

УДК 543.544.344+543.067.5

Доцент Ю.Е. Силина, доцент Б.А. Спиридонов,
студентка М.Ю. Битюцких
(Воронеж. гос. тех. ун-т) кафедра химии, тел. (473) 235-61-01
профессор Т.А. Кучменко
(Воронеж гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Сорбционное извлечение Cu (II) и Co (II) модифицированным композитом на основе нанопористого оксида алюминия

Обсуждается применение в качестве композита для концентрирования и извлечения тяжелых металлов модифицированного нанопористого оксида алюминия (ПОА). Определены условия синтеза матрицы ПОА, выбран оптимальный поверхностно-активный реагент для ее модификации. Спектрофотометрическими исследованиями установлено, что синтезированный сорбент обладает комплексообразующими свойствами и пригоден для концентрирования металлов из растворов.

The application of modified nanoporous aluminum oxide (PAO) as a composite for concentration and extraction of heavy metals is discussed in the article. There are identified the conditions for the synthesis of PAO matrix, selected the optimum surface-active agent for its modification. Spectrophotometric investigations have shown that the synthesized sorbent has complexing properties and it is suitable for concentration of metals from solutions.

Ключевые слова: нанопористый оксид алюминия, модификация, сорбция, тяжелые металлы.

Поиск простых подходов к получению новых сорбентов как для сорбционного концентрирования микрокомпонентов, так и для хроматографического разделения по-прежнему остается актуальной задачей. Сорбенты на основе оксида алюминия могут стать альтернативой применяемым в настоящее время для разделения и концентрирования неорганических веществ органополимерным и кремнеземным сорбентам. В литературе имеются работы, посвященные модифицированию поверхности оксида алюминия силанами, карбоновыми и фосфоновыми кислотами и их производными, кремнийорганическими соединениями, эфирами, фосфоновыми кислотами [1]. Однако в ряде случаев трудно получить модифицированный носитель с требуемыми свойствами, используя эти реагенты (трудоемкость синтеза модификатора, несовместимость необходимых функциональных групп с якорной группировкой и т.д.) [2, 3].

Кроме того, известно, что простое адсорбционное закрепление не всегда обеспечивает нанесение реагентов, следовательно, контакт с аналитом тест-системы должен быть очень коротким, что допустимо только для газового анализа (тест-полоски). При анализе водных фаз необходимо применение ионногенных гидрофобных ПАВ. Решение проблемы возможно при использовании в качестве модификаторов соединений, содержащих большое количество функциональных группировок, чтобы обеспечить одной из них сцепление с поверхностью матрицы (якорные группировки), а оставшимися группировками – сорбционные свойства системы.

В основном во всех имеющихся работах осуществлялся сложный синтез сорбентов в агрессивных условиях (среды органических растворителей), а полученные сорбенты неустойчивы в водной среде, и, как следствие, применение их в неорганическом анализе весьма затруднительно [4]. Дополнительные сложности обусловлены малой изученностью

© Силина Ю.Е., Спиридонов Б.А.,
Битюцких М.Ю., Кучменко Т.А., 2013

процессов химического модифицирования поверхности оксида алюминия. А между тем, поверхность оксида алюминия в отличие от хорошо изученных кремнеземов химически неоднородна: присутствуют как бренстедовские кислотные и основные, так и льюисовские кислотные активные центры, количество которых отличается от его модификации, pH среды, и, как следствие, возможна реализация нескольких схем взаимодействия в системе сорбент-носитель-сорбат с проявлением специфических аналитических эффектов [5, 6].

Можно предположить, что эти эффекты реализуются в матрице нанопористого оксида алюминия (ПОА), преимущества которого перед аналогом состоят в гидролитической стабильности, высокой развитой поверхности (до 500 м²/г), ее фрактальности ($D = 2,43$), регулярной ячеистой структуре, вследствие чего возможно получать подложки практически с 99 % воспроизводимостью структуры.

Цель работы – создание на основе ПОА модифицированных комплексообразующих сорбентов (компози́тов) для концентрирования и извлечения ионов Cu(II) и Co(II) из природных и сточных вод.

