

УДК 543

## СОРБЦІЯ КАТІОННИХ БАРВНИКІВ СИЛІКАГЕЛЕМ

Бриков О.О., Базель Я.Р., Кушнір Л.М.

В останні роки новий імпульс розвитку отримали тест-методи аналізу. Це пов'язано з рядом їх переваг, важливішими з яких є: експресність та простота оцінки наявності або кількості компоненту, невелика собівартість аналізу, можливість проведення аналізу безпосередньо на місці відбору проби [1].

Одним з можливих варіантів тест-систем є використання модифікованих барвниками сорбентів на основі кремнієвої кислоти [1-3]. Проте модифікація силікагелю (СГ) основними барвниками (ОБ) практично не вивчалася. В той же час відомо, що йонні асоціати на основі ОБ є ефективними аналітичними формами для різних видів спектрофотометричного аналізу [4-6]. Нами вивчені закономірності сорбції на різних зразках силікагелю катіонних барвників різних класів.

Сорбція ОБ проводилася у статичному режимі 1-30 хв. Маса сорбенту становила 0,01-0,5 г. Вивчалася сорбція барвників різних класів: поліметинові (астразоновий фіалковий 3R (АФ-3R), астрафлосин FF (АФ-FF)), трифенілметанові (кристалічний фіалковий (КФ), метиловий фіалковий (МФ), брильянтовий зелений (БЗ), малахітовий зелений (МЗ), метиловий зелений), тіазинові (метиленовий синій (МС)), та азобарвники (катіоновий золотисто-жовтий (КЗЖ)). Ефективність процесу сорбції контролювали спектрофотометрично. Оптичну густину розчину ОБ до та після сорбції вимірювали на спектрофотометрі СФ-46 при довжині хвилі, що відповідає максимуму світлопоглинання відповідного барвника.

Концентрацію барвника знаходили за калібрувальним графіком або вираховували за рівнянням прямої  $A = k_1 + k_2C$  (де  $A$  – оптична густина,  $C$  – концентрація розчину ОБ,  $k_1, k_2$  - коефіцієнти).

Кількісні характеристики процесу сорбції: ємність сорбенту ( $a$ , моль/г) та ступінь вилучення ( $G$ , %) барвника вираховували за формулами:

$$a = ((C - [C])V)/m$$

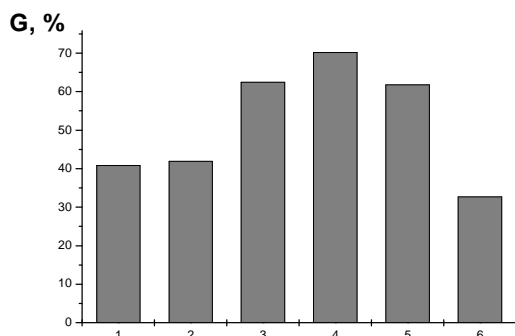
$$G, \% = ((C - [C])100)/C.$$

В літературних джерелах [2] описані різні способи попередньої підготовки СГ. Нами досліджено та проаналізовано сорбційну здатність щодо ОБ силікагелей різних марок. Модельним барвником вибрано астразовий фіалковий 3R.

Використовували наступні зразки СГ:

1. К/Г-18, попередньо оброблений при температурі 120 °С 3,5 год.;
2. К/Г-18, попередньо оброблений при температурі 350 °С 3,5 год.;
3. отриманий з хроматографічних пластин, що просушувався при температурі 350 °С 3,5 год.;
4. отриманий з хроматографічних пластин, що просушувався при температурі 550 °С 3,5 год.;
5. „технічний для осушування”, попередньо оброблений при температурі 120 °С 3,5 год.;
6. отриманий з силікату Натрію, витриманий при кімнатній температурі декілька днів.

Отримані результати приведені на рис.1.



**Рис.1.** Ступені вилучення (G, %) барвника АФ-3R різними зразками сорбентів

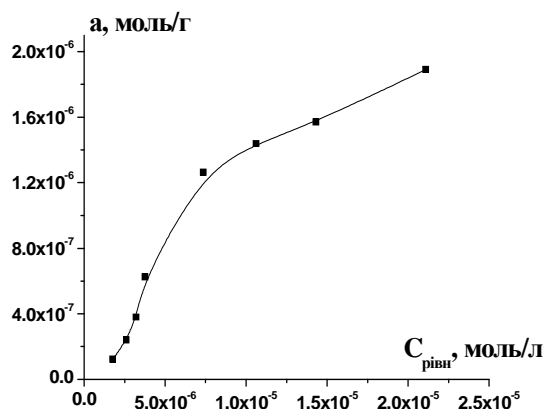
$$C_{\text{АФ-3R}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л, } m_{\text{СГ}} = 0,1 \text{ г.}$$

В подальших дослідженнях використовували зразок СГ 2. Цей вибір зумовлений доступністю сорбенту та простотою його попередньої підготовки. Виділялася фракція сорбенту силікагелю (марки К/Г-18) 0,2-0,5 мм, що просушувалася при температурі 350 °С протягом 3,5 год.

