

ХИМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

УДК 544.77:547.1'128

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА МОНОЛИТНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ КРЕМНЕЗЕМА

© 2009 А. М. Фролова, А. П. Бойченко, О. Ю. Коновалова, Л. П. Логинова

В этой работе систематически исследовано влияние соотношения компонентов реакционной смеси и кислотности на механические и сорбционные свойства монолитных кремнеземов, перспективных для использования в методах разделения и концентрирования. Определены оптимальные условия получения механически прочных монолитных сорбентов. Исследовано влияние кислотности реакционной среды на сорбционную емкость монолитов. Устранены противоречия в данных о константах диссоциации малахитового зеленого. Изучена кинетика процесса сорбции на монолитных сорбентах и условия их предварительной подготовки.

Ключевые слова: монолит, кремнезем, малахитовый зеленый, сорбция, золь-гель процесс.

1. Введение

Монолит кремнезема представляет собой сплошной (непрерывный) блок пористого материала с бимодальным распределением размеров пор – макропоры и мезопоры [1, 2]. Широкое исследование монолитных наноструктурированных материалов на рубеже XX и XXI века дало возможность миниатюризировать оборудование для колоночной и тонкослойной хроматографии, значительно увеличить скорость хроматографического разделения без потери селективности и эффективности и снизить расход компонентов подвижной фазы, зачастую токсичных [1].

Наиболее распространенным методом получения монолитов является золь-гель синтез [2, 3], который позволяет обеспечить высокую чистоту исходных материалов, однородность получаемого продукта, а также регулировать наноструктуру материалов, изменяя состав реакционной смеси. В настоящее время в продаже имеются монолитные колонки для высокоэффективной жидкостной хроматографии, а также пластины для тонкослойной хроматографии с монолитным слоем сорбента. Однако они очень дороги, что препятствует их широкому использованию. Для выяснения аналитических возможностей монолитных сорбентов многие исследователи пытаются самостоятельно получать монолиты в лаборатории. Однако при этом основной проблемой остается низкая воспроизводимость свойств монолитных сорбентов [1].

В наших предыдущих работах [4, 5] были подобраны методики синтеза и условия получения тонких монолитных слоев сорбента на стеклянной подложке, которые могут применяться в тонкослойной хроматографии для разделения смесей органических веществ. Было установлено, что для получения прочных слоев сорбента, хорошо закрепленных на поверхности подложки, в реакционную смесь, содержащую тетраэтоксисилан (ТЭОС), спирт, воду, а также компоненты, поддерживающие pH реакционной смеси, необходимо вводить добавки цетилпиридиний хлорид (ЦПХ) и диметилформамид (ДМФА) [4, 5]. В ходе систематического исследования влияния режима сушки на свойства монолитных материалов установлены оптимальный режим и максимальная температура высушивания, которые используются в этой работе для получения монолитных сорбентов.

Цель этой работы состоит в выяснении влияния соотношения компонентов реакционной смеси и кислотности на механические и сорбционные свойства монолитных кремнеземов, перспективных для использования в методах разделения и концентрирования.

2. Экспериментальная часть

2.1. Реактивы

Для синтеза монолитных сорбентов использовали тетраэтоксисилан, этиловый спирт (объемная доля 96 %) (EtOH), диметилформамид (Merck, Германия), цетилпиридиний хлорид (98.6 % основного вещества, Merck, Германия). Для промывки полученных сорбентов использовали ацетонитрил (ч., Реахим, Россия). Сорбционные свойства монолитных сорбентов исследовали

довали по отношению к малахитовому зеленому (ч.д.а., Шосткинский завод хим. реактивов). Для приготовления буферных растворов использовали калия тетраоксалат дигидрат, калия гидроталат, натрия ацетат тригидрат, натрия дигидрофосфат, калия гидрофосфат, натрия тетраборат декагидрат, хлороводородную кислоту квалификации х.ч., уксусную кислоту квалификации ч.д.а. В качестве сорбента для тестирования методик изучения сорбционных свойств монолитных сорбентов применяли силикагель Silica L 5/40 (Chemapol, Чехия).

2.2. Оборудование

Микроструктуру монолитных сорбентов наблюдали с помощью электронного сканирующего микроскопа JSM-840. Спектры поглощения в видимой области регистрировали на фотометре КФК-3 (г. Загорск, Россия). Растворы фотометрировали против холостого раствора, содержащего все реагенты, кроме фотометрируемого. Фотометрирование проводили в стеклянных кюветах длиной 0.3 см. Электродвижущую силу (э.д.с.) измеряли с использованием компенсационной схемы (потенциометр Р 307, рН-метр милливольтметр рН-121 как нуль-инструмент), стандартное отклонение измерения э.д.с. составляло 0.2 мВ. Потенциометрическая ячейка состояла из стеклянного электрода ЭСЛ-63-07 и хлоридсеребряного полуэлемента сравнения ЭВЛ-1М3.1. Градуировку потенциометрической ячейки проводили по стандартным буферным растворам с рН 9.18; 6.86; 4.01; 3.56 и 1.68 ($t = 25.0$ °С). При изучении сорбции малахитового зеленого раствор красителя с известной навеской сорбента перемешивали на аппарате для встряхивания АБУ-60 ТУ 64-1-2451-78.

