислотою [18]. В одержаному продукті в середньому на одну мономерну ланку ПГМГ припадає 0,29 карбоксильних груп. Як носій використано силікагель (фракція з діаметром частинок 0,1–0,2 мм) з питомою поверхнею 256 м<sup>2</sup>/г.

Хімічне закріплення полімера здійснювали шляхом тристадійного синтезу. На першій стадії одержували аміновмісний силікагель обробкою поверхні толуольним розчином 3-амінопропілтриетоксисилану. Реакційну суміш кип'ятили протягом 3 годин. Після цього синтезовану сполуку відфільтровували і декілька разів промивали розчином толуолу. На другій стадії поверхню висушеного у вакуумі аміновмісного кремнезему активували 5% розчином ціанурхлориду в діоксані [19].

\* контактний автор [fyong@ukr.net](mailto:fyong@ukr.net)

Активацию здійснювали при кімнатній температурі протягом 45 хвилин, періодично перемішуючи реакційну суміш. Потім кремнезем відфільтровували, декілька разів промивали діоксаном, після чого висушували у вакуумі для видалення залишків розчинника. Третя стадія полягала у хімічному закріпленні молекул полімера шляхом їхньої взаємодії з активованою поверхнею модифікованого кремнезему. Закріплення проводили у водному розчині при кімнатній температурі при періодичному перемішуванні реакційної суміші.

Загальну схему синтезу можна зобразити наступним чином:



Факт закріплення полімера на поверхні встановлювали за допомогою ІЧ-спектроскопії, порівнюючи спектри після кожної стадії модифікації. Концентрацію полімера на поверхні визначали за допомогою термогравіметричного аналізу.

Вихідні розчини солей металів з концентрацією 1 мг/мл готували розчиненням точних наважок солей  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  та  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  марки "ос.ч." за методикою, описаною в [20]. Робочі розчини готували з вихідних в день проведення експериментів.

Рівноважні концентрації досліджуваних металів у розчині визначали спектрофотометричним методом відповідно до [21–23] при наступних довжинах хвиль: молібдену (VI) – при  $\lambda = 470$  нм, вольфраму (VI) – при  $\lambda = 610$  нм, хрому (VI) – при  $\lambda = 540$  нм, ванадію (V) – при  $\lambda = 490$  нм на спектрофотометрі СФ-46

(ЛОМО, Росія) з використанням квадратних кювет з довжиною оптичного шляху 1 см.

Ступінь адсорбції ( $R$ ) розраховували за формулою

$$R = (m_{\text{ads}}/m_0) \cdot 100\% = (m_0 - m)/m_0 \cdot 100\%$$

де  $m_0$  – маса металу у вихідному розчині,  $m_{\text{ads}}$  – маса адсорбованого металу,  $m$  – маса металу у рівноважному розчині після адсорбції, яку розраховували як  $m = C \cdot V$ , де  $C$  – рівноважна концентрація металу та  $V$  – об'єм рівноважного розчину.

## РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

При закріпленні ПГМГ-КМ на активованій ціанурхлоридом поверхні в ІЧ-спектрі адсорбента спостерігається інтенсивна смуга поглинання, характерна для імінних груп гуанідину ( $1650 \text{ cm}^{-1}$ ) [11]. При  $1570 \text{ cm}^{-1}$  спостерігається смуга поглинання, що відповідає валентним коливанням зв'язків  $\text{C}=\text{N}$ . Інші характерні смуги закріпленого полімера виділити важко через інтенсивне поглинання адсорбованої води в області  $2900\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$ .

Кількість закріпленого полімера, яка була визначена за допомогою термогравіметричного аналізу, склала 55 мг/г носія.

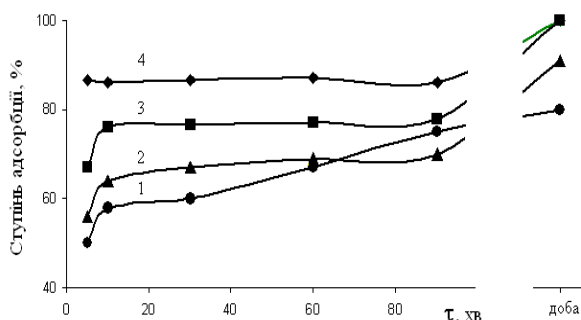
Вивчення адсорбційних властивостей одержаного композиту розпочали з визначення оптимального рН середовища, при якому вилучення досліджених металовмісних аніонів є максимальним. Результати дослідження представлено в таблиці. Згідно цих даних на такому адсорбенті спостерігається кількісне вилучення аніонів Cr (VI) та W (VI) відповідно у кислому та слабколужному середовищі. Максимально можливе вилучення аніонів Mo (VI) та V (V) спостерігається з дистильованої води, що також є характерним і для силікагелів з хімічно закріпленими на їхній поверхні ПГМГ та його амідами з малеїновою та *o*-фталевою кислотами [15–17].