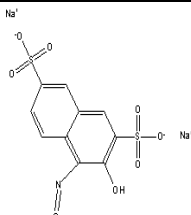
Для формирования матрицы ПОА использовали методику двухстадийного анодного окисления алюминиевой фольги (Al – 94,68 %, Mg – 2,60 %, Mn – 0,47 %, Cu – 0,77 %, O – 1,81 %) в 0,6 М растворе сульфосалициловой кислоты при анодной плотности тока 1 А/дм² и времени электролиза 40 мин [7]. После анодирования фазовый состав пленки менялся: Al – 42,46 %, Mg – 0,58 %, Fe – 0,5%, S – 5,14, O – 51,31 %). Анодирование образцов проводили в стеклянной двухэлектродной электрохимической ячейке с использованием потенциостата П-5827 М в гальваностатическом режиме. Анодом служил алюминиевый образец, катодом – платиновая пластина. Для удаления кислорода с поверхности образцов и равномерного формирования оксидной пленки анодирование проводили при перемешивании. В процессе эксперимента проводили контроль поверхности пленок на СЭМ GSM 63-80LV с последующей обработкой в режиме контактных мод, который позволяет более резко, чем на топологических снимках определять границы зерен элементов структуры.

Исходные растворы ПАВ с концентрацией 0,1 % готовили методом точных навесок. Все градуировочные растворы солей металлов готовили разбавлением исходных с концентрацией

10⁻¹ моль/дм³. Кислотность варьировали с использованием стандарт-титров с pH от 1,65 до 12,2. Значение pH контролировали мультитестом ИПЛ-301 с комбинированным электродом ЭСК-10603 и температурным датчиком. Спектрофотометрические исследования проводили на спектрофотометре СФ-2000-02. Для снятия спектров поглощения модификаторов в ПОА предварительно переводили матрицу в оптически прозрачную форму путем ее выдерживания в растворе CuCl₂. Содержание модификаторов ПАВ и ионов металлов находили по разности между исходной и равновесной концентрацией в водной фазе. Сорбцию проводили в статическом режиме, для чего пластинку ПОА помещали в мерные пробирки с растворами ПАВ и необходимыми значениями pH.

Основное требование, которое предъявляли при выборе модификаторов ПОА – присутствие в их структуре нескольких функциональных группировок, одна из которых должна быть якорной и обеспечивать закрепление ПАВ на поверхности, другая – свободная, функциональная, обуславливающая сорбционные свойства синтезированного композита. Поэтому для модифицирования ПОА применяли многофункциональные органические аналитические реагенты (таблица 1) квалификации не ниже ч.д.а.

Т а б л и ц а 1
Характеристика ПАВ,
применяемых для модификации ПОА

Тривиальное наименование	Аббревиатура	Критерий ГГБ*	Структурная Формула	Растворитель
Нитрозо- R- соль	НР С	36,45		вода
Олеиновая кислота	ОК	1,02	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH	хлороформ
Стеариновая кислота	СК	0,25	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH	Диэт. эфир

* - критерий гидрофильно-гидрофобного баланса (ГГБ), который рассчитывали по формуле Гриффина – Дэвиса:

$$ГГБ = 7 + \Sigma(n_c + n_f) \cdot \Delta_i,$$

где n_c – групповое число гидрофобных фрагментов в молекуле; n_f – групповое число полярных фрагментов; Δ_i – число одинаковых фрагментов.

Объекты исследования – ионы Co^{2+} , Cu^{2+} , выбор которых обоснован их наибольшей распространенностью в качестве загрязнителей в природных и питьевых водах, строгими гигиеническими нормативами, регламентирующими их содержание.

Статическую сорбционную емкость (a , мг/г) модифицированных композитов ПОА рассчитывали по уравнению:

$$a = \frac{C_{нач} - C_{конеч}}{m} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{нач}$ и $C_{конеч}$ – исходная и конечная концентрации металла в растворе, мг/л; m – масса пластинки ПОА, г; V – объем раствора, л.

Степень извлечения (R , %) металлов рассчитывали по выражению:

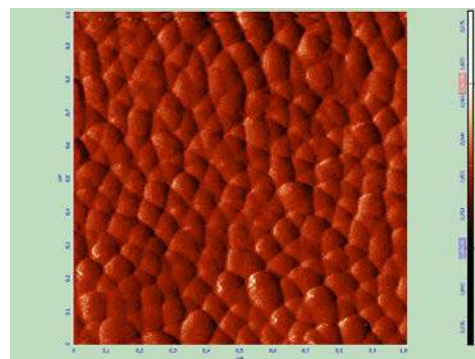
$$R = \frac{C_{исх} - C_{равн}}{C_{исх}} \cdot 100. \quad (2)$$

Проведение двухступенчатого режима анодирования алюминиевой фольги показало формирование наноструктуры в виде треугольников и их объединение в правильные шестигранники, рисунок 1. Использование сканирующего микроскопа позволило увидеть сотовую структуру пленок с $d_{пор} = 40 - 45$ нм, глубиной до 20 мкм.