2.3. Методика получения монолитных сорбентов

Монолитные сорбенты получали золь-гель методом. Основные стадии синтеза включали: (I) гидролиз ТЭОС в кислой или щелочной среде в присутствии спирта; (II) формование монолита; (III) образование геля; (IV) старение геля; (V) сушку – удаление жидкости из пространственной структуры геля. Для предотвращения растрескивания сорбента в ходе сушки в реакционную смесь добавляли ДМФА и ЦПХ. Монолитные материалы для изучения сорбционных свойств получали, смешивая ТЭОС, буферный раствор, ДМФА и раствор $7 \cdot 10^{-3}$ М ЦПХ в этаноле при заданном отношении количеств веществ ТЭОС : H_2O : ДМФА : EtOH. Смесь интенсивно перемешивали с использованием магнитной мешалки в течение 40 мин. Сорбент формовали в виде компактного блока в медицинских шприцах и сушили в сушильном шкафу в течение 3 суток при 90-95 °С. В течение первых суток температуру в сушильном шкафу постепенно повышали от 40 °С до 60 °С со скоростью 10 °С/ч до помутнения раствора в шприцах (стадия гелеобразования), затем температуру в сушильном шкафу доводили до 90-95 °С с той же скоростью. Высушенный образец сорбента представлял собой цилиндр с диаметром около 10 мм, и легко извлекался из медицинского шприца.

2.4. Методика определения константы ионизации малахитового зеленого

Для определения константы диссоциации малахитового зеленого использовали данные об изменении поглощения раствора малахитового зеленого с концентрацией $4.7 \cdot 10^{-5}$ М в зависимости от рН раствора. Значения рН варьировали с использованием ацетатных буферных растворов с рН от 4.1 до 5.6 и фосфатных буферных растворов с рН от 6.2 до 8.1 и измеряли потенциометрически. Буферные растворы готовили с постоянной ионной силой 0.1 М, поддерживаемой компонентами буфера. Расчеты константы проводили по программе Clinp 2.1 (Холин Ю.В., Мерный С.А., Коняев Д.С. <http://www.bestnet.kharkov.ua/kholin/clinp.html>).

3. Результаты и обсуждение

3.1. Влияние условий получения монолитов на их механические свойства и пористость

Для проведения золь-гель синтеза достаточным является наличие прекурсора, например ТЭОС, а также воды, атом кислорода которой осуществляет нуклеофильную атаку молекулы ТЭОС [2]. В ходе гидролиза происходит образование малорастворимых полисилоксанов, что приводит к расслоению реакционной смеси. Чтобы избежать расслаивания смеси на начальных стадиях гидролиза прекурсора, в реакционную смесь при золь-гель синтезе вводят органический растворитель, чаще всего нормальный спирт. Однако добавки растворителя влияют на

кинетику гелеобразования и могут изменять механизм реакции гидролиза ТЭОС [2]. Спирт также может вступать в реакции этерификации и алкоголиза [2].

Соотношение компонентов в реакционной смеси в ходе золь-гель синтеза влияет на структуру сорбентов, в частности, на распределение пор внутри монолита, сорбционные и механические свойства сорбента. Для оптимизации условий получения монолитных сорбентов нами были исследованы следующие соотношения (моль/моль) компонентов реакционной смеси: отношение ТЭОС к H₂O изменяли от 0.56 до 0.10; ТЭОС к этанолу от 0.37 до 1.67; ТЭОС к ДМФА от 0.62 до 2.00 (Табл. 1).

Таблица 1. Соотношение количеств вещества компонентов (моль/моль) в реакционных смесях для получения монолитов кремнезема методом золь-гель синтеза

№ методики	ТЭОС	H ₂ O	ДМФА	Этанол	HF	HNO ₃	NH ₃	-lg c(H ⁺)
1 [6]	1.0	10	1.6	1.8		5.0·10 ⁻⁵		3.6
2 [6]	1.0	10	1.4	2.7			3.6·10 ⁻⁴	
3	1.0	2.2	0.5	0.6	3.2·10 ⁻⁵			5
4	1.0	1.8	0.5	0.6	3.2·10 ⁻⁵			4
5	1.0	2.9	0.5	0.7	3.6·10 ⁻⁵			4
6	1.0	4.1	0.5	0.7	3.7·10 ⁻⁵			4
7	1.0	5.7	0.6	0.8	4.0·10 ⁻⁵			4
8	1.0	7.4	0.6	0.8	4.0·10 ⁻⁵			4
9	1.0	4.6	1.4	1.9		5.3·10 ⁻⁷		6

При высоком относительном содержании воды (методики 1 и 2, Табл. 1) реакционная смесь расслаивалась. Высушенный образец состоял из двух разных по механической прочности слоев. Аналогичный эффект также наблюдается для системы ТЭОС : H₂O : EtOH (стр. 109 [2]) при высоком относительном содержании спирта. Кроме того, у сорбента, синтезированного по методике 1, отсутствовали мезопоры (Рис. 1А), а у сорбента, синтезированного по методике 2, наблюдалось неоднородное распределение макропор (Рис. 1Б). Образование макропор при использовании в качестве катализатора аммиака, возможно, связано с его улетучиванием из геля на стадии высушивания.

