

УДК 543.544

СОРБЕНТ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПИРОКАТЕХИНОВЫМ ФИОЛЕТОВЫМ

С.С. Кубышев, Т.И. Тихомирова, Д.О. Варламова, А.В. Иванов, П.Н. Нестеренко

(кафедра аналитической химии; e-mail: tikhomirova@analyt.chem.msu.ru)

Пирокатехиновый фиолетовый использован в качестве модификатора поверхности оксида алюминия. Выбраны оптимальные условия модифицирования, предложен механизм сорбции при различных значениях pH. Новые сорбенты применены для концентрирования ионов меди сорбцией по механизму комплексообразования.

Ключевые слова: модифицирование поверхности оксида алюминия, пирокатехиновый фиолетовый, сорбция меди.

Оксид алюминия давно используют в нормально-фазовой хроматографии, но поскольку процессы химического модифицирования его поверхности плохо изучены, применение этого соединения в неорганическом анализе сильно ограничено. В немногочисленных работах по модифицированию оксида алюминия силанами, фосфоновыми, фосфиновыми и гидроксамовыми кислотами возможности аналитического применения полученных сорбентов не исследовались [1]. Оксид алюминия обладает такими достоинствами, как механическая прочность, отсутствие набухания в органических растворителях, дешевизна, развитая поверхность, гидролитическая устойчивость в диапазоне pH 1–10. Все это делает актуальным поиск новых путей модифицирования его поверхности. В качестве модификаторов мы предлагаем использовать органические реагенты, дающие устойчивые комплексы с ионами алюминия в растворе.

Пирокатехиновый фиолетовый (ПКФ) – трифенилметановый краситель, образующий устойчивые комплексы со многими ионами переходных металлов за счет замыкания пятичленных циклов по пирокатехиновому фрагменту молекулы (рис. 1) [2, 3]. Этим обусловлено широкое применение ПКФ как спектрофотометрического реагента при определении этих металлов и в качестве индикатора в комплексонометрическом титровании [2]. Известны работы по модифицированию поверхности целлюлозных и органополимерных носителей ПКФ с целью создания сорбента для концентрирования металлов [4, 5]; модифицирование электродов ПКФ применяется в адсорбционной инверсионной вольтамперометрии [6].

Цель данной работы состояла в изучении принципиальной возможности применения ПКФ как модификатора поверхности оксида алюминия и исследовании сорбционных свойств модифицированного оксида алюминия по отношению к ионам переходных металлов.

Экспериментальная часть

Реагенты и растворы. В качестве модификатора поверхности использовали растворы пирокатехинового фиолетового (“Рeахим”, “ч.д.а.”). При изучении сорбции меди использовали стандартный раствор меди с концентрацией 1,0 мг/л (ГСО, «Экоаналитика») и 0,1%-й раствор пикрамина-эпсилон квалификации “ч.д.а.”, 0,1 и 1,0 М растворы HCl и NaOH, приготовленные из фиксаналов (“Germed”, Германия).

Аппаратура. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре “КФК-2” и спектрофотометре “СФ-46” (“ЛОМО”, Санкт-Петербург); пробирки встряхивали на механическом виброросмесителе “Sky Line” (“ELMI”, Рига), кислотность растворов измеряли на универсальном милливольтметре “pH-121” со стеклянным электродом и хлорид-серебряным электродом сравнения; спектры диф-

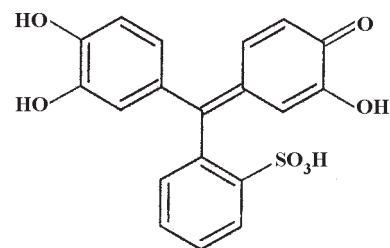


Рис. 1. Пирокатехиновый фиолетовый

фузного отражения образцов сорбента снимали на колориметре “Спектротон” (ОКБА “Химваппарат”, г. Чирчик). Удельную поверхность, средний диаметр и объем пор определяли по адсорбции азота на порозиметре мод. ASAP2400 (“Micromeritics Instruments Corp.”, США).

