

1. Szejtli J. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1743—1753.
2. Hedges A.R. // Ibid. -1998. -**98**, № 5. -P. 2035—2044.
3. Lin L., Jiang Y., Du X. et al. // Chem. Phys. Lett. -1997. -**266**. -P. 358—362.
4. Williams R.O., Mahaguna V., Sriwangjanija M. // Eur. J. Pharm. and Biopharm. -1998. -**46**. -P. 355—360.
5. Phan T.N.T., Bacquet M., Morcellet M. // Reactive and Functional Polymers. -2002. -**52**, № 2. -P. 117—125.
6. Martel B., Leckchiri Y., Pollet A., Morcellet M. // Eur. Polym. J. -1995. -**31**, № 11. -P. 1083—1088.
7. Ali M.B., Kalfat R., Sfihi H. et al. // Sensors and Actuators B. -2000. -**62**, № 3. -P. 233—237.
8. Janus L., Crini G., El-Rezzi V. et al. // Reactive and Functional Polymers. -1999. -**42**. -P. 173—180.
9. Uekama K., Hirayama F., Irie T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 2045—2076.
10. Zuo Z., Kwon G., Stevenson B. // J. Pharm. Pharmaceut. Sci. -2000. -**3**. -P. 220—227.
11. Takisawa N., Shirahama K., Tanaka I. // Colloid Polym. Sci. -1993. -**271**. -P. 499—506.
12. Shiraishi S., Komiyama M., Hirai H. // Bull. Chem. Soc. Japan. -1986. -**59**. -P. 507—510.
13. Iler R.K. The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties and Biochemistry of Silica. -N.-Y.: Wiley-Interscience, 1979.
14. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification on the Silica Surface. -Amsterdam: Elsevier, 1995.
15. Kiselev A.V., Lygin V.I. Infrared Spectra of Surface Compounds. -New-York: Wiley, 1975.
16. Каранетьяни М.Х. Химическая термодинамика. -М.: Химия, 1975.
17. Применение спектроскопии в химии / Под ред. В.Веста. -М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
18. Khan A.R., Forgo P., Stine K.J., D'Souza V.T. // Chem. Rev. -1998. -**98**, № 5. -P. 1977—1996.
19. Беллами Л. Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.

Институт химии поверхности НАН Украины, Киев

Поступила 27.07.2004

УДК 541.183

Л.С. Андрійко, М.Л. Малишева, В.І. Зарко, В. Януш, Р. Лебода

АДСОРБЦІЯ КАДМІЮ (II) НА ПОВЕРХНІ ВИХІДНИХ ТА МОДИФІКОВАНИХ ПОЛІВІНІЛОВИМ СПИРТОМ ПІРОГЕННИХ ОКСИДНИХ СИСТЕМ

Досліджено взаємодію ПВС з поверхнею високодисперсних оксидних систем. Встановлено адсорбційні властивості вихідних і модифікованих полівініловим спиртом високодисперсних кремнезему та алюмокремнезему по відношенню до йонів кадмію (II). Показано, що модифікування поверхні SiO_2 та $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ не впливає на величину поверхневого заряду. Модифікування поверхні кремнезему полівініловим спиртом розширює діапазон адсорбції кадмію (II) в кисле середовище при рН 5—7.

Поряд з природними адсорбентами науковий та практичний інтерес викликають синтетичні високодисперсні матеріали на основі діоксиду кремнію. Однією з особливостей хімічних властивостей змішаних оксидних систем, отриманих за пірогенною технологією, є їх більш висока кислотність у порівнянні з окремо взятими оксидами за рахунок утворення на поверхні металсилоксано-вих містків [1, 2]. Такі зв'язки є характерними для пірогенних алюмо- та титанокремнеземів. Вони утворюють нові активні центри та змінюють властивості високодисперсного кремнезему (ВДК), розширюючи межі його застосування, наприклад, при адсорбції білкових молекул [3, 4].

Модифікування поверхні пірогенних кремнеземів дає можливість широко регулювати їх хімічні та адсорбційні властивості [5]. Для зміни

хімічного складу поверхневого шару оксидних систем, які в майбутньому відіграватимуть роль сорбентів, використовують також і ті водорозчинні полімери, що застосовуються в медицині та фармації.

