

УДК 541.183

СОРБЦИОННАЯ ИММОБИЛИЗАЦИЯ КСИЛЕНОЛОВОГО ОРАНЖЕВОГО НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНОГО МАТЕРИАЛА

© 2003 С. В. Корнеев, Ю. В. Холин

Сорбцией силикагелем ксиленолового оранжевого (КО) из водных растворов с pH 1.68 в статических условиях получены гибридные органо-минеральные материалы с удельными концентрациями КО до $1.7 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹. Определены коэффициенты диффузии КО в приповерхностном слое силикагеля и константа сорбционного равновесия, изучена устойчивость материала к вымыванию красителя. Данные спектроскопии диффузного отражения использованы для обсуждения состояния КО на поверхности. Охарактеризовано связывание материала ионов Cu²⁺ и Co²⁺.

В последние годы неуклонно растет интерес к гибридным материалам на основе кремнезема и органических аналитических реагентов. Эти материалы, сочетающие механические и морфологические свойства неорганической матрицы и химические свойства органических реагентов, находят применение в сорбции, твердофазной экстракции и тестовом анализе. Наиболее простой метод получения гибридных материалов сводится к сорбционной иммобилизации органического реагента на поверхности кремнезема, зачастую в присутствии поверхностно-активного вещества [1-7]. Выбор оптимальных условий синтеза и использования гибридных материалов требует сведений о кинетике сорбции и параметрах сорбционных равновесий, а также о физико-химических и аналитических свойствах полученного сорбента. В настоящей работе приведены результаты изучения процесса сорбционной модификации кремнезема красителем ксиленоловым оранжевым (КО) и характеристики гибридного материала. Выбор в качестве объекта исследования КО обусловлен его способностью образовывать с ионами металлов прочные интенсивно окрашенные комплексы, что открывает перспективы использования гибридного материала в твердофазном спектрофотометрическом и тестовом визуальном анализе суммы тяжелых металлов.

Экспериментальная часть

Ксиленоловый оранжевый (3,3-бис-*N,N*,ди(карбоксиметил)-аминометил-*o*-крезол сульфофталеин, H₆L, КО) квалификации «чда» (Московский завод химреактивов им. Войкова) очищали по методике [8]. В табл. 1 приведены значения логарифмов ступенчатых констант ступенчатой протонизации КО.

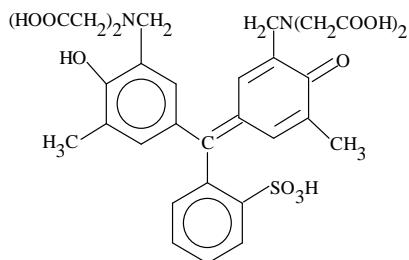


Таблица 1. Логарифмы ступенчатых констант протонизации КО [9]

Ступень протонизации i	lg K _{Hi} (I=0.1 моль·л ⁻¹)	Функциональная группа
1	12.61	≡ NH ⁺
2	9.68	≡ NH ⁺
3	7.34	-OH
4	3.56	-COOH
5	2.16	-COOH
6	2.06	-COOH

Сорбционная иммобилизация ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля и физико-химические свойства гибридного материала

Исходный раствор КО готовили растворением точной навески красителя в 1 л. стандартного оксалатного буферного раствора с pH 1.68, а рабочие растворы – разбавлением исходного этим же буферным раствором. Силикагель получали из гидрогеля метилкремниевой кислоты (НПО «Сорби», Рег. № Р.05.99/ 00646), для чего гидрогель высушивали при 120 °C и прокаливали в течение 3 часов при 450 °C. Удельная поверхность силикагеля составляла 117±6 м²/ г, диаметр частиц – 30-120 мкм, насыпная плотность 0.73±0,01 г·см⁻³, истинная – 2.18±0,01 г·см⁻³, коэффициент пористости, рассчитанный по истинной и насыпной плотностям, 0.662.

Использовали стандартные буферные растворы (ГОСТ 8.135-74); соли NaCH₃COO («чда»), Cu(NO₃)₂ («хч»), CoSO₄ («чда»).