Порівняння даних для адсорбції Cr (VI) (таблиця) свідчить, що аніони хрому краще адсорбуються у присутності іонів амонію, ніж калію. Це можна пояснити інтенсивними обмінними процесами з четвертинним атомом нітрогену полімерного ланцюга ПГМГ-КМ, хімічно закріпленого на поверхні. Аналогічні результати були одержані при дослідженні адсорбції цих аніонів на поверхні силікагелю із хімічно закріпленим ПГМГ [15, 16].

**Таблиця.** Залежність ступеня сорбції металовмісних аніонів силікагелем із закріпленим карбоксиметильованим полігексаметиленгуанідином від кислотності середовища (умови досліджу: маса сорбенту – 0,1 г, час сорбції – 1 доба, об'єм робочих розчинів – 25 мл)

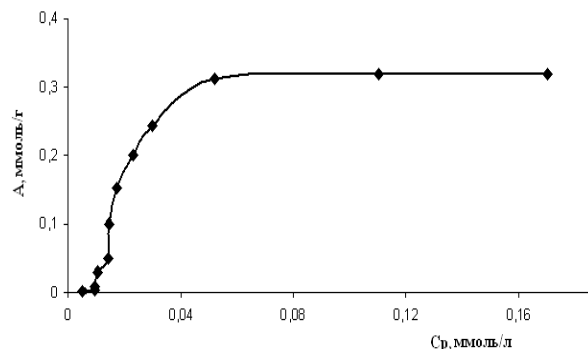
рН	Ступінь сорбції, %				
	W(VI)	Mo(VI)	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	V(V)
1,0	50,0	16,0	70,0	65,0	18,0
1,7	–	45,0	97,0	99,9 [Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] <sup>2-</sup>	47,0
4,0	66,0	82,5	23,0	52,0	45,0
6,9	–	59,0	0	7,5	38,0
дист. вода	49,0	91,0 MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	75,0	90,0	89,0 VO <sub>3</sub> <sup>-</sup> [V <sub>4</sub> O <sub>12</sub> ] <sup>4-</sup>
8,0	99,9 WO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	83,0	65,0	82,0	57,0
9,2	37,0	59,0	4,0	0	16,0

Результати кінетичних досліджень адсорбції металовмісних аніонів синтезованим адсорбентом підсумовано на рис. 1. Аналіз цих даних свідчить, що одержаний іонообмінник із закріпленим полімером має гірші кінетичні властивості, ніж комплексоутворюючі хімічно модифіковані кремнезему, оскільки кількісне вилучення аніонів Cr(VI) і W(VI) та максимально можливе вилучення аніонів V(V) та Mo(VI) на ньому відбувається протягом доби.

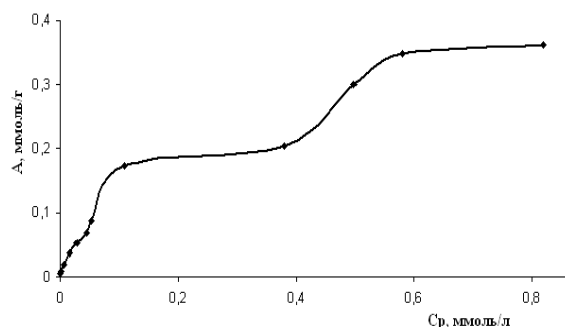


**Рис. 1.** Залежність ступеня сорбції металовмісних аніонів силікагелем із ковалентно закріпленим ПГМГ-КМ від часу контакту у статичному режимі адсорбції: 1 – V(V) (дист. вода); 2 – Mo(VI) (дист. вода); 3 – Cr(VI) (рН = 1,7); 4 – W(VI) (рН = 8,0)

Для встановлення сорбційної ємності силікагелю з хімічно закріпленим на поверхні ПГМГ-КМ були побудовані ізотерми сорбції досліджених металовмісних аніонів (для аніонів молібдену та хрому вони наведені на рис. 2 і 3 відповідно).