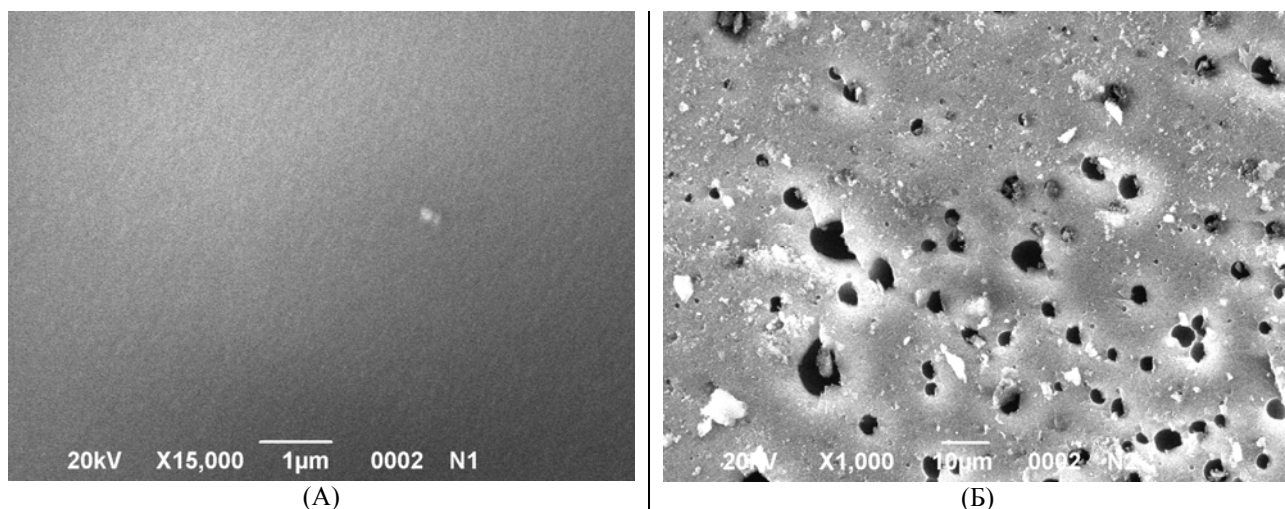


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение структуры кремнезема, синтезированного по методике № 1 и по методике № 2.

При высоком относительном содержании воды по отношению к спирту и ТЭОС (методики 7 и 8, Табл. 1) наблюдалось растрескивание сорбента при сушке вследствие сильного уменьшения его объема. Сорбент, полученный по методике 4, был мезопористым и не растрескивался (Рис. 2А). После модификации методики 4 опытным путем было установлено, что с точки зрения структуры получаемых образцов и их механической прочности, оптимальной является реакционная смесь с соотношением реагентов ТЭОС : H₂O : ДМФА : EtOH (1.0 : 4.6 : 1.6 : 1.9), в которой соотношения между ДМФА и H₂O и между EtOH и H₂O близки к использованным в методике 4.

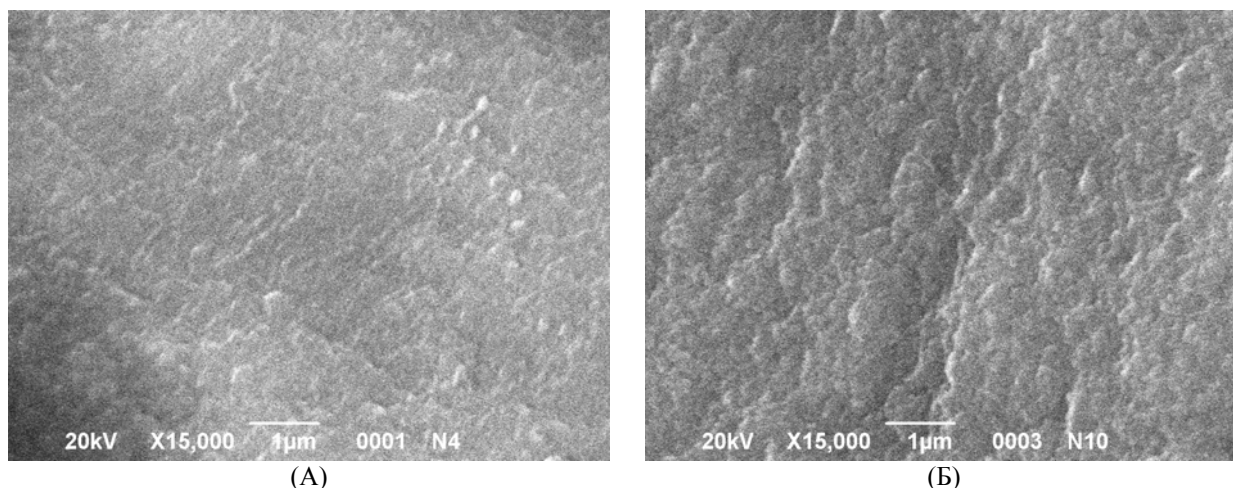


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение структуры кремнезема, синтезированного по методике 4; Б – по методике 9.