Удельную поверхность силикагеля определяли методом тепловой десорбции аргона согласно ГОСТ 23401-90, диаметр частиц – наблюдением в оптический микроскоп МБИ-6. Истинную плотность образца находили пикнометрически по методике [10].

При исследовании сорбции КО в контактные колбы помещали точные навески силикагеля массой (0.08-0.09 г) и добавляли 50 мл рабочих 8·10⁻⁵– 2·10⁻⁴ моль·л⁻¹ растворов КО. Периодически в течение 30 суток отбирали аликвоты раствора и спектрофотометрически определяли текущие концентрации КО. Измерения проводили на спектрофотометре Specord M-40 при длине волн 432 нм.

Полученный гибридный материал (СГ/ КО) отделяли от раствора фильтрованием (фильтр «синяя лента»), промывали водой до отрицательной реакции на оксалат-ион (pH промывного раствора 5.5–5.8) и высушивали при 105 °C в течение 12 часов.

Устойчивость адсорбированного КО к вымыванию исследовали в статических условиях. Суспензии точных навесок материала в 50 мл воды (pH 5-6) механически перемешивали, периодически отбирали аликвоты по 0.5 мл и спектрофотометрически измеряли концентрацию КО в растворе. После 30-45 минут перемешивания концентрации КО в растворах стабилизировались.

Изучая сорбцию ионов Cu²⁺ и Co²⁺ материалом СГ/ КО, в контактные колбы помещали точные навески материалов (0.048-0.053 г), 50 мл растворов солей Co(II) или Cu(II) в ацетатном буфере с pH 5.5. Начальные концентрации солей составляли 1.0·10⁻⁴ моль·л⁻¹. Суспензии перемешивали механически в течение 20 мин (предварительные эксперименты показали, что этого времени достаточно для достижения равновесия в сорбционных системах), отделяли фильтрованием, промывали дистиллированной водой и сушили при 105 °C при атмосферном давлении в течение 12 час.

Все сорбционные измерения проведены при температуре (20± 1 °C).

Спектры диффузного отражения материалов измеряли на приборе Specord-M40 с измерительной приставкой R 8% d относительно стандарта отражения MgO. По степеням отражения (R) находили значения функции Кубелки-Мунка

$$F = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (1)$$

Выполняя микрозондовый рентгеноспектральный анализ, образцы измельчали в вибромельнице, прессовали в пластины (толщина 1 мм, площадь 3 мм²) и помещали на алюминиевую подложку; рентгеновские спектры измеряли на электронном микроскопе ЭММА-4 с рентгеновским микроанализатором при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе зонда 90 мА (использовалась волновая дисперсия, кристалл LiF). Для количественного определения использовался медный эталон.

Результаты и обсуждение

Для описания кинетики сорбции КО силикагелем использовали модель «сорбции из полубесконечного раствора» [11]. Начальный этап сорбции описывает уравнение

$$C(\tau) = C(0) \times (1 - 2 \cdot b \cdot \tau^{1/2}), \quad (2)$$

где C(0) – начальная концентрация сорбтива в растворе, C(τ) – концентрация сорбтива в момент времени τ, с,

$$b = a \cdot \left[\frac{\rho \cdot D}{\pi} \right]^{1/2} \cdot (1 + \beta), \quad (3)$$

a – геометрический фактор [11], ρ – коэффициент пористости, β – константа сорбционного равновесия, D – коэффициент диффузии сорбтива в приповерхностном слое. Типичный пример зависимостей $C(\tau)/C(0)$ от $\tau^{1/2}$ представлен на рис. 1.