**Рис. 2.** Ізотерма адсорбції аніонів Mo(VI) на силікагелі з хімічно закріпленим ПГМГ-КМ (дист. вода)



**Рис. 3.** Ізотерма адсорбції аніонів Cr(VI) на силікагелі з хімічно закріпленим ПГМГ-КМ (рН = 1,7)

Встановлено, що сорбційна ємність синтезованого композиту є найвищою у випадку адсорбції аніонів W(VI) і досягає 6 ммоль/г, для Mo(VI) – 0,32 ммоль/г, для Cr(VI) – 0,41 ммоль/г, для V(V) – 0,42 ммоль/г. Як видно з рис. 3, ізотерма адсорбції аніонів Cr(VI) має виражений ступінчастий характер. Це може свідчити про полімолекулярну адсорбцію цих аніонів у вигляді дихромат-іонів.

### ВИСНОВКИ

Шляхом тристадійного синтезу на поверхні кремнезему був закріплений ПГМГ-КМ. Одержаний композит у кислому та слабколужному середовищах кількісно вилучає аніони Cr(VI) та W(VI) відповідно, а також вилучає до 90% аніонів Mo(VI) та V(V) у нейтральному середовищі. За своїми кінетичними характеристиками синтезований адсорбент більш близький до полімерних, оскільки максимальний ступінь вилучення на ньому спостерігається протягом доби. Здатність синтезованого композиту кількісно вилучати досліджені аніони можна використати для розробки гібридних методів аналізу, зокрема з використанням для детектування металів у фазі сорбента рентгенофлуоресцентної спектроскопії.

## ЛІТЕРАТУРА

1. *Jal P.K., Patel S., Mishra B.K.* Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // *Talanta*. – 2004. – V. 62, N 5. – P. 1005–1028.
2. *Biernat J.F., Konieczka P., Tarbet B.J. et al.* Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species // *Separ. Purif. Methods*. – 1994. – V. 23, N 2. – P. 77–348.
3. *Зайцев В.Н.* Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
4. *Zolotov Yu.A., Tsyisin G.I., Morosanova E.I., Dmitrenko S.G.* Sorption preconcentration of microcomponents for chemical analysis // *Russ. Chem. Rev.* – 2005. – V. 74, N 1. – P. 37–60.
5. *Ekinci C., Koklu U.* Determination of vanadium, manganese, silver and lead by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration on silica-gel modified with 3-aminopropyltriethoxysilane // *Spectrochim. Acta. B.* – 2000. – V. 55, N 9. – P. 1491–1495.
6. *Pirogov A.V., Svintsova N.V., Kuzina O.V. et al.* Silicas modified by polyelectrolyte complexes for the ion chromatography of anionic complexes of transition-metals // *Fresen. J. Anal. Chem.* – 1998. – V. 361, N 3. – P. 288–293.
7. *Svintsova N.V., Smolenkov A.D., Krokhin O.V. et al.* Use of new surface-modified sorbents based on silica gel for the determination of anionic transition-metal complexes by ion chromatography // *J. Anal. Chem.* – 1998 – V. 53, N 4. – P. 347–350.
8. *Поліщук Л.М., Яновська Е.С., Янишпольський В.В. та ін.* Визначення аніонних форм Мо(VI), W(VI), Cr(VI), As(V), V(V) та P(V) з використанням силікагелю з *in situ* іммобілізованим полііоном // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2007. – № 6. – С. 119–123.
9. *Tertykh V.A., Polishchuk L.M., Yanovska E.S., Dadashev A.D.* Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers // *Adsorpt. Sci. Technol.* – 2008 – V. 26, N 1–2. – P. 59–68.
10. *Tertykh V., Polishchuk L., Yanishpolskii V. et al.* Adsorption properties of functional silicas towards some toxic metal ions in water solutions // *Recent Advances in Adsorption Processes for Environmental Protection and Security* / Eds. J.P. Mota, S. Lyubchik. – Dordrecht: Springer, 2008. – P. 119–132.
11. *Гембицький П.О., Войцєва І.І.* Полімерний біоцидний препарат полігексаметиленгуанідин. – Запоріжжя: Поліграф, 1998. – 44 с.
12. *Нижник Т.Ю., Астрелін І.М., Максименко Г.М. та ін.* Флокуляційний метод видалення іонів важких металів із стоків // *Вісник ЧДТУ*. – 2004. – № 3. – С. 132–134.
13. *Нижник В.В., Нижник Т.Ю., Астрелін І.М., Толстопалова Н.М.* Асоціація іонів металів з водорозчинним полігексаметиленгуанідном солянокислим // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2006. – № 6. – С. 120–124.
14. *Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Ахманова М.В. и др.* Сорбционные свойства полиаминов по отношению к платиновым металлам и золоту // *Журн. неорг. химии*. – 1992. – Т. 37, № 3. – С. 649–656.
15. *Yanovska E.S., Dadashev A.D., Tertykh V.A.* Inorganic anion-exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // *Functional Materials*. – 2009. – V. 16, N 1. – P. 105–109.
16. *Дадашев А.Д., Яновська Е.С., Тьортих В.А.* Застосування кремнезему з іммобілізованим полігексаметиленгуанідингідрохлоридом в передконцентруванні та визначенні катіонів перехідних металів і металовмісних аніонів // *Наукові записки НаУКМА, сер. хім. науки і техн.* – 2009. – Т. 92. – С. 23–27.
17. *Дадашев А.Д., Тьортих В.А., Яновська Е.С.* Адсорбція металвмісних аніонів V(V), Mo(VI), W(VI) та Cr(VI) силікагелем із хімічно закріпленим амідом малеїнової кислоти і полігексаметиленгуанідину // *Доп. НАН України*. – 2011. – № 1. – С. 126–130.
18. *Бойко В.В., Дмитриева Т.В., Борницкий В.И.* Масс-спектрометрическое исследование термодеструкции карбоксиметилпроизводных полигуанидингидрохлоридов // *Полимерный журнал*. – 2009. – Т. 31, № 2. – С. 119–125.
19. *Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V.* Adsorption and chemisorption of enzymes and other natural macromolecules on silicas. // *Adsorption on Silicas* / Ed. E. Papirer. – New York: Marcel Dekker, 2000. – P. 523–564.
20. *Коростылев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. – Москва: Наука, 1964. – 399 с.
21. *Марченко З.М.* Фотометрическое определение элементов. – Москва: Мир, 1971. – 502 с.
22. *Бусев А.И., Иванов В.И., Соколова Т.А.* Аналитическая химия вольфрама. – Москва: Наука, 1976. – 240 с.
23. *Музгин В.Н., Халезина Л.В., Золотавин В.Л., Безруков И.Я.* Аналитическая химия ванадия. – Москва: Наука, 1981. – 215 с.