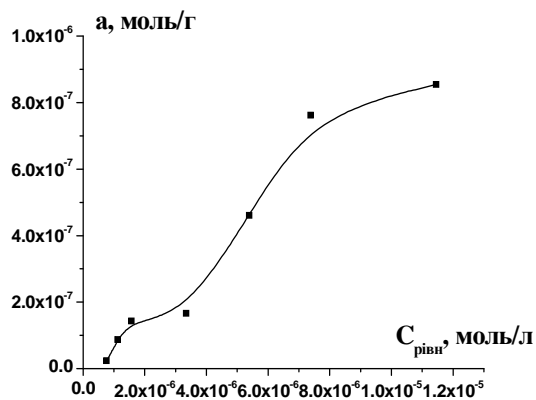
Для всіх барвників побудовані ізоТЕРМИ сорбції. Для прикладу, на рис.2 та 3 приведені ізоТЕРМИ сорбції барвників АФ-FF та АФ-3R.

Отримані ізоТЕРМИ мають різний вигляд, що пов'язано з відмінностями у будові досліджених барвників. ІзоТЕРМИ барвників АФ-FF, АФ-3R можна віднести до S2 типу; КФ, КЗЖ та МС – до L2; БЗ – до Н2; МЗ – до Н4; МФ – до L2 типу (за класифікацією Джайлса [7]).

На кожній ізоТЕРМИ можна виділити характеристичну точку, що відповідає умовам, за яких сорбція барвника є максимальною. Це дозволяє визначити оптимальне співвідношення концентрації барвника та маси сорбента (при фіксованому об'ємі робочого розчину). В табл.1 приведені максимальні ступені вилучення для досліджених барвників та відповідні значення ємності сорбенту.

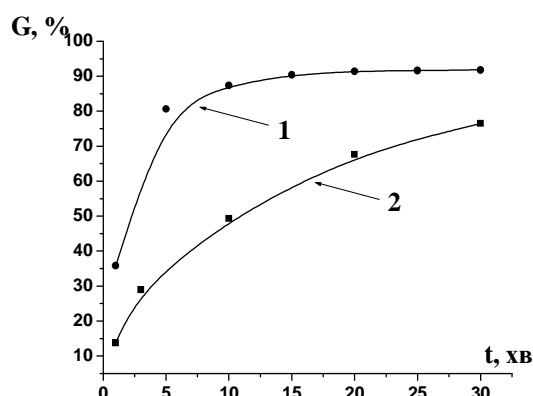


**Рис.2.** ІзоТЕРМА сорбції АФ-FF.  $t_{\text{сорбції}} = 1 \text{ хв.}$ ,  $m_{\text{СГ}} = 0,1 \text{ г}$



**Рис.3.** ІзоТЕРМА сорбції АФ-3R.  $t_{\text{сорбції}} = 1 \text{ хв.}$ ,  $m_{\text{СГ}} = 0,1 \text{ г}$

Вивчали також кінетичну характеристику процесу – вплив час взаємодії фаз на ефективність сорбції. Для прикладу, на рис.4 зображено експериментальну залежність ступеня вилучення барвників КФ та АФ-FF від часу взаємодії фаз.



**Рис.4.** Залежність ступеня вилучення барвників КФ (1) та АФ-FF (2) від часу контактування фаз

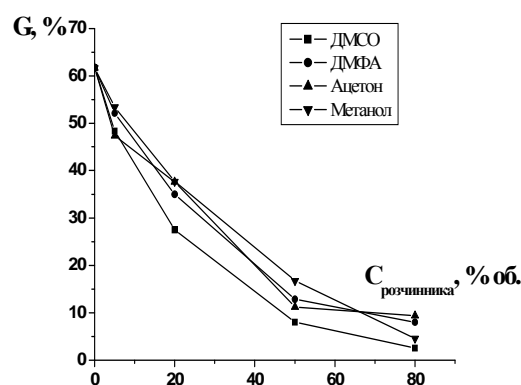
$C_{КФ} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $C_{АФ-FF} = 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л;  $m_{СГ} = 0,5$  г

З рисунку видно, що рівновага процесу сорбції суттєво залежить від природи вибраного барвника. Так, для іммобілізації КФ на поверхню сілікагелю достатньо проводити сорбцію не менше 10 хв. У випадку поліметинового барвника АФ-FF рівновага процесу сорбції не досягається навіть за 30 хвилин контактування фаз.