3.2. Малахитовый зеленый как тестовый краситель для изучения сорбционных свойств различных материалов

В последнее время значительное внимание уделяется изучению сорбции малахитового зеленого и ряда других красителей из водных растворов на различных сорбентах. Это связано с поиском дешевых способов очистки водоемов от токсичных красителей, которые используются в текстильной промышленности.

На рис. 3 приведена схема диссоциации малахитового зеленого без учета равновесий перехода дикатиона малахитового зеленого в бесцветную двухзарядную карбинольную форму [7-10].

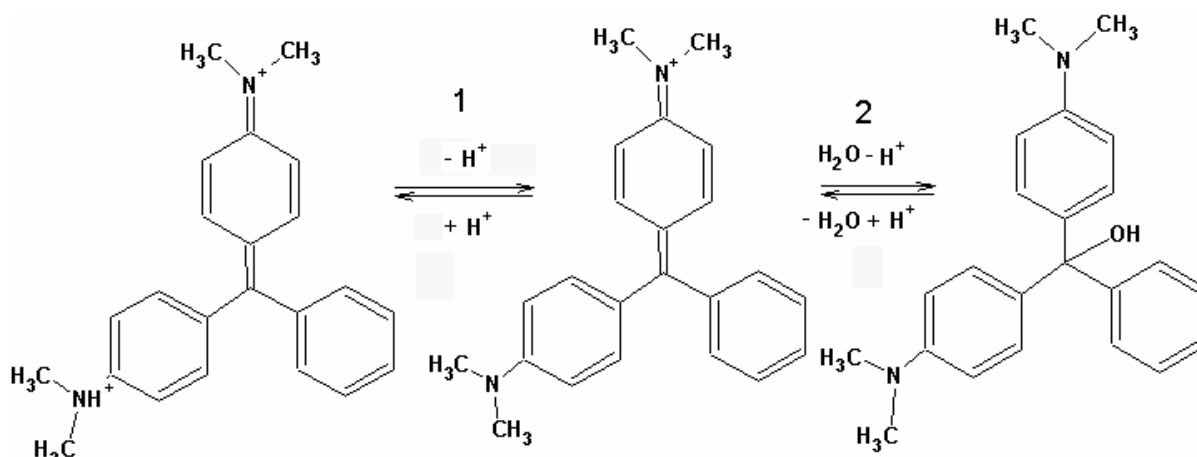


Рис. 3. Схема ионизации малахитового зеленого

В литературе имеются противоречивые данные относительно зависимости сорбционной емкости сорбентов по отношению к малахитовому зеленому от pH исследуемых растворов. Обычно в этих работах малахитовый зеленый в растворе над сорбентом определяли по погло-

щению при длине волны, соответствующей максимуму поглощения монокатионной формы (Рис. 3).

Интересно также, что опубликованные значения константы ионизации малахитового зеленого с переходом зеленой монокатионной формы в бесцветную карбинольную форму (реакция 2), не согласуются с интервалами рН перехода окраски при использовании малахитового зеленого как кислотно-основного индикатора (Табл. 2).

Таблица 2. Литературные данные о значениях pK , рН перехода и окраске растворов малахитового зеленого

Реакция	pK	рН перехода окраски индикатора [11]	
1	1.3 [7-10]	0-2.0	желтая-зеленая
2	6.92 [7-10] 7.10 [12]* 11.94±0.11 [13] 10.3 [14] 7.02 (наши данные)	11.5-14.0	зеленая-бесцветная