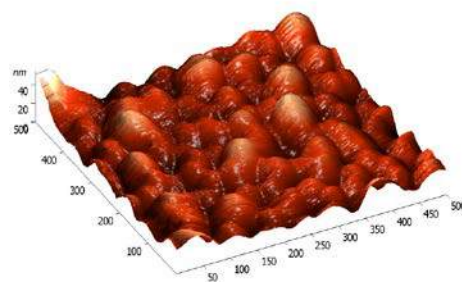
Микрофотография поперечного скола мембраны Al_2O_3 подтверждает, что поры располагаются перпендикулярно плоскости пленки и имеют одинаковый диаметр по всей протяженности. Плотность пор составляет $10^9 - 10^{10}$ пор/ cm^2 , их занимаемая площадь от общей площади оксидной пленки составляет 36 – 40 %, перепад высот пор не превышает 10 – 15 нм. Таким образом, показано, что синтезированные подложки в виду их регулярной, воспроизводимой и пористой структуры могут быть применимы в качестве матриц при формировании нанокompозитов для сорбционного концентрирования металлов.

Полученные матрицы ПОА площадью 1×2 cm^2 выдерживали в течение 120 минут в растворах ПАВ (таблица 1). Установлено, что при равных условиях модифицирования наибольший привес по массе характерен для НРС, что вероятно связано с лучшим закреплением субстантивных веществ с большим ко-

личеством функциональных групп на поверхности и в порах матрицы ПОА, чем для линейных некопланарных молекул. Несмотря на высокую степень гидрофильности ($ГГБ = 36$) десорбция НРС не превышала 7 – 11 % даже в сильноокислых растворах ($pH = 2$). Максимальная сорбция НРС на поверхности ПОА наблюдается при $pH = 3,5 - 5,5$.



а



б

Рисунок 1 – Микрофотографии (3D – изображение) ПОА (а – поверхность; б – профиль).

Изотерма сорбции для этого ПАВ при иммобилизации в ПОА имеет сложный вид и характеризуется двумя плато, что свидетельствует о различных механизмах закрепления реагента, рисунок 2.

На поверхности ПОА имеется три типа центров – льюисовские, бренстедовские кислотные и основные, что обуславливает возможность взаимодействия его поверхности с сорбируемыми соединениями по различным механизмам. Сорбция НРС на ПОА может происходить на льюисовских кислотных центрах по комплексообразовательному механизму с получением катионообменника.

Кроме этого, возможна сорбция за счет специфических взаимодействий гидроксильных групп ПОА с ароматическим кольцом модификатора. НРС содержит две сульфогруппы и является достаточно сильной кислотой,

существует в виде аниона даже в кислых средах. Поскольку на поверхности оксида алюминия в кислых и нейтральных растворах присутствует значительное количество положительно заряженных брэнстедовских кислотных центров, то возможна сорбция реагентов за счет электростатических взаимодействий.

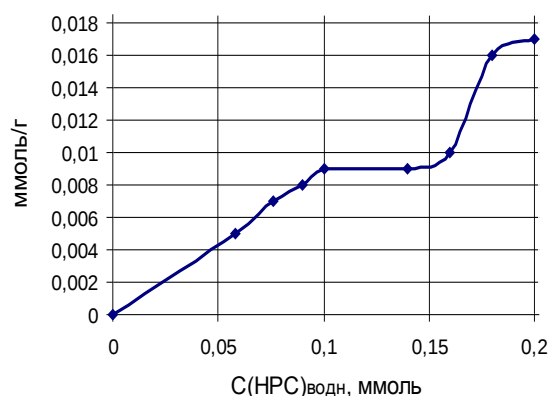


Рисунок 2 – Изотерма сорбции НРС на ПОА.