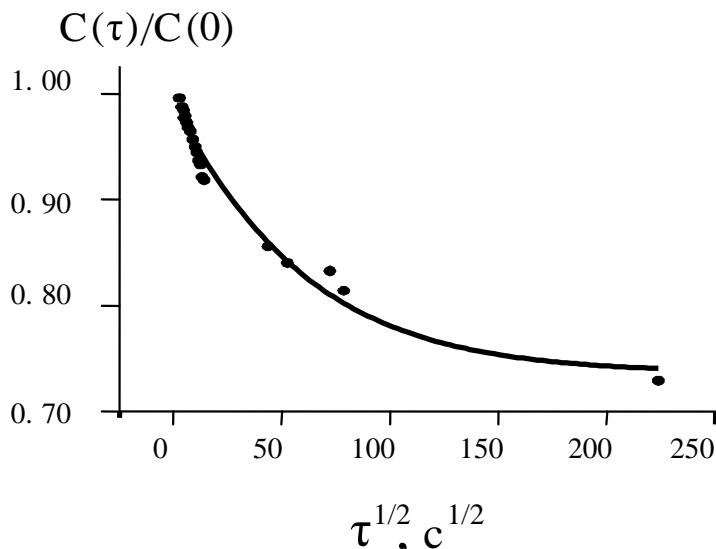


Рис.1. Изменение концентрации КО в растворе (начальная концентрация КО $8.0 \cdot 10^{-5}$ моль / л).

Обработкой линейным методом наименьших квадратов (МНК) начальных участков зависимостей $C(\tau)$ нашли коэффициенты b и по уравнению (3) рассчитали значение коэффициента диффузии $D = (5.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$, на несколько порядков меньшее, чем величины, характеризующие процессы сорбции ионов H^+ и Cu^{2+} кремнеземами, химически модифицированными аминогруппами [11, 12]. Очевидно, большие размеры молекулы КО обуславливают ее сравнительно невысокую подвижность как в растворе, так и в порах сорбента.

Сорбированный КО достаточноочно прочно удерживается на поверхности: в зависимости от концентрации адсорбированного КО вымыванию подвергается лишь 5-7% красителя. Эти данные указывают на то, что для обеспечения высокой устойчивости гибридного материала к вымыванию органического реагента не всегда необходимо введение ПАВ.

Моделируя сорбционные равновесия, по разности начальных (N_a) и равновесных (N_s) количеств вещества КО в растворах находили величины адсорбции

$$X = \frac{N_a - N_s}{m}, \quad (4)$$

где X – адсорбция, моль·г⁻¹, m – масса навески силикагеля, г. Для обработки изотерм сорбции КО (рис. 2) использовали уравнение изотермы Ленгмюра¹

$$X = t \times \frac{\beta \cdot [\text{КО}]}{1 + \beta \cdot [\text{КО}]}, \quad (5)$$

где t – удельная концентрация сорбционных центров, моль·г⁻¹; $[\text{КО}]$ – равновесная концентрация красителя в растворе, моль·л⁻¹. Для расчета неизвестных (подгоночных) параметров t и β нелинейным МНК минимизировали критериальную функцию

¹ Использование уравнения (5) предполагает, что имеет место идеальная монослойная адсорбция на энергетически однородной поверхности.

$$U = \sum_{k=1}^N \Delta_k^2 , \quad (6)$$

где k – номер точки изотермы адсорбции, N – число точек, $\Delta_k = X_k^{\text{расчет}} - X_k^{\text{эксп.}}$.

Сорбционная емкость силикагеля $t = (2.4 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹, $\lg \beta = 4.1 \pm 0.3$. По критерию χ^2 модель адекватна эксперименту.