Полівініловий спирт (ПВС) — водорозчинний полімер, який широко використовують у різних галузях людської діяльності, головним чином, як формуючу або капсулюючу речовину і в якості стабілізатора дисперсних систем [6, 7].

Мета даної роботи полягає в дослідженні взаємодії полівінілового спирту з поверхнею змішаних оксидних систем та впливу модифікування на властивості високодисперсних алюмо- та титанокремнеземів.

У роботі використовували високодисперсний кремнезем (ВДК) марки А-300 з величиною пито-

мої поверхні 230 м²/г, алюмокремнеземи АК1, АК3 та АК8 (що містять, відповідно, 1, 3 та 8 % аморфного Al₂O₃) з питомими поверхнями 207, 188, 308 м²/г та титанокремнеземи ТК2, ТК9 і ТК20 (що містять, відповідно, 2, 9 та 20 % фази діоксиду титану) з питомими поверхнями 77, 188 та 86 м²/г, синтезовані на Калушському заводі Інституту хімії поверхні НАН України. Модифікатором служив полівініловий спирт (ПВС) з молекулярною масою 43000.

Величину адсорбції ПВС на поверхні ВДК, АК1, АК3, АК8, ТК2, ТК9 і ТК20 розраховували за різницею концентрацій полімеру в розчині до і після контакту з поверхнею адсорбенту, визначених методом віскозиметрії.

Адсорбцію кадмію (II) на даних зразках досліджували в діапазоні рН від 3 до 10 при C_{Cd} = 0.001 М з використанням Cd(ClO₄)₂ та радіоактивної мітки ¹¹⁵Cd(II). Величину рН регулювали за допомогою автоматичної системи Dosimat. В якості нейтрального електроліту застосовували розчин 10⁻³ М NaClO₄. Радіоактивні зразки вивчали на радіоспектрометрі Beckman Gamma 5500 В.

Для всіх досліджуваних зразків ізотерми адсорбції ПВС описуються рівнянням Ленгмюра (рис. 1) і в координатах C/A—C (де C — рівноважна концентрація, A — величина адсорбції) мають лінійний вигляд. На рис. 2 для прикладу наведено лінеаризовану ізотерму адсорбції ПВС на зразку АК1. Лінеаризовані ізотерми адсорбції ПВС високодисперсних адсорбентів дають можливість визначити величини ємності моношару на поверхні цих зразків (таблиця).

Величина адсорбції ПВС на поверхні високо-

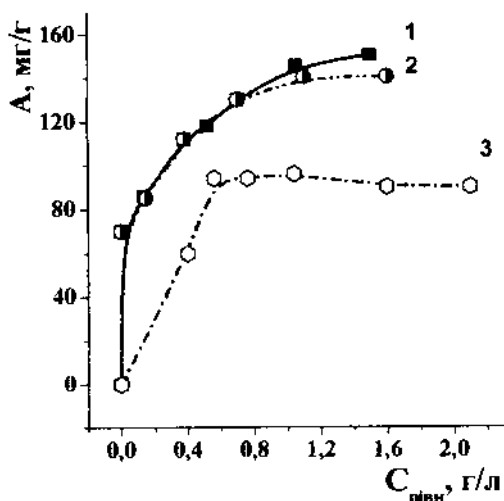


Рис. 1. Ізотерми адсорбції ПВС на поверхні АК1 (1); ВДК (2) та ТК9 (3).