Подготовка сорбента. В качестве носителя использовали γ -оксид алюминия (“Merck”, Германия). Размер частиц: менее 63 мкм до 28%, более 63 мкм свыше 72%. Оксид алюминия просеивали сквозь сито с диаметром пор 60 мкм. Удельная поверхность, измеренная методом БЕТ, составила 138 м²/г, средний диаметр пор 8 нм. Для отделения пыли и примеси алюминатов полученную фракцию седиментировали из 0,01 М раствора HNO₃. Время осаждения составляло 1 ч. Операцию повторяли несколько раз, промывая сорбент дистиллированной водой до прозрачности и нейтральной среды надосадочной жидкости. Сорбент отфильтровывали на стеклянный фильтр, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и высушивали на воздухе.

Методика изучения сорбции в статическом режиме. В мерные пробирки емкостью 15 мл помещали навески сорбента (при изучении сорбции ПКФ навеску носителя), добавляли стандартный раствор сорбата, создавали требуемую кислотность добавлением HCl или NaOH и разбавляли дистиллированной водой до 10 мл. Далее пробирки встряхивали на вибросмесителе в течение времени, необходимого для установления сорбционного равновесия. Содержание сорбата в водной фазе определяли спектрофотометрически по разности между исходным и равновесным содержаниями. Концентрацию ПКФ определяли по градуировочным графикам, построенным для поглощения протонированной формы ПКФ (рН 1) при 490 нм с использованием стандартных 10⁻³ М растворов. Концентрацию меди определяли фотометрически по реакции с пикрамино-эпсилон [7].

Обсуждение результатов

При рН 5,8–6,8 пирокатехиновый фиолетовый образует интенсивно окрашенное соединение синего цвета с ионами алюминия в растворе. Эту реакцию широко используют для спектрофотометрического определения алюминия с середины 1970-х годов [8, 9]. Механизму комплексообразования посвящен целый ряд публикаций [10–12]. Сделано предположение, что можно модифицировать поверхность оксида алюминия ПКФ за счет образования внутрисферного комплекса.

Были оптимизированы условия модифицирования поверхности оксида алюминия. Одним из несомненных преимуществ предложенного подхода является легкость модифицирования. Для достижения сорбционного равновесия достаточно встряхивать навеску носителя с водным раствором модификатора на вибросмесителе в течение 30 мин при комнатной температуре.

Изучено влияние рН среды на сорбцию пирокатехинового фиолетового (рис. 1). По литературным данным комплексообразование ПКФ этих реагентов с ионами алюминия наиболее полно осуществляется в диапазоне рН 6,2–6,5 [8–12]. При этом происходит замыкание пятичленного цикла по *орто*-дифенольному реакционному центру и образуется внутриклеточное соединение стехиометрии М:Л = 1:2. Однако при изучении сорбции реагентов на поверхность следует учитывать дополнительные факторы. Во-первых, в приповерхностном слое концентрация атомов алюминия всегда больше концентрации реагента. Во-вторых, поверхность оксида алюминия неоднородна, в ней присутствуют как брэнстедовские, так и льюисовские активные центры [1]. Следовательно, возможно предположить несколько механизмов сорбции.

1. *Сорбция на льюисовских основных центрах по механизму комплексообразования.* Для реализации такого механизма сорбции необходимо создавать щелочную среду раствора, однако во избежание окисления реагента в щелочной среде выбирали рН ≤ 8.

2. *Сорбция за счет взаимодействия гидроксильных групп поверхности с сопряженной системой реагентов.* Косвенным подтверждением этого механизма является то, что рассчитанная площадь, занимаемая одной молекулой пирокатехинового фиолетового, составляет 1,9 нм². Это хорошо коррелирует с площадью проекции молекулы при ее параллельном расположении относительно поверхности сорбента. Сила таких взаимодействий слабо зависит от кислотности среды.

3. *Сорбция за счет электростатических взаимодействий.* ПКФ является сильной кислотой по первой ступени и существует в виде аниона даже в кислых средах, а на поверхности оксида алюминия присутствует значительное число положительно заряженных брэнстедовских кислотных центров. Таким образом, в кислых и нейтральных растворах возможна сорбция за счет электростатических взаимодействий.