* пересчитано из константы диссоциации карбинольной формы малахитового зеленого

В работе [15] изучалась возможность очистки воды от малахитового зеленого сорбцией на угле, полученном из корня Гигантского тростника (*Arundo donax*). На зависимости степени извлечения от рН раствора авторы наблюдали плато в диапазоне рН от 4 до 8 с последующим ростом степени извлечения. В работе [16] изучалась сорбция малахитового зеленого на оксиде алюминия и кремния при рН от 3 до 7; максимум наблюдался при рН 6-7. В работе [17] изучалась сорбция малахитового зеленого на аэробных гранулах в зависимости от рН раствора. Не приводя зависимость количества сорбированного красителя от рН раствора, авторы утверждают, что сорбция возрастает от рН 2 до рН 11. В работе [18] на зависимости степени сорбции малахитового зеленого от рН раствора авторы наблюдали плато при рН от 4 до 7 с последующим увеличением количества адсорбированного на бентоните красителя. Такой эффект объяснен связыванием положительного заряженного иона красителя отрицательно заряженной поверхностью бентонита [18]. Авторы работы [19] наблюдали плато на зависимости сорбции малахитового зеленого на соломе Риса посевного при рН 3-7. В работе [20] наблюдали плато на зависимости сорбции малахитового зеленого на отрубях риса и пшеницы в диапазоне рН от 4 до 6. Сорбция малахитового зеленого на оксихумолите практически не меняется при рН от 2 до 5. Сорбция красителя на водоросли *Pithophora* увеличивалась при рН от 2 до 4, после чего наблюдалось плато при рН от 5 до 7. Авторы работы [14] наблюдали медленное увеличение количества адсорбированного малахитового зеленого при рН выше 6.

Интересно, что ни в одной из цитируемых выше работ изменения на зависимостях количества адсорбированного красителя от рН, наблюдаемые при рН выше 6, не связывали с переходом окрашенной монокатионной формы в неокрашенную карбинольную форму.

Вследствие выявленной несогласованности в значениях pK_2 малахитового зеленого нами была определена константа реакции 2 (Рис. 3). Особенностью этой реакции, на которую также указывается в работах [12], является малая скорость, которая увеличивается с увеличением концентрации гидроксид-иона в растворе. Поэтому спектры поглощения малахитового зеленого при различных значениях рН измеряли не менее чем через 24 часа после приготовления растворов. Полученное значение константы равновесия 2 (Рис. 3) согласуется со значением, определенным в работе [7-10; 12], и объясняет изломы при рН 6 на зависимостях сорбции малахитового зеленого от рН исследуемых растворов. Очевидно, что уменьшение поглощения раствора над исследуемым сорбентом при рН выше 6 обусловлено в первую очередь переходом малахитового зеленого в бесцветную форму, а не его сорбцией.

Из полученных результатов вытекают следующие выводы и рекомендации относительно использования малахитового зеленого в качестве кислотно-основного индикатора и вещества при исследовании сорбционных свойств различных материалов: (i) переход окраски индикатора при рН 11.5-14.0 обусловлен резким увеличением скорости реакции перехода монокатион-карбинол при увеличении рН раствора; (ii) используя малахитовый зеленый в качестве кислотно-основного индикатора, необходимо стандартизовать время наблюдения для воспроизводимого перехода окраски; (iii) используя малахитовый зеленый для изучения сорбции с контро-

лем концентрации красителя по поглощению в видимой области спектра, целесообразно ограничить диапазон pH значениями от 2 до 5, где преобладающей является монокатионная форма малахитового зеленого.

3.3. Влияние pH реакционной смеси на сорбционные свойства монолитных сорбентов

Значительное влияние на структуру сорбентов, получаемых золь-гель методом, оказывает pH реакционной среды. Скорость реакции гидролиза уменьшается при увеличении pH среды до pH 7, а затем вновь возрастает [2]. Кислотность среды также оказывает влияние на реакцию поликонденсации силанолов: на зависимости скорости конденсации от pH наблюдается минимум при pH 1-2 с увеличением скорости конденсации до pH 3 и последующим медленным уменьшением скорости поликонденсации [2]. На следующем этапе золь-гель синтеза происходит гелеобразование, скорость которого зависит как от pH смеси, так и от природы катализатора. Однако данные о влиянии pH на скорость гелеобразования достаточно противоречивы [3]. Таким образом, из-за многостадийности процесса получения монолитных материалов оптимальное значение pH реакционной среды для определенного соотношения остальных компонентов может быть установлено в настоящее время только опытным путем.

Для изучения сорбционной емкости сорбентов в зависимости от кислотности реакционной смеси нами синтезированы образцы монолитов при добавлении в реакционную смесь буферных растворов с pH от 1.68 до 9.18 (табл. 3). Каждый образец сорбента помещали в раствор красителя при pH 3.20 и встряхивали 90 мин на мешалке, после чего фотометрически определяли убыль концентрации красителя, отбирая аликвоту прозрачного раствора. К оставшемуся раствору с сорбентом добавляли аликвоту раствора красителя с более высокой концентрацией. Процедуру повторяли до выхода на плато зависимости количества сорбированного красителя от концентрации красителя в растворе. Такая методика позволяла получать сорбционные зависимости при ограниченном количестве синтезированного сорбента. Пригодность методики предварительно проверялась на образце коммерческого силикагеля (Silica L 5/40), для которого сорбционная емкость по отношению к малахитовому зеленому составила 12 мг/г.

В табл. 3 представлены значения сорбционной емкости синтезированных сорбентов в зависимости от кислотности реакционной смеси. Наблюдается закономерное увеличение сорбционной емкости монолитных сорбентов до pH 6.5 – 7.8.

