

ISSN 0201-7601
ISSN 0207-5288

ВЕСТНИК

Киевского университета

ХИМИЯ

1988 29

1. Лукин А. М., ... — галлия // Журн. аналит. химии. 1958. Т. 13, вып. 1. С. 66—72.
2. Каранович Г. Г., Ионова Л. А., Подольская Б. Л. Фотометрическое определение галлия при помощи галлиона // Там же. Вып. 1. С. 439—445.
3. Коренман И. М., Шеянова Ф. Р., Кунишин С. Б. Цветные флуоресцентные реакции на галлий // Там же. 1960. Т. 15, вып. 1. С. 36—40.
4. Щербов Д. П., Иванкова А. И. Сравнительное изучение фотометрических методов определения галлия // Завод. лаб. 1958. Т. 24, вып. 6. С. 667—671.
5. Пришибил Р. Комплексоны в аналитической химии. М., 1960. 580 с.

Поступила в редколлегию 05.04.67

УДК 541.183.54:546.284—161:543.422.064

О. П. РЯБУШКО, канд. хим. наук, Г. Н. ЗАЙЦЕВА, асп.

СИНТЕЗ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАГЕЛЕЙ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ АЛИЗАРИНОМ И ХИНАЛИЗАРИНОМ

Закрепление на поверхности SiO_2 аналитических реагентов позволяет получать сорбенты для группового и селективного концентрирования элементов [1]. При анализе применяются силикагели с привитыми функциональными группами [2] и с нанесенными лигандами [3]. Сорбенты с нанесенными аналитическими реагентами значительно доступнее привитых благодаря простоте их синтеза, тогда как сорбционные характеристики обоих типов сорбентов близки.

До настоящего времени не получены сорбенты, модифицированные ализарином и хинализарином, хотя такие сорбенты могут обладать ценными аналитическими свойствами. Поэтому представляло интерес синтезировать сорбенты, содержащие указанные выше лиганды и изучить их сорбционные свойства.

Синтез силикагелей, модифицированных ализарином (Aliz-SiO_2) и хинализарином (HinAliz-SiO_2), осуществляли путем обработки 20 г силикагеля марки LC 100/250 («Хемапол») ацетонными растворами лигандов (в 250 мл ацетона растворяли 2,4 г ализарина и 3,6 г хинализарина). Смесь перемешивали в течение 10 ч. Модифицированный кремнезем отфильтровывали и промывали растворителем до удаления избытка аналитического реагента, а затем высушивали на воздухе.

Полученные сорбенты изучали с помощью ИК-спектроскопии и электронных спектров диффузного отражения (СДО). ИК-спектры записывали на Ун-10, СДО — на Specord M-40. ИК-спектры сорбентов представляют собой суперпозицию полос

глощения реагентов и кремнеземной матрицы. В видимой области СДО наблюдаются полосы при $20\,000\text{ см}^{-1}$ (для Aliz-SiO_2) и $18\,800\text{ см}^{-1}$ (Hip Aliz-SiO_2), характерные для индивидуальных лигандов.

С целью изучения свойств полученных сорбентов исследовали их взаимодействие с ионами магния, кальция и лантана.

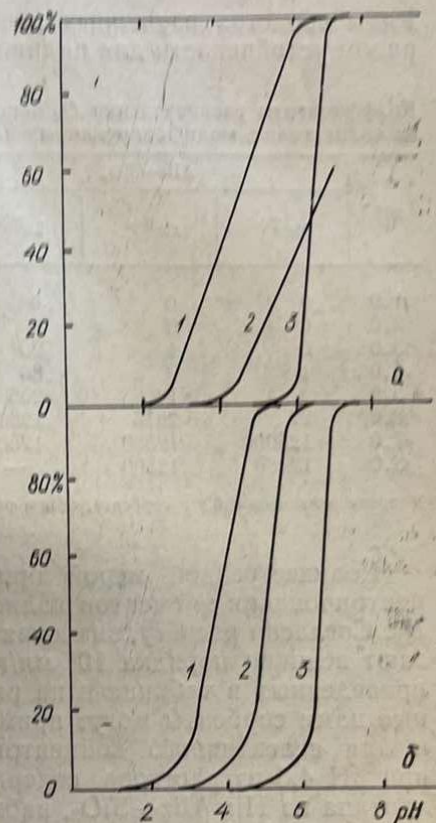
Сорбционные характеристики полученных модифицированных силикагелей изучали по отношению к водным растворам нитратов металлов переменной кислотности в статических условиях [2].