Поступила 31.05.2011, принята 06.06.2011

**Адсорбция анионов V(V), Cr(VI), Mo(VI) и W(VI)  
силикагелем с закрепленным карбоксиметилированным  
полигексаметиленгуанидином**

**А.Д. Дадашев, В.А. Тертых, Э.С. Яновская, А.А. Гиль, К.В. Янова, В.С. Кутянина**

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины  
ул. Генерала Наумова 17, Киев 03164, Украина, fyong@ukr.net*

*Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, химический факультет  
ул. Владимирская 62а, Киев 01033, Украина*

*Украинский государственный химико-технологический университет  
просп. Гагарина 8, Днепропетровск 49005, Украина*

*Осуществлено химическое связывание карбоксиметилированного полигексаметиленгуанидина с поверхностью модифицированного кремнезема и охарактеризован синтезированный композит. Исследованы адсорбционные свойства модифицированного кремнезема по отношению к металлсодержащим анионам V(V), Cr(VI), Mo(VI) и W(VI). Показана возможность количественного извлечения анионов Cr(VI) и W(VI) соответственно в кислой и слабощелочной среде.*

**Adsorption of Anions V(V), Cr(VI), Mo(VI) and W(VI)  
by Silica Gel with Anchored Carboxymethylated Polyhexamethyleneguanidine**

**A.D. Dadashev, V.A. Tertykh, E.S. Yanovska, A.A. Gil', K.V. Yanova, V.S. Kutjanina**

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine  
17 General Naumov Street, Kyiv 03164, Ukraine, fyong@ukr.net*

*Taras Shevchenko National University of Kyiv, Department of Chemistry  
62a Volodymyrs'ka Street, Kyiv 01033, Ukraine*

*Ukrainian State University of Chemical Technology  
8 Gagarin Street, Dnipropetrovsk 49005, Ukraine*

*Carboxymethylated polyhexamethyleneguanidine has been chemically bound with modified silica surface and synthesized composite has been characterized. Adsorption properties of obtained adsorbent have been studied with respect to metal-containing anions of V(V), Cr(VI), Mo(VI) and W(VI). The possibility of quantitative extraction of Cr(VI) and W(VI)-anions in the acidic and weakly alkaline media respectively has been shown.*