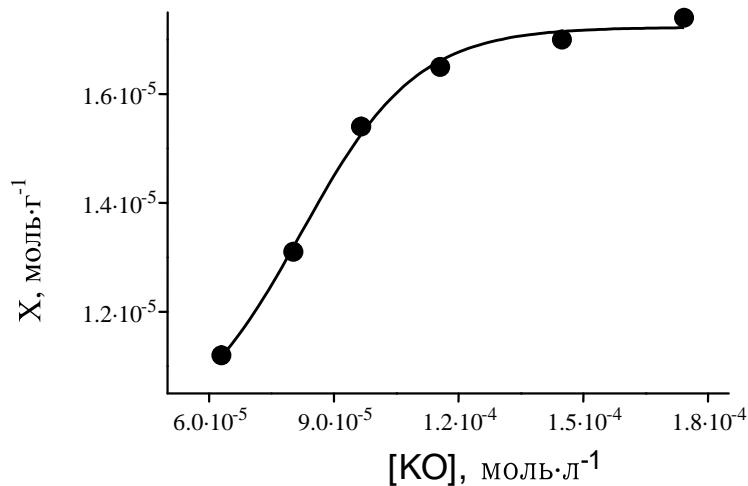


Рис.2. Изотерма сорбции КО.

Уравнение Ленгмюра допускает преобразование к виду:

$$\frac{[KO]}{X} = \frac{1}{\beta \cdot t} + \frac{[KO]}{t} . \quad (7)$$

Близкий к линейному характер зависимости $[KO] / X$ от $[KO]$ (рис. 3) подтверждает справедливость модели идеальной адсорбции. Применив к зависимости (7) линейный МНК, рассчитали значения $t = (2.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹ и $\lg \beta = 4.2 \pm 0.2$, в пределах погрешностей совпадающие с оценками нелинейного МНК.

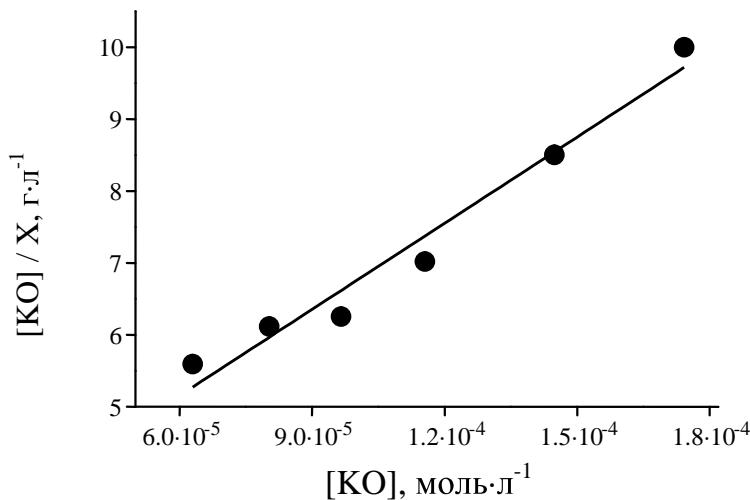


Рис. 3. Линеаризованная изотерма сорбции КО.

На рис. 4 приведены зависимости функции Кубелки-Мунка (F) от длины волны при различных величинах адсорбции КО. При минимальной концентрации КО наблюдается одна широкая полоса поглощения с максимумом при 415 нм. Очевидно, на поверхности доминирует форма H_3L^{3-} , в растворах преобладающая в интервале pH 4.5 – 6.5. В водных растворах максимум поглощения этой формы (а также формы H_4L^{2-}) наблюдается при 432-435 нм [8, 9]. С повышением концентрации КО на поверхности положение максимума этой полосы поглощения немного сдвигается в коротковолновую область и появляется плечо при 525-540 нм. Разложение спектров на Гауссовские составляющие показывает наличие двух полос: одной, с максимумом при 405-410 нм, и другой – с максимумом при 525 нм. Вероятно, проявляется поглощение формы H_2L^{4-} , максимум поглощения которой в водном растворе приходится на при 578-580 нм [8, 9]. Значительно смещение максимумов поглощения в коротковолновую область указывает на существенное изменение микроокружения молекул красителя при его иммобилизации на поверхности силикагеля, сопровождающейся образованием водородных связей. Проявление поглощения формы H_2L^{4-} служит признаком частичной нейтрализации поверхностных кислых силанольных групп по мере заполнения поверхности красителем.