Из графика зависимости логарифма коэффициента сорбции от рН водной фазы видно, что в целом сорбция возрастает при переходе к более кислым сре-

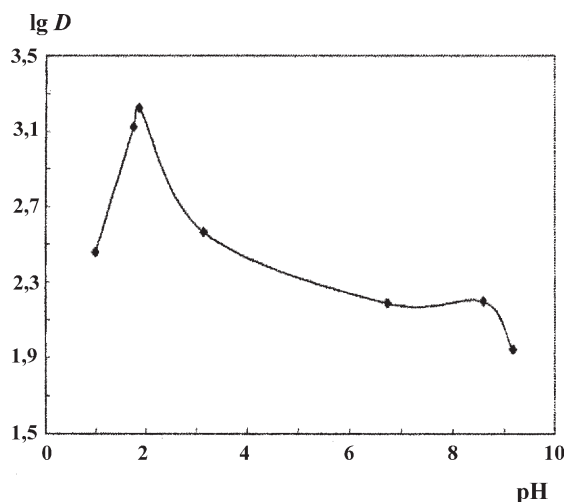


Рис. 2. Зависимость логарифма коэффициента распределения пирокатехинового фиолетового на поверхности оксида алюминия от pH среды

дам. Падение сорбции при $\text{pH} < 1,5$ и при $\text{pH} > 9$ связано, вероятно, с растворением матрицы. Возрастание сорбции при переходе к кислой среде может служить доказательством сложности механизма сорбции (рис. 2). Построены изотермы сорбции ПКФ при различной кислотности водной фазы. Форма изотерм описывается уравнением Ленгмюра; емкость по модификатору больше для сорбента, полученного в кислой среде (рис. 3).

В случае сорбции пирокатехинового фиолетового получают окрашенные сорбенты, при их изучении можно использовать спектроскопию диффузного отражения (рис. 4). Сорбция ПКФ при pH 2 сопровождается образованием сорбента интенсивно красного цвета. Функция Кубелки–Мунка имеет максимум при 540 нм, что соответствует максимуму светопоглощения раствора ПКФ при этом pH. Это может служить доказательством возможности сорбции ПКФ за счет образования внешнесферного комплекса. В случае сорбции ПКФ в нейтральной среде получается сорбент синего цвета, на спектрах диффузного отражения которого имеются два максимума поглощения при 610 и 640 нм. Известно, что в водном растворе при избытке ПКФ образуется комплекс стехиометрии $M:L = 1:2$ с максимумом поглощения при 580 нм [8–11]. В случае избытка металла предположительно образуется комплекс $M:L = 1:1$, максимум его светопоглощения соответствует 610 нм. Известно [13], что при жестком закреплении ПКФ в матрице в спектрах наблюдается второй максимум с батохромным сдвигом порядка 30 нм относительно основного. Таким образом, можно предположить, что в нейтральных и

слабощелочных средах ПКФ прочно удерживается на поверхности оксида алюминия в основном за счет образования внутрисферного поверхностного комплекса.

На полученных сорбентах изучена сорбция ионов меди. Сорбцию контролировали по остаточному содержанию меди в растворе спектрофотометрически по реакции пикрамино-эпсилон [7].

Кривая зависимости сорбции ионов меди от pH на изученных сорбентах имеет вид, характерный для сорбции по комплексообразовательному механизму – коэффициент распределения постоянен в области pH 4–8. В пользу этого свидетельствует и тот факт, что емкость сорбентов, полученных при pH 2 и при pH 7, по ионам меди соответствует емкости оксида алюминия по ПКФ при этих pH (рис. 5), а коэффициент распределения превышает 10^3 . При сорбции ионов меди не происходит сдвига полос поглощения сорбента. На спектрах диффузного отражения видно, что при этом лишь незначительно увеличивается интенсивность максимумов. Это объясняется тем, что поглощение обусловлено в основном электронной структурой ПКФ, а при взаимодействии не участвующего в комплексообразовании с алюминием реакционного центра с ионами меди электронная структура и геометрия молекулы ПКФ практически не меняются. Следует отметить, что при сорбции ионов меди не разрушается привитой слой ПКФ, в водной фазе после сорбции не обнаружено следов комплекса меди с ПКФ. Устойчивость модифицированных сорбентов изучена в растворах соляной кислоты различной концентрации и в дистиллированной