Таблица 3. Емкость сорбента, полученного из реакционной смеси состава ТЭОС : H₂O : ДМФА : EtOH (1.0 : 4.6 : 1.4 : 1.9), в зависимости от pH реакционной смеси при синтезе

№ методики	pH буфера	Емкость сорбента, мг/г
10	1.68 (KH ₃ C ₄ O ₈)	7
11	4.01 (KHС ₈ H ₄ O ₄)	14
12	5.54 (KH ₂ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄)	19
13	6.64 (KH ₂ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄)	31
14	7.73 (KH ₂ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄)	38
15	7.99 (KH ₂ PO ₄ ; Na ₂ HPO ₄)	25
16	9.18 (Na ₂ B ₄ O ₇)	12

3.4. Кинетика сорбции на монолитных сорбентах и зависимость сорбционной емкости от предварительной подготовки монолитов

Время установления адсорбционного равновесия изучали для коммерческого порошкообразного сорбента Silica L 5/40 и для полученных монолитов кремнезема, синтезированных при pH буферного раствора 7.3. Навеска порошка сорбента или монолита составляла ~0.1 г, концентрация малахитового зеленого в растворе составляла 5·10⁻⁵ М, pH раствора 4.0, объем раствора 25 мл. Полученные зависимости представлены на рис. 4.

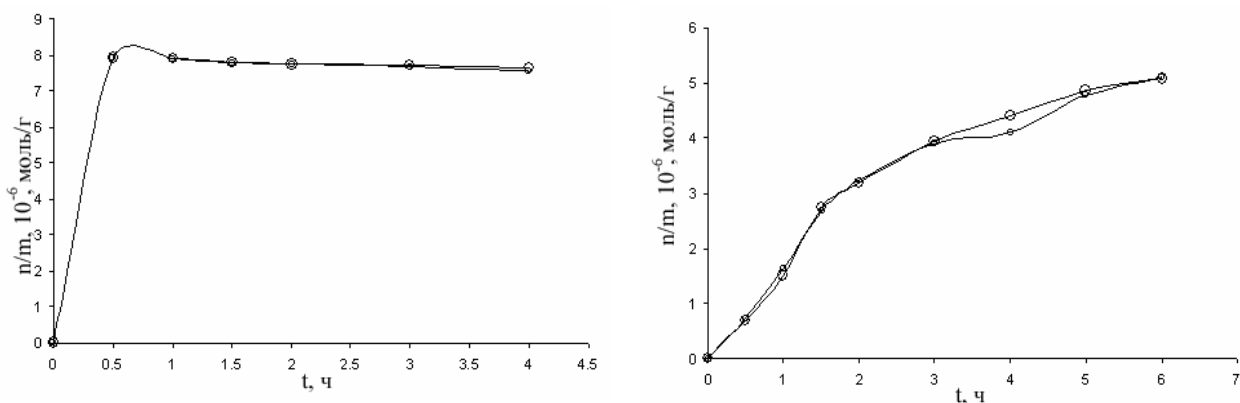


Рис. 4. Зависимость сорбции малахитового зеленого от времени контакта с раствором на сорбента Silica L 5/40 (А); монолитного сорбента (В).

При сорбции малахитового зеленого порошкообразным сорбентом Silica L 5/40 адсорбционное равновесие устанавливалось в течении 30 мин (рис. 4А). Установление сорбционного равновесия на монолите происходило гораздо медленнее: в течении первых 2 часов наблюдалось резкое повышение величины сорбции, после чего зависимость становилась менее выраженной (рис. 4Б). Это, возможно, связано с недостаточной проницаемостью полученных монолитов из-за малого числа макропор. Кроме того, длительное установление адсорбционного равновесия для монолитов может быть связано с остатками компонентов реакционной смеси в порах монолита, что затрудняет доступ к ним сорбируемого вещества. Поэтому нами было изучено влияние предварительной промывки монолитов различными растворителями на кинетику сорбции малахитового зеленого. Монолиты встряхивали в течении 6 часов со смесью ацетонитрил – вода в соотношении 1 : 1, ацетонитрилом или водой. Далее сорбент высушивали и исследовали сорбционную емкость по методике, описанной в п. 3.3, увеличив время встряхивания до 120 мин. Полученные зависимости представлены на рис. 5.

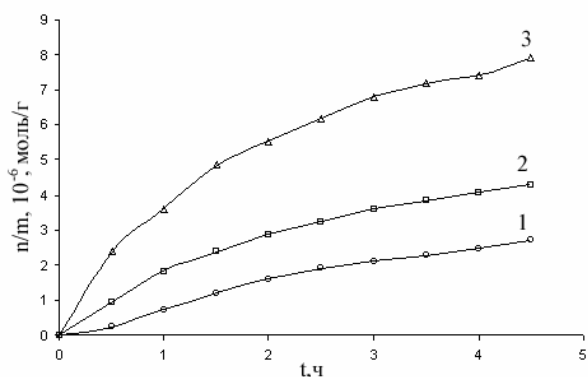


Рис. 5. Кинетика сорбции малахитового зеленого монолитом, предварительно промытым водой (1), смесью ацетонитрил – вода (2) и ацетонитрилом (3).