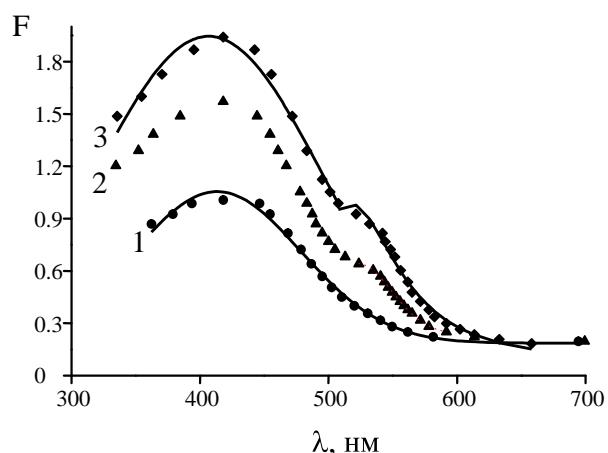


Рис. 4. Спектры поглощения КО на поверхности силикагеля при концентрациях КО $1.3 \cdot 10^{-5}$ (1), $1.5 \cdot 10^{-5}$ (2) и $1.7 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹.

Изучена способность материала адсорбировать ионы Cu^{2+} и Co^{2+} . В результате сорбции (при pH 5.5) в спектре поглощения (рис. 5) появляется полоса поглощения с максимумом при ~600 нм, материал приобретает пурпурно-красное окрашивание. Согласно данным работы [13] и проведенных нами исследований, комплексам КО с Cu(II) (CuH_3L^-) и Co(II) (CoH_3L^-), доминирующими в водных растворах при pH 5-7, присущи полосы поглощения с максимумами при 580 и 575 нм соответственно. Данные микрозондового рентгеноспектрального анализа показывают, что после контакта материала с водным раствором

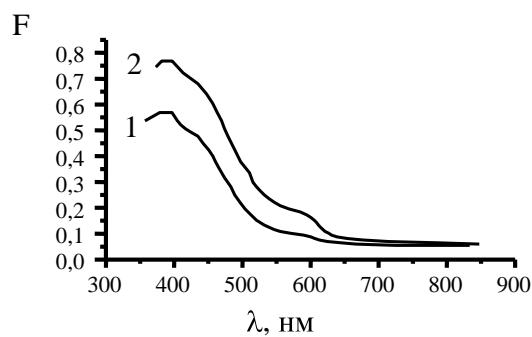


Рис. 5. Спектры поглощения материала после адсорбции ионов Co^{2+} (кривая 1, удельные концентрации: КО – $1.3 \cdot 10^{-5}$ М·г⁻¹, Co(II) – $8 \cdot 10^{-6}$ моль·г⁻¹) и Cu^{2+} (кривая 2, удельные концентрации: КО – $1.7 \cdot 10^{-5}$ М·г⁻¹, Co(II) – $1 \cdot 10^{-5}$ моль·г⁻¹).

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в рентгеновских спектрах образцов появляются эмиссионные полосы с $\lambda^{\max}=1,546 \text{ \AA}^0$ (рис.6), которые можно охарактеризовать как $K_{\alpha 1,2}$ полосы меди с $\lambda^{\max}=1,546 \text{ \AA}^0$ [14], а удельные концентрации сорбированной $\text{Cu}(\text{II})$ составляют от $6.3 \cdot 10^{-6}$ до $1.0 \cdot 10^{-5}$ моль· g^{-1} в зависимости от удельной концентрации КО.

Высокая степень извлечения ионов металлов из растворов (до 90-95%) и контрастность перехода окраски при образовании на поверхности металлокомплексов создают перспективы использования материала как группового реагента в визуальном тестовом анализе.

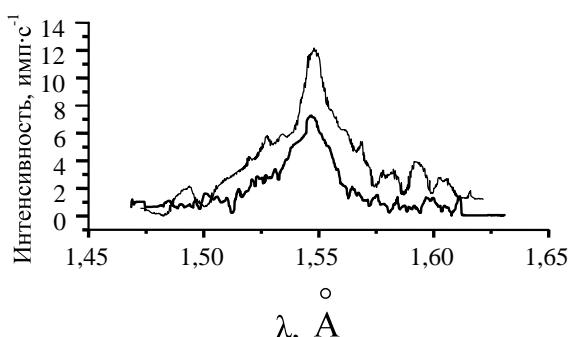


Рис. 6. Рентгеновские спектры материала СГ/КО с сорбированной $\text{Cu}(\text{II})$.