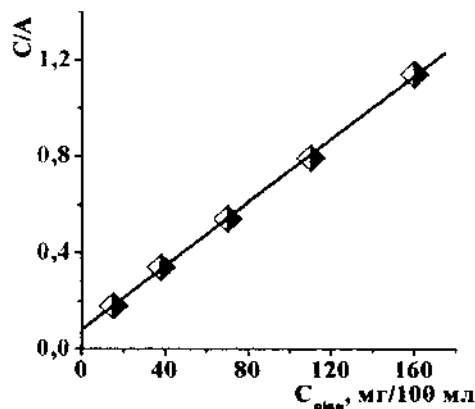


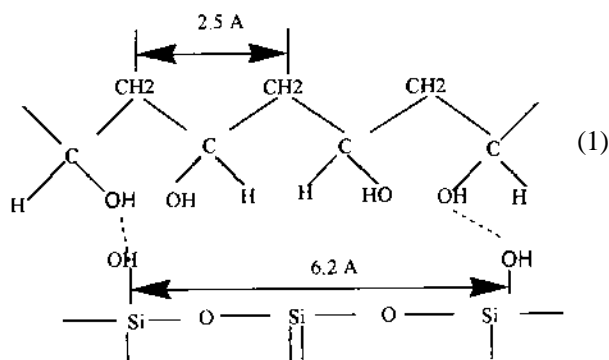
Рис. 2. Лінеаризована ізотерма адсорбції ПВС на поверхні АК1.

Характеристики високодисперсних кремнезему, алюмо- та титанокремнеземів

| Зразок | Вміст, % | | S _{пит} , м ² /г | A _{макс} | |
|------------------|--------------------------------|------------------|--------------------------------------|-------------------|-------------------|
| | Al ₂ O ₃ | TiO ₂ | | мг/г | мг/м ² |
| SiO ₂ | — | — | 230 | 150 | 0.65 |
| АК1 | 1 | — | 207 | 160 | 0.77 |
| АК3 | 3 | — | 188 | 140 | 0.74 |
| АК8 | 8 | — | 308 | 75 | 0.24 |
| ТК2 | — | 2 | 77 | 40 | 0.52 |
| ТК9 | — | 9 | 188 | 90 | 0.48 |
| ТК20 | — | 20 | 86 | 38 | 0.44 |

дисперсних алюмокремнеземів залежить від вмісту аморфної фази оксиду алюмінію. Максимальною вона є в області концентрацій Al₂O₃, рівній 1—2 % ваг. Полівініловий спирт міцно адсорбується на поверхні високодисперсного SiO₂ за рахунок багатоцентрової взаємодії з вільними поверхневими SiОН-групами, що підтверджується ІЧ-спектральними дослідженнями [8]. Розрахунки відстані між вільними ОН-групами поверхні ВДК, в яких приймалися до уваги як довжини хімічних зв'язків, так і кути між ними, показують, що вона не перевищує 6.2 Å. Із співставлення цих даних з моделлю структури ПВС за Муні [6], випливає, що механізм взаємодії ПВС з поверхнею кремнезему може відбуватися за схемою (1).

Оскільки в ІЧ-спектрах алюмо- та титанокремнеземів з різним вмістом фази Al₂O₃ та TiO₂ відповідно коливання вільних АІОН- та ТіОН-груп не спостерігається, то ПВС взаємодіє з поверхнею цих систем через ОН-групи їх кремнеземної поверхні за схемою (1).



Модифікування поверхні ВДК та АК полівініловим спиртом практично не змінює густини поверхневого заряду, що свідчить про ідентичність процесів дисоціації поверхневих ОН-груп при зміні рН середовища як на вихідних, так і на модифікованих ПВС поверхнях зразків ВДК та АК1 (рис. 3, а). В алюмокремнезах концентрація кислих алюмосилоксанових містків Al-O(H)-Si,

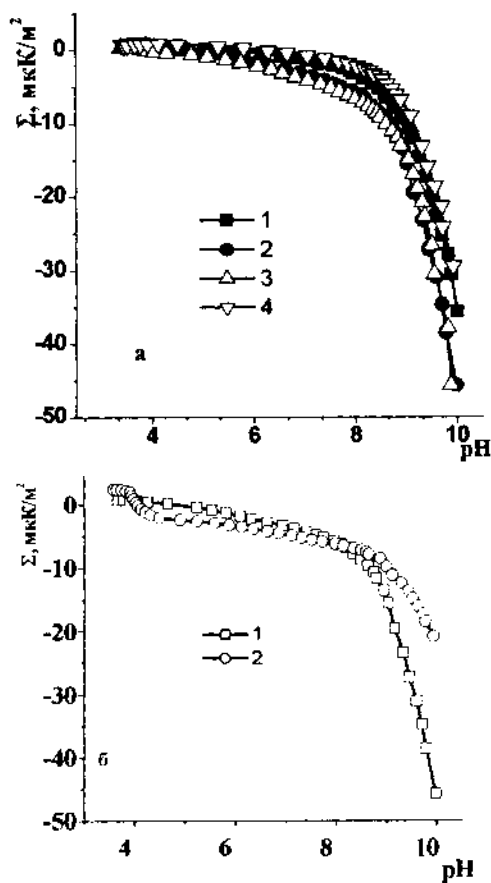


Рис. 3. Залежність величини густини поверхневого заряду від рН на поверхні вихідних та модифікованих ПВС ВДК і АК1 (а): 1 — А300+ПВС; 2 — АК1; 3 — АК1+ПВС; 4 — А300; АК1 і АК8 (б): 1 — АК1+ПВС; 2 — АК8+ПВС.