Для оцінки аналітичної придатності модифікованих ОБ сорбентів важливо знати міцність утримування барвника на поверхні СГ. Для цього вивчали десорбцію ОБ (на прикладі АФ-3R) різними органічними розчинниками. Результати показали, що десорбція барвника органічними розчинниками (D, %) збільшується в ряді вода (0 %), ацетон (5,74 %), ДМФА (16,92 %), метиловий спирт (30,94 %), ДМСО (51,06 %).

Відомо [8], що для покращення спектрофотометричних характеристик аналітичних форм за участю ОБ в деяких випадках доцільно використовувати водно-органічні суміші. Нами вивчено сорбцію барвника АФ-FF з водно-органічних сумішей (Рис.5). Видно, що при збільшенні частки органічного розчинника в суміші сорбція

барвника на СГ пригнічується. При вмісті органічного розчинника в суміші понад 60 % сорбція АФ-FF практично не проявляється. Ці дані добре узгоджуються з отриманими нами раніше результатами щодо пригнічення екстракції основних поліметинових барвників з водно-органічних сумішей [9]. Імовірно, в обох випадках проявляється антагоністичний ефект за рахунок сольватації барвника органічним розчинником.



**Рис.5.** Залежність ступеня вилучення АФ-FF від вмісту органічного розчинника в суміші  $C_{АФ-FF} = 2 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $m_{СГ} = 0,1$  г

**Таблиця 1.** Сорбція ОБ на силікагель

Барвник	$C_R \cdot 10^{-5}$ , моль/л	$[R] \cdot 10^{-6}$ , моль/л	$a \cdot 10^{-6}$ , моль/г	G, %
АФ-3R	1,5	7,385	0,761	50,8
АФ-FF	2,0	7,363	1,264	63,2
МФ	1,0	3,330	6,669	66,7
БЗ	2,0	11,606	8,394	42,0
МЗ	1,0	2,267	7,733	77,3
МС	1,5	3,918	11,081	73,9
КЗЖ	2,0	5,545	14,454	72,3
КФ	0,4	0,292	37,078	92,7

## Література

1. Золотов Ю. А., Иванов В. М. Химические тест-методы анализа // Лабораторный журнал. – 2002. – №1. – С. 36-44.
2. Запорожець О. А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу: Дис... докт. хім. наук: 02.00.02. – К., 2003. – 423 с.
3. Моросанова Е. И., Резников Е. А., Великородный А. А. Индикаторные порошки на основе ксерогелей, модифицированных фосфоромолибденовыми гетерополисоединениями для твердофазно-спектрофотометрического и тест-определения аскорбиновой кислоты и гидразинов // Журн. аналит. хим. – 2001. – Т.56, №2. – С. 195-200.
4. Базель Я.Р. // Автореф.дис... д-ра хим.наук: 02.00.02/.-Киев: Национальный ун-т имени Тараса Шевченко.-1999.- 35 с.
5. Запорожець О. А., Жукова К. М., Боряк А. К., Табенська Т. В., Іщенко В. Б., Сухан В. В. Сорбція кадмію (II) та цинку (II) з галогенідних та тіоціанатних розчинів на силікагелях, немодифікованих та модифікованих основними барвниками // Укр. хім. журн. – 1998. – Т.64, № 10. – С. 114-118.
6. Киш П.П., Базель Я.Р. Влияние природы и концентрации поверхностно-активных веществ на комплексообразование в системе свинец-йодид-основной краситель // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.43, №3. – С. 413-421.
7. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах / Е. А. Нечаев. Х.: Выш. шк. Изд-во при Харьк. ун-те, 1989. 144 с.
8. Киш П.П., Базель Я.Р., Студеняк Я.И. Экстракция роданидных комплексов элементов основными красителями из водно-органических сред. Экстракционно- фотометрическое определение цинка // Журн. аналит. хим. – 1992. – Т.47, №7. – С. 1233-1240.
9. Базель Я.Р. Про антагоністичний ефект при екстракції роданидних солей поліметинових барвників з водно-органічного середовища // Наук. вісник Ужгородського університету. Серія хімія. – 1998. №3. – С. 126-128.

## SORPTION OF CATIONIC DYES BY SILICAGEL

**Brykov O.O., Bazel Ya.R., Kushnir L.M.**

The sorption of cationic dyes by silicagel has been investigated. The isotherms of sorption has been constructed. The optimal conditions of immobilized dyes on a surface of silicagel has been investigated.