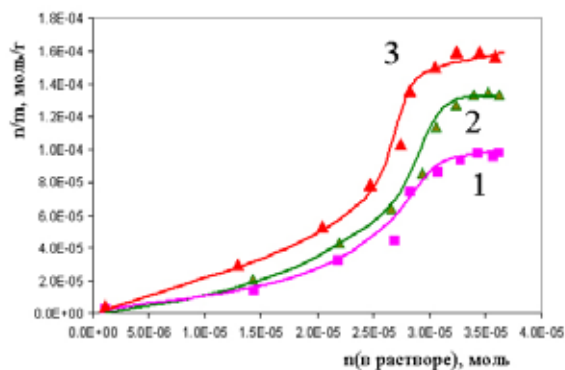


Рис. 6. Зависимость сорбции малахитового зеленого монолитом, предварительно промытым водой (1), смесью ацетонитрил-вода (2) и ацетонитрилом (3), от содержания малахитового зеленого в растворе.

Как видно из рис. 5, несмотря на увеличение скорости сорбции на промытых монолитных сорбентах, равновесие сорбции не устанавливается за 4.5 ч. Однако после промывки монолитного сорбента ацетонитрилом или смесью ацетонитрил : вода (1:1) наблюдается значительное увеличение сорбционной емкости монолита, рис. 6. Наибольшей сорбционной емкостью обладают монолиты, промытые ацетонитрилом. Кроме того, оказалось, что после промывки в ацетонитриле монолиты менее подвержены растрескиванию по сравнению с промывкой водой.

4. Выводы

В работе проведено систематическое изучение факторов, влияющих на сорбционные и механические свойства монолитных сорбентов. Показано, что высокое содержание воды в реакционной смеси в ходе золь-гель синтеза монолитов приводит к расслоению реакционной смеси. Установлено, что лучшие с точки зрения механической устойчивости и пористой структуры сорбенты получаются при использовании реакционной смеси с мольным соотношением ТЭОС : H_2O : ДМФА : EtOH (1.0 : 4.6 : 1.4 : 1.9). Устранены противоречия в данных о константе диссоциации малахитового зеленого в водных растворах. На основании полученных данных о кислотно-основных равновесиях малахитового зеленого объяснены результаты предыдущих работ по влиянию pH раствора на сорбцию малахитового зеленого. Показано, что pH перехода индикатора малахитового зеленого в диапазоне 11.5-14.0 обусловлен значительным увеличением скорости реакции (монокатион малахитового зеленого \rightarrow карбинол) при высокой концентрации гидроксид ионов. На основании данных о зависимости сорбционной емкости монолитных сорбентов от pH реакционной смеси установлено, что наибольшей сорбционной емкостью обладают сорбенты, синтезированные при pH реакционной смеси 6.5 – 7.8. Предварительная промывка сорбента в ацетонитриле способствует увеличению сорбционной емкости монолита, не разрушая его. Медленное установление сорбционного равновесия при сорбции на монолитных материалах, скорее всего, связано с отсутствием достаточного количества макропор и низкой проницаемостью монолитного сорбента, что требует введения порообразующих компонентов в реакционную смесь на стадии синтеза монолитов.

Авторы выражают благодарность Министерству образования и науки Украины за финансовую поддержку НДР 16-15-07 (№ ДР0106U003109) и НДР 15-15-06 (№ ДР 0107U000659). Авторы благодарны Н.О. Мчедлову-Петросяну за указание на работы О.Ф. Гинзбурга и R.J. Goldacre. А.П.Б. благодарен Харьковскому благотворительному фонду Юрия Сапронова за предоставленную стипендию на 2008/2009 год.

Список литературы

1. Guiochon G. Monolithic columns in high-performance liquid chromatography // J. Chromatography A — 2007. — Vol. 168. — P. 101-168.
2. Brinker C.J. Sol-gel science. The physics and chemistry of sol-gel processing / Scherer G.V.— Academic: Boston. — 1990. — 910 p.
3. Шабанова Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Шабанова Н.А., Саркисов П.Д. — М.: АКАДЕМКНИГА, 2004. — 207 с.
4. Фролова А.М. Получение тонких монолитных слоев неорганического сорбента методом золь-гель синтеза / Фролова А.М., Чухлеб М.А., Дробот А. В., Крохмаль А. П., Бойченко А. П., Логинова Л.П. // Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія. — 2008. — Вип. 16(39).— С. 160-167.
5. Frolova A.M. Producing of Monolithic Layers of Silica for Thin-Layer Chromatography by Sol-Gel Synthesis / Frolova A.M., Chukhlieb M.A., Drobot A.V., Kryshtal A.P., Loginova L.P., Boichenko A.P. // The Open Surface Science Journal. — 2009. — V. 1.— P. 40-45.
6. Adachi T. The role of N,N-dimethylformamide, a DCCA, in the formation of silica gel monoliths by sol-gel method / Adachi T., Sakka S. // J. Non-Crystalline Solids — 1988. — Vol. 99. — P. 118-128.
7. Гинзбург О.Ф. Превращение трифенилметановых красителей в кислых средах / Гинзбург О.Ф., Завлин П.М. // Журн. общ. химии . — 1960. — Вип. 5(30).— С. 1479-1485.
8. Гинзбург О.Ф. Превращение трифенилметановых красителей в кислых средах / Гинзбург О.Ф., Завлин П.М. // Журн. общ. химии . — 1961. — Вип. 1(31).— С. 75-80.
9. Гинзбург О.Ф. Исследования в области арилметановых красителей / Гинзбург О.Ф., Завлин П.М. // Журн. общ. химии — 1962. — Вип. 11(32).— С. 3559-3562.