Спектр поглощения иммобилизованного в пленке ПОА НРС приведен на рисунке 3, из которого видно значительное смещение максимума поглощения в bathochromную область, что связано с взаимодействием среды матрицы с молекулами ПАВ.

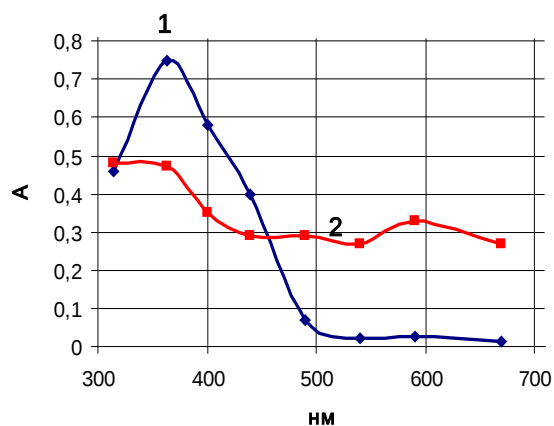


Рисунок 3 – Спектры поглощения НРС в растворе (1) и в матрице ПОА (2).

Оптимальное время иммобилизации НРС в ПОА определили, контролируя поглощение пленки в зависимости от времени ее выдерживания в растворе ПАВ. Установлено, что максимальное развитие окраски модифицированных пленок при погружении в раствор металла наступает через 30 минут, рисунок 4. Дальнейшее увеличение времени выдерживания матрицы в растворе приводит к частичной

десорбции модификатора и образующихся комплексов.

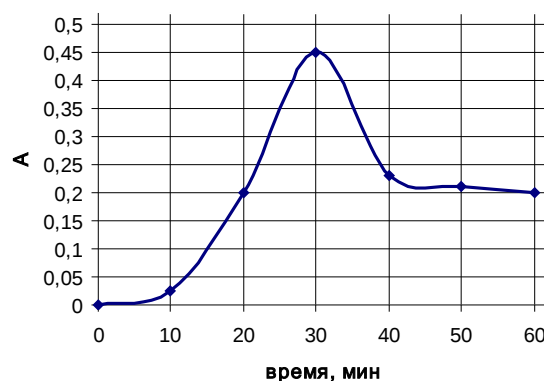


Рисунок 4 – Зависимость поглощения модифицированного ПОА НРС от времени выдерживания матрицы в растворе Cu^{2+} .

Спектрофотометрическими исследованиями установлено смещение максимумов поглощения спектра $\text{Co}(\text{II})$ и НРС с 239, 440 нм (водн) к 394, 507 нм в пленке ПОА, и для комплекса $\text{Cu}(\text{II})$ с 490 нм до 588 нм. Из литературы известно, что с НРС комплексы образуют ионы $\text{Co}(\text{III})$, в которые он может переходить под действием кислорода воздуха уже в каналах матрицы ПОА.

Методом изомольных серий был установлен состав образующихся комплексов: 1:2 для Cu^{2+} и 1:3 для Co^{3+} . Следует отметить, что для нековалентно связанных с матрицей модификаторов определенной закономерности при сопоставлении состава иммобилизованных комплексов и комплексов в растворе не обнаружено: возможна как стабилизация высшего комплекса, так и уменьшение числа координируемых частиц реагента [4].

Характеристика сорбционных свойств композита на основе ПОА по отношению к изучаемым объектам исследования приведена в таблице 2.

Т а б л и ц а 2

Сравнительная характеристика сорбционных свойств композита на основе ПОА по отношению к Cu^{2+} и Co^{2+}

Носитель	Масса сорбента, г	a по Cu^{2+} , мг/г	R по Cu^{2+} , %	a по Co^{2+} , мг/г	R по Co^{2+} , %
ПОА	0,0056	164,3	92	102,0	89
Ионит (КУ-2)	0,0067	111,9	75	78,0	78
МУНТ*	0,0056	160,1	90	97,3	79
После 30 мин контакта с сорбентом					

*-многослойные углеродные нанотрубки.

Лучший аналитический эффект при извлечении ионов меди связан с образованием более прочного комплекса, устойчивого в кислых средах.

Таким образом, синтезированный композит на основе ПОА, модифицированный НРС, может быть использован при разработке многослойных фильтров с целью извлечения и концентрирования катионов металлов. Однако аналитические возможности ПОА не ограничиваются только лишь сорбционным концентрированием – возможно создание на его основе шаблонных тест-систем для визуального детектирования аналитов, тест-полосок для определения газов и паров в воздухе, оптических pH-сенсоров, перспективно его использование в тонкослойной хроматографии, а также в качестве трафаретов при нанесении пленок сорбентов на пьезоэлементы.