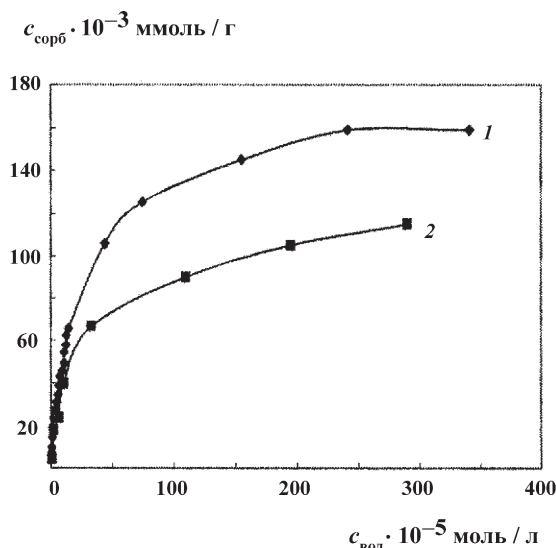


Рис. 3. Изотермы адсорбции пирокатехинового фиолетового на оксиде алюминия при pH 2 (1) и pH 7 (2)

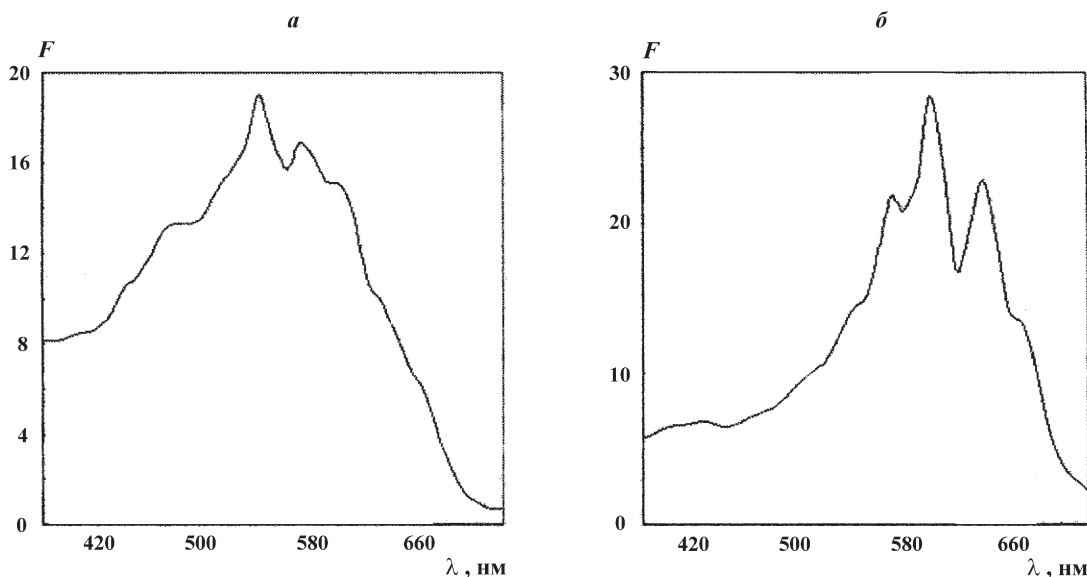


Рис. 4. Спектры диффузного отражения на поверхности оксида алюминия после модифицирования водными 0,15 ммоль/л (а) и 0,07 ммоль/л (б) растворами ПКФ при рН 2 (а) и рН 7 (б)

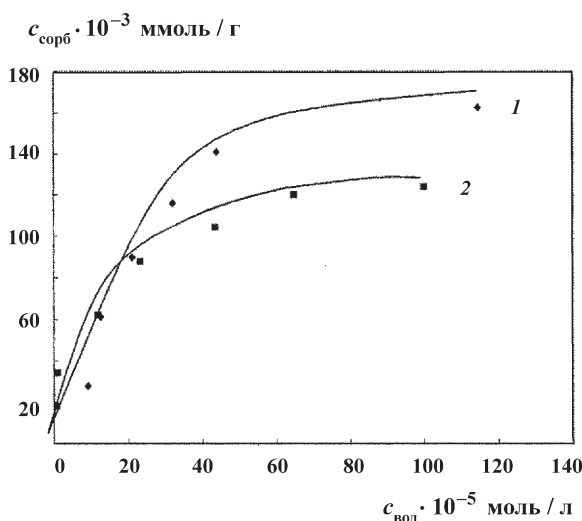


Рис. 5. Изотермы сорбции меди при рН 7 на 0,1 г сорбента, полученного при модифицировании оксида алюминия водными растворами ПКФ при $c_{ПКФ} = 0,15$ ммоль/л, рН 2 (1) и $c_{ПКФ} = 0,11$ ммоль/л, рН 7 (2)