Авторы глубоко благодарны канд. хим. наук, ст. науч. сотр. Н. В. Борисенко (Институт химии поверхности НАНУ) за измерение удельной поверхности силикагеля.

Выводы

1. Методом сорбционного закрепления в статических условиях ксиленолового оранжевого на поверхности силикагеля получен гибридный органо-минеральный материал, перспективный для использования в визуальном тестовом анализе. В статических условиях при pH 5-6 с поверхности вымывается 5-7% реагента.

2. Показано, что начальный этап сорбции КО на поверхности силикагеля можно описать кинетической моделью «сорбции из полубесконечного раствора»; коэффициенты диффузии КО в приповерхностном слое составили $(5.8 \pm 1.8) \cdot 10^{-9} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$.

3. Адекватной для описания равновесия сорбции КО является модель идеальной монослойной адсорбции на энергетически однородной поверхности. Логарифм константы сорбционного равновесия равен $\lg \beta = 4.1 \pm 0.3$.

5. В слабокислой среде степень извлечения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из разбавленных растворов достигает 90-95%.

Литература

1. Zaporozhets O.A., Tsukalo L.Ye. Talanta. 2002. V.58. P.861-868.
2. Zaporozhets O.A., Petruniok N., Bessarabova O., Sukhan V. Talanta. 1999. V.49. P.899-906.
3. Zaporozhets O.A., Gauer O., Sukhan V. Colloids and Surfaces. A: Physicochem. and Eng. Asp. 1999. V.147. P.273-281.
4. Zaporozhets O.A., Nadzhatova O.Yu., Verba V.V., Dolenko S.A., Keda T.E., Sukhan V.V. Analyst. 1998. V.123. P.1583-1586.
5. Kocjan R., Przeszlakowski S. Talanta. 1992. V.39. P.63-68.
6. Kocjan R., Garbacka M. Talanta. 1994. V.41. P.131-133.
7. Kocjan R. Analyst. 1992. V.117. P.741-743.
8. Murakami M., Yoshino T., Harasawa S. Talanta. 1967. V.4. P.1295-1303.
9. Gholidand M.B., Bamdad F., Chasemi J. Talanta. 1998. V. 46. P.875-894.

10. Воскресенский П.И. Техника лабораторных работ. М.:Химия, 1967. С. 479-480.
11. Zhmud B. V., Pecheniy A. B., Golub A.A. Functional Materials. 1995. V. 2. № 1. Р. 44-49.
12. Севастьянова О. Б., Жмудь Б. В., Голуб О.А. Вісн. Київського ун-ту. Хімія. 1997. Вип. 34. С. 89-95.
13. Булатов М.И. Журн. неорг. химии. 1968. Т. 13. С. 3002-3005.
14. Вайнштейн Э.Е. Рентгеновские спектры атомов в молекулах химических соединений и сплавах. М.: Изд-во АН СССР. 1950.

Поступила в редакцию 15 декабря 2003 г.

Kharkov University Bulletin. 2003. №596. Chemical Series. Issue 10(33). S. V. Korneev, Yu. V. Kholin. The sorption immobilization of Xylenol Orange on silica gel surface and physico-chemical properties of hybrid material.

The novel hybrid material was obtained through sorption of Xylenol Orange (XO) from aqueous solutions at pH 1.68 on silica gel surface in statical conditions. The specific concentrations of XO were up to $1.74 \cdot 10^{-5}$ mol·g⁻¹. The coefficients of diffusion of XO in the subsurface layer of silica gel and the constant of the sorption equilibrium were found. The stability of the material to washing-out was investigated. The data of the reflectance spectroscopy were used to discuss the state of XO on the surface. The binding of the Cu²⁺ and Co²⁺ ions by the material was characterized.