10. Белоцерковская Н.Г. Превращение трифенилметановых красителей в кислых средах / Белоцерковская Н.Г., Гинзбург О.Ф. // Журн. общ. химии. — 1963. — Вип. 1(33).— С. 160-165.
11. Бишоп Э. Индикаторы. М.: Мир, 1976. Т.1. 496 с.
12. Goldacre R.J. The ionization of basic triphenylmethane dyes / Goldacre R.J., Phillips J.N. // J. Chem. Soc. — 1949. — P. 1724-1731.
13. Решетняк Е.А. Протолитические и комплексообразующие свойства индикаторов в среде желатинового геля // Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Мчедлов-Петросян Н.О., Светлова Н.В. // Вісник Харк. нац. ун-ту, Серія Хімія. — 2005. — Вип. 13(36).— С. 67-82.
14. Bulut E. Adsorption of malachite green onto bentonite: Equilibrium and kinetic studies and process design / Bulut E., Özacar M., Sengil I.A. // Microporous and Mesoporous Materials — 2008. — V. 115. — P. 234-246.
15. Zhang J. Adsorption of malachite green from aqueous solution onto carbon prepared from Arundo donax root / Zhang J., Li Y., Zhang C., Jing Y. // J. of Hazardous Materials — 2008. — V. 150.— P. 774-782.
16. Kannan C. Environmentally stable adsorbent of tetrahedral silica and non-tetrahedral alumina for removal and recovery of malachite green dye from aqueous solution / Kannan C., Sundaram T., Palvannan T. //J. of Hazardous Materials — 2008. — V. 157.— P. 137-145.
17. Sun X.F. Biosorption of Malachite Green from aqueous solutions onto aerobic granules: kinetic and equilibrium studies / Sun X.F., Wang S.G., Liu X.W., Gong W.X., Bao N., Gao B.Y., Zhang H.Y. // Bioresource Technology Materials — 2008. — V. 99.— P. 3475-3483.
18. Tahir S.S. Removal of a cationic dye from aqueous solutions by adsorption onto bentonite clay / Tahir S.S., Rauf N. // Chemosphere. — 2006. — V. 63.— P. 1842-1848.
19. Hameed B.H. Malachite green adsorption by rattan sawdust: Isotherm, kinetic and mechanism modeling / Hameed B.H., El-Khaiary M.I. // J. of Hazardous Materials — 2008. — V. 153. — P. 701-708.
20. Wang X. S. The removal of basic dyes from aqueous solutions using agricultural by-products / Wang X. S., Zhou Y., Jiang Y., Sun Ch. // J. of Hazardous Materials — 2008. — V. 157. — P. 374-385.

Поступила в редакцию 15 сентября 2009 г.

А. М. Фролова, А. П. Бойченко, О. Ю. Коновалова, Л. П. Логинова. Синтез та сорбційні властивості монолітних неорганічних сорбентів на основі кремнезему.

В цій роботі систематично досліджено вплив співвідношення компонентів реакційної суміші та кислотності на механічні та сорбційні властивості монолітних кремнеземів, перспективних для використання в методах розділення та концентрування. Визначено оптимальні умови отримання механічно стійких монолітних сорбентів. Досліджено вплив кислотності реакційного середовища на сорбційну ємність монолітів. Усунуто протиріччя в даних про константи дисоціації малахітового зеленого. Вивчено кінетику процесу сорбції на монолітних сорбентах та умови їх попередньої підготовки.

Ключові слова: моноліт, кремнезем, малахітовий зелений, сорбція, золь-гель процес.

A. M. Frolova, A. P. Boichenko, O. Yu. Konovalova, L. P. Loginova. Synthesis and sorption properties of inorganic monolithic sorbent on the basis of silica.

The effect of reaction mixture components ratio and acidity on the mechanical and sorption properties of monolithic materials have been systematically investigated. The optimal conditions for obtaining the mechanically stable sorbents were determined. The effect of reaction mixture acidity on the sorption capacity of monoliths was investigated. The contradiction in the data for malachite green dissociation constants was resolved. The kinetics of sorption process on the monolithic sorbents and conditions of their preliminary preparation was investigated.

Key words: monolith, silica, malachite green, sorption, sol-gel process.