воде. Сорбент, полученный в среде 0,1 М НСl неустойчив как в дистиллированной воде, так и в 0,1 М НСl. Это может служить еще одним доказательством сорбции ПКФ за счет неспецифических взаимодействий, изотерма сорбции ПКФ обратима. Сорбент, полученный при рН 7, устойчив при рН > 3. Однако оба сорбента устойчивы во время концентрирования ионов меди в динамическом режиме.

Сорбенты использовали для концентрирования меди из водных растворов. Для этого сорбент помещали в микроколону 15×6 мм, объем анализируемого раствора составлял 50 мл, концентрирова-

ние проводили со скоростью 0,4 мл/мин. Далее ионы меди десорбировали 5 мл 0,1 М НСl. Полнота как сорбции, так и десорбции составила 100% (проверено методом “введено-найдено”). Таким образом, показана принципиальная возможность использования полученных сорбентов для сорбционного концентрирования ионов переходных металлов, образующих комплексы с ПКФ, с последующим их определением как в фазе сорбента (например, рентгенофлуоресцентным методом), так и с последующей десорбцией и определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А., Нестеренко П.Н., Мингалев П.Г., Фурман Д.Б. Химия привитых поверхностных соединений. М., 2003.
2. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. // Усп. хим. 2006. **75**. № 3. С. 283.
3. Martell A.E., Smith R.M. NIST critically selected stability constants of metal complexes. NIST standard reference database 46. 2004. Version 8.0.
4. Luo X.Y., Su Z.-X., Gao W.-Y., Zhan G.-Y., Cang X.-J. // Fresenius J. Anal. Chem. 1992. **344**. P. 252.
5. Saxena R., Singh A.K. // Anal. Chim. Acta. 1997. **340**. N 1–3. P. 285.
6. Dominguez O., Arcos M.J.. // Electroanalysis. 2006. **12**. N 6. P. 449.
7. Подчайнова В.Н., Симонова Л.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. М., 1990. С. 103.
8. Dougan W.K., Wilson A.L. // Analyst. 1974. **99**. P. 413.
9. Марченко З., Бальцезжак М. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе. М., 2007.
10. Simpson S.L., Sjoberg S., Powell K.J. // J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1995. N 11. P. 1799.
11. Тихонов В.Н., Бахтина В.В. // ЖАХ. 1984. **39**. № 12. С. 2126.
12. Simpson S.L., Powell K.J., Sjoberg S. // J. Colloid Interface Sci. 2000. **229**. P. 568.
13. Steinberg I.M., Lobnik A., Wolfbeis O.S. // Sensors and Actuators B. 2003. **90**. P. 230.

Поступила в редакцию 12.09.08

A SORBENT AT THE BASE OF ALUMINA MODIFIED WITH PYROCATECHOL VIOLET

S.S. Kubyshev, T.I. Tikhomirova, D.O. Varlamova, A.V. Ivanov, P.N. Nesterenko

(Division of Analytical Chemistry)

Pyrocatechol violet was used for the modification of alumina surface. The optimal conditions for modification were chosen, the mechanism of sorption was suggested. New adsorbents were applied for preconcentrating Cu(II) ions.

Key words: *modification of alumina surface, pyrocatechol violet, copper sorption*

Сведения об авторах: Кубышев Сергей Сергеевич – аспирант кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (kubyshev@analyt.chem.msu.ru); Тихомирова Татьяна Ивановна – ст. науч. сотр. кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (tikhomirova@analyt.chem.msu.ru); Варламова Дарья Олеговна – стажер кафедры аналитической химии химического факультета МГУ (939-55-18); Иванов Александр Вадимович – доцент кафедры аналитической химии химического факультета МГУ, канд. хим. наук (sandro@analyt.chem.msu.ru); Нестеренко Павел Николаевич – профессор кафедры физической химии химического факультета МГУ, докт. хим. наук (939-44-16).