Точные концентрации ионов металлов определяли комплексонометрически [4]: кальция — с мурексидом, магния — с эриохромчёрным Т, лантана — с ксиленоловым оранжевым. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных. Для создания необходимой кислотности использовали растворы азотной кислоты и гидроксида натрия. Концентрацию ионов в водной фазе после сорбции определяли спектрофотометрически: кальция и лантана по реакции с арсеназо III [5], магния — с магнизоном ИРЕА [6]. Количество сорбированного металла находили по разности между исходной и равновесной концентрациями ионов в растворе.

Равновесные значения pH измеряли на ионометре ЭВ-74, оптическую плотность — на СФ-16.

На рисунке представлены кривые полноты извлечения ионов металлов из водных растворов в зависимости от кислотности среды. Как видно из рисунка, при изменении pH на 1—3 единицы полнота извлечения изменяется от 0 до 100 %, что указывает на высокую эффективность сорбентов.

Характеристикой сродства сорбента к металлам является величина pH при 50 %-ном извлечении ионов из раствора ($\text{pH}_{1/2}$ [2]). Согласно значениям $\text{pH}_{1/2}$ (см. рисунок) сродство метал-



Полнота извлечения ионов La^{3+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} в зависимости от кислотности раствора: а — Aliz-SiO_2 ; б — Hip Aliz-SiO_2 ; 1 — La^{3+} , 2 — Ca^{2+} , 3 — Mg^{2+} (масса сорбента 0,2 г, объем раствора 25 мл; $C_{\text{La}} = 7,0 \times 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Ca}} = 8,4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $C_{\text{Mg}} = 8,8 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

лов к изучаемым сорбентам убывает в рядах:

Aliz — SiO_2 : лантан) кальций) магний;

Hin Aliz — SiO_2 : лантан) магний) кальций.

Ряды сродства изученных металлов к сорбентам совпадают с рядом устойчивости для индивидуальных соединений.

Коэффициенты распределения D_g ионов магния, кальция и лантана на силикагелях, модифицированных ализарином и хинализарином

pH	Aliz— SiO_2			HinAliz— SiO_2		
	Mg ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	La ³⁺
1,0	0	0	0	—	—	1
2,0	0	0	1	0	0	4
3,0	0	1	20	0	1	153
4,0	1	7	86	0	7	6125
5,0	2	14	265	1	67	12500
6,0	22	2375	12500	15	12500	12500
7,0	12500	12500	12500	12500	12500	—
8,0	12500	12500	—	12500	12500	—

Условия равновесия: 0,2 г сорбента, объем раствора 25 мл.

Количественной мерой применимости сорбентов для концентрирования элементов является коэффициент распределения D_g . Согласно расчету, значения D_g для изученных систем достигают величин порядка 10^4 мл/г (см. таблицу). Анализ данных, приведенных в таблице и на рисунке, показывает, что полученные нами сорбенты могут применяться как для группового, так и для селективного концентрирования элементов. Например, при pH 4,8 из раствора, содержащего ионы кальция, магния и лантана на Hin Aliz— SiO_2 , наблюдается извлечение только лантана, при pH 5,5 в присутствии ионов магния — ионов кальция. С помощью Aliz— SiO_2 при pH 5,3 можно селективно сорбировать ионы лантана в присутствии магния. Для группового концентрирования исследуемые сорбенты пригодны при pH $\geq 7,0$.

1. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. М., 1986. 152 с. 2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина. М., 1986. 248 с.
3. Peters R. W., Ku Young. Evaluation of recent treatment techniques for removal of heavy metals from industrial wastewaters // Alche Symp. Ser. 1983. Vol. 81, N 43. P. 165—203. 4. Шварценбах Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. М., 1970. 360 с. 5. Саввин С. Б. Арсенал III. Методы фотометрического определения редких и актинидных элементов. М., 1966. 256 с.
6. Котик Ф. И., Ибрагимов С. Б. Методы определения редких элементов в машиностроении. М., 1983. 248 с.