що знаходяться на поверхні [9, 10], симбатна вмісту фази оксиду алюмінію. Це пояснює збільшення густини поверхневого заряду в АК із ростом концентрації фази Al_2O_3 (рис. 3, б). Вплив модифікування ПВС на величину поверхневого заряду не суттєвий.

Дослідження адсорбції кадмію (II) з водних розчинів його солей на зразках ВДК та АК1 ви-

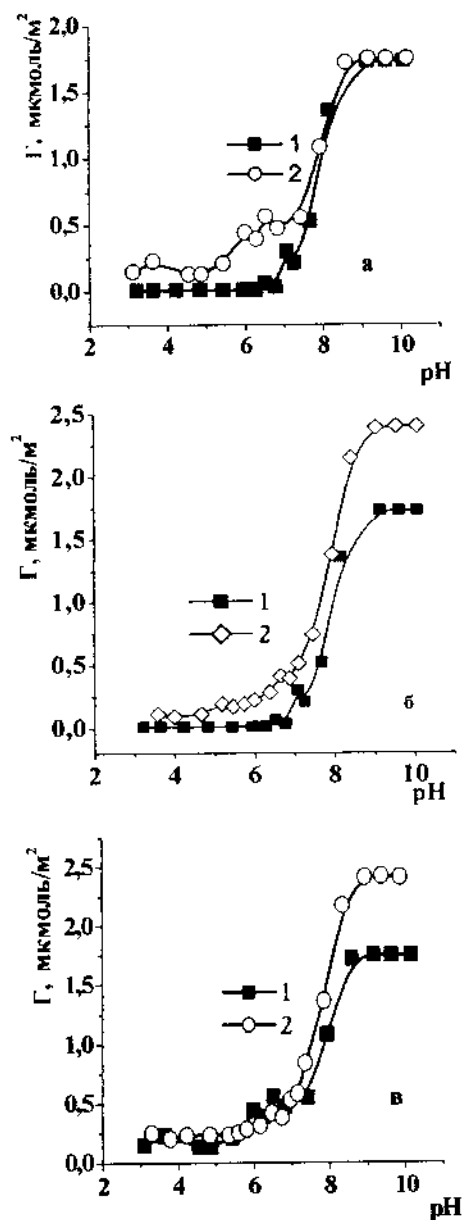
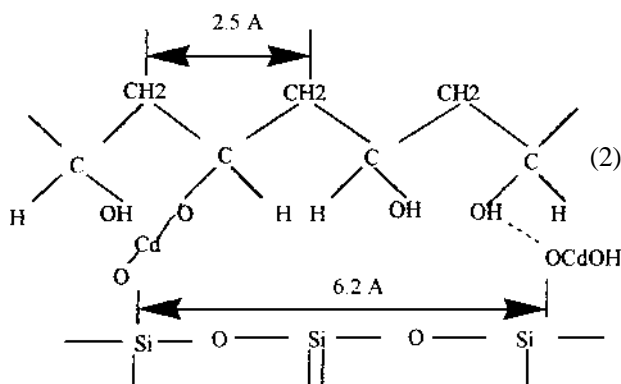


Рис. 4. Залежність величини адсорбції кадмію (II) від рН на поверхні вихідного та модифікованого ПВС ВДК (а): 1 — А300; 2 — А300+ПВС; вихідних ВДК і АК1 (б): 1 — АК1; 2 — АК1; модифікованого ПВС ВДК і АК1 (в): 1 — А300+ПВС; 2 — АК1+ПВС.