ЛИТЕРАТУРА

1 Золотов, Ю.А. Химические тест-методы анализа [Текст] / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. - 304 с.

2 Русанова, Т.Ю. Золь-гель материалы с иммобилизованными красителями трифенилметанового ряда как чувствительные элементы оптических сенсоров pH [Текст] / Т.Ю. Русанова, И.А. Левина, С.Н. Штыков // Известия Саратовского университета. Серия Химия. Биология. Экология. Вып. 1. - 2009. - Т. 9. - С. 7 – 12.

3 Мchedlov-Петросян, Н.О. Дифференцирование силы органических кислот в истинных и организованных растворах [Текст] / Н.О. Мchedlov-Петросян. – Х.: Издательство Харьковского национального университета им. В.Н. Каразина, 2004. - 326 с.

4 Мchedlov-Петросян, Н.О. Ионные равновесия хромофорных реагентов в микроэмульсиях [Текст] / Н.О. Мchedlov-Петросян, Ю.В. Исаенко, Н.В. Саламанова и др. // Журнал аналитической химии. - 2003. - Т. 58. - № 11. - С. 1140 – 1153.

5 Кубышев, С.С. Сорбент на основе оксида алюминия, модифицированного пирока-техиновым фиолетовым [Текст] / С.С. Кубышев, Т.И. Тихомирова, Д.О. Варламова и др. // Вестник Московского университета. Серия 2. Химия. - 2009. - Т. 50. - №2. - С.104-108.

6 Чеботарев, А.Н. Адсорбционное модифицирование ионогенными ПАВ оксидов алюминия с различными кислотно-основными характеристиками [Текст] / А.Н. Чеботарев, Т.М. Щербак, Е.В. Деревянко и др. // Вестник Одесского национального университета. - 2009. - Т. 14. - №12. - С. 139 – 146.

7 Штерн, Ю.И. Технологии получения и исследования пористости оксидных пленок на сплавах [Текст] / Ю.И. Штерн // Журнал неорганический синтез и технологии неорганических производств. - 2007. - С. 546 – 549.

REFERENCES

1 Zolotov, Y.A. Chemical test methods of analysis [Text] / Y.A. Zolotov, V.M. Ivanov, V.G. Amelin. – M.: Editorial URSS, 2002. - 304 p.

2 Rusanova, T.Y. The sol-gel materials with immobilized dyes triphenylmethane series as sensitive elements of optical pH sensors [Text] / T.Y. Rusanova, I.A. Levina, S.N. Shtykov // Proceedings of the Saratov university. Chemistry. Biology. Ecology. Ed. 1. - 2009. - T. 9. - P. 7 - 12.

3 Mchedlov-Petrosyan N.O. Differentiation strength of organic acids in true and organized solutions [Text] / N.O. Mchedlov-Petrosyan. - H.: Publisher of Kharkov National University named after V.N. Karazine, 2004. - 326 p.

4 Mchedlov-Petrosyan, N.O. Ionic equilibrium chromophore reagents in microemulsions [Text] / N.O. Mchedlov-Petrosyan, Y.V. Isayenko, N.V. Salamanova et al // Journal of analytical chemistry. - 2003. - V. 58. - № 11. - P. 1140 - 1153.

5 Kubyshev, S.S. Sorbent based on alumina modified with pyrocatechol violet [Text] / S.S. Kubyshev, T.I. Tikhomirova, D.O. Varlamova et al // Bulletin of Moscow university. Series 2. Chemistry. - 2009. - V. 50. - № 2. - P. 104 -108.

6 Chebotarev, A.N. Adsorption modification of ionic surfactant alumina with various acid-base characteristics [Text] / A.N. Chebotarev, T.M. Shcherbakov, E.V. Derevjanko et al // Bulletin of the Odessa national university. - 2009. - V. 14. - № 12. - P. 139 - 146.

7 Shtern, Y.I. Technologies for production and studies of the porosity of the oxide films on alloys [Text] / Y.I. Stern / Journal of Inorganic synthesis and technology of inorganic productions. - 2007. - P. 546 - 549.