хідних та модифікованих ПВС (у кількості, що дорівнює ємності моношару) показали, що присутність ПВС на поверхні ВДК та АК змінює характер адсорбції йонів важких металів. Адсорбція кадмію починається в більш кислому середовищі при рН 5—7 (рис. 4, а). Оскільки, за даними титрування (рис. 3, а), при рН > 7 відбувається значна дисоціація вільних поверхневих SiOH-груп, які обумовлюють заряд поверхні, то можливими центрами адсорбції кадмію (II) на поверхні модифікованого ВДК можуть бути OH-групи полівинилового спирту. При цьому зростає кількість дисоційованих OH-груп поверхні ВДК (тобто, SiO⁻ центрів), що зумовлює адсорбцію йонів кадмію (II). Основні центри адсорбції наведені на схемі (2):



Кислі брэнстедівські Si—O(H)—Al містки [1] поверхні Al₂O₃/SiO₂ проявляють активність і в процесах адсорбції кадмію (II) (рис. 4, б). В кислому середовищі (до рН ≤ 7) адсорбція кадмію (II) відбувається на брэнстедівських центрах. У лужному середовищі центрами адсорбції кадмію (II) є гідроксильні групи поверхні. Модифікування поверхні АК1 ПВС суттєво впливає на характер адсорбції кадмію (II) в кислому середовищі, порівняно з вихідним АК1. При цьому величина максимальної адсорбції кадмію (II) на поверхні вихідних та модифікованих ПВС високодисперсних оксидних систем не змінюється (рис. 4, а–в). Для кожної дослідженої системи вилучення йонів кадмію (II) з водного розчину відбувається на 99.5 %.

Таким чином, наведені результати показують, що модифікування поверхні ВДК та алюмокремнеземів ПВС не впливає на величину поверх-

невого заряду. У випадку АК вона залежить від концентрації фази оксиду алюмінію. Модифікування поверхні пірогенних оксидних систем розширює діапазон адсорбції кадмію (II) в кисле середовище.

РЕЗЮМЕ. Исследовано взаимодействие ПВС с поверхностью высокодисперсных оксидных систем. Определены адсорбционные свойства исходных и модифицированных поливиниловым спиртом высокодисперсных кремнезема и алюмокремнезема по отношению к ионам кадмия (II). Показано, что модифицирование поверхности SiO₂ и Al₂O₃/SiO₂ не влияет на величину поверхностного заряда. Модифицирование поверхности кремнезема поливиниловым спиртом расширяет диапазон адсорбции кадмия (II) в кислую среду.

SUMMARY. The interaction of poly (vinyl alcohol) with surface of high disperse mixed oxides and properties initial and modified high disperse mixed oxides by poly (vinyl alcohol) for Cd (II) ions adsorption have been studied. It has been shown the modification of SiO₂ and Al₂O₃/SiO₂ surface by poly (vinyl alcohol) do not influence on the surface charge density and widen Cd (II) ions adsorption range in acid sphere.

1. Gun'ko V.M., Turov V.V., Zarko V.I. et al. // Langmuir. -1997. -**13**, № 6. -P. 1529—1544.
2. Хімія поверхності кремнезема: в 2 ч. / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -Киев: Укр ИНЕЭИ, 2001. -Ч. 1.
3. Медицинская химия и клиническое применение диоксида кремния / Под ред. академика НАН Украины А.А. Чуйко. -Киев: Наук. думка, 2003.
4. Zarko V.I., Gun'ko V.M., Chibowski E. et al. // Colloids and Surface. A. -1997. -**127**. -P. 11—18.
5. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. -Киев: Наук. думка, 1991.
6. Ушаков С.Н. Поливиниловый спирт и его производные. -М.: Изд-во АН СССР, 1960. -Т. 1—2.
7. Alexe P., Kachova D., Krziak M. et al. // Polymer Degradation and Stability. -2002. -**78**. -P. 413—421.
8. Андрійко Л.С., Зарко В.І., Малишева М.Л., Пахлов С.М. // Наукові записки. Хім. науки. -2004. -**28**. -С. 14—17.
9. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Turov V.V. et al. // J. Colloid and Interface Science. -1999. -**220**. -P. 302—323.
10. Gun'ko V.M., Zarko V.I., Mironyuk I.F. et al. // Colloid and surface A. -2004. -**240**, № 1. -P. 9—25.