

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА



Хімічний факультет
Кафедра неорганічної хімії

Кваліфікаційна робота
Гаманюк Марини Олександрівни

**Сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів природних
алюмосилікатних мінералів України з адсорбованим**

полі[8-оксихінолінметакрилатом]

на здобуття освітнього ступеня «магістр»

спеціальність 102 «Хімія»

спеціалізація «Екологічна хімія»

галузь знань 10 «Природничі науки»

Науковий керівник:

Допустити до захисту
Проф. Слободяник М.С.
« ___ » _____ 2021 р.

кандидат хімічних наук
доцент
ЯНОВСЬКА Е.С.

З М І С Т

Вступ	3
Розділ I. Літературний огляд.	4-23
1.1 Українські природні вермикуліти, кліноптілоліти, сапоніти: будова та корисні властивості	4-12
1.2 Комплексотвірні властивості 8-оксихіноліну та його похідних.	13-18
1.3 In situ іммобілізація та сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні природних мінералів.	19-23
Розділ II. Експериментальна частина.	24-34
Розділ III. Результати та їх обговорення.	35-74
3.1 Дослідження будови та сорбційних властивостей щодо йонів Pb(II), Cd(II), Zn(II), Mn(II), Cu(II), Fe(III) синтезованого композиту силікагель-полі[8-оксихінолінметакрилат].	35-58
3.2 Дослідження будови та сорбційних властивостей синтезованих композитів на основі природних мінералів щодо йонів Cu(II), Pb(II), Mn(II) та Fe(III)	59-70
Висновки	71
Список використаних джерел	72-80

ВСТУП

Величезні масштаби антропогенного забруднення і залучення у біогеохімічні цикли на рівні біосфери нашої планети у цілому, і екосистем нашої країни зокрема, сполук феруму, плюмбуму, купруму та інших важких токсичних металів вимагають пошуку нових способів та методів їх вилучення та регенерації з метою повторного корисного використання.

Сучасні хімічні та фізико-хімічні методи очищення забрудненої води, як правило, полягають у активній хімічній дії чи фізичному впливі на воду. У процесі такого очищення руйнується структура, зміщується концентраційна рівновага розчинених солей, і, як наслідок, погіршуються фізико-хімічні властивості води. Проте природою створені безпечні методи очищення води, що полягають у адсорбції антропогенних забруднювачів при проходженні води через горизонти мінералів (глин, силікатів та алюмосилікатів, цеолітів тощо) і дозволяють зберегти її структуру та мінералізацію. Такий механізм працював та забезпечував рівновагу між геосферами планети протягом всього їх існування. Відповідно, його розумне використання повинно лягти в основу найсучасніших технологій очищення водних ресурсів та відходів, які можна перевести у розчинну форму.

8-оксихінолін (оксин) – один з найвідоміших комплексотвірних реагентів. Комплексотвірні властивості щодо більшості перехідних металів притаманні і оксихіноліновмісним полімерам. Тому їх іммобілізація на поверхні поруватих неорганічних синтетичних та природних мінералів дозволить отримати сорбенти для видалення йонів токсичних металів із промислових та побутових стічних вод.

Дана робота присвячена адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні вермикуліту, кліноптилоліту Тушинського родовища та сапоніту Ташківського родовища і дослідженню сорбційних властивостей синтезованих композитних матеріалів щодо йонів Pb(II), Cd(II), Cu(II) та Fe(III).

РОЗДІЛ I

ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД

1.1. Українські природні вермикуліти, кліноптилоліти, сапоніти: будова та корисні властивості

У якості неорганічних матриць для синтезу композитних матеріалів можна з успіхом використовувати природні алюмосилікатні мінерали, що є раціональним та виправданим, оскільки вони є більш економними та екологічними у порівнянні з синтетичними аналогами. З урахуванням адсорбційної активності даної групи природних мінералів щодо йонів важких металів, використання синтезованих на їх основі органо-мінеральних композитів дозволяє ефективно застосовувати такі комбіновані матеріали як сорбенти для очистки промислових та побутових стічних вод, забруднених металойонами, що сприяє вирішенню різноманітних екологічних проблем.

Вермикуліт

Природним алюмосилікатом, що має шарувату структуру є вермикуліт, який виглядає як великі пластинчасті кристали з забарвленням від золотисто-жовтого до бурого кольору. Приблизний хімічний склад вермикуліту відповідає формулі $(\text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+})_3[(\text{Al}, \text{Si})_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, але зазвичай він має у своєму складі домішки.

В Україні вермикуліт знайдено в межах Українського кристалічного щита (Західне Приазов'я, Криворіжжя, Побужжя та Волинь), а також в інших країнах Світу, а саме в Австралії, Китаї, США, ПАР, Японії. Приблизно 36 проявів та родовищ вермикуліту знайдено у Приазов'ї, відсотковий вміст якого у місцевій руді складає приблизно 20 - 25%. (1)

Вермикуліт відносять до монтморилонітових мінералів, основою структури яких є пакет з трьома шарами (2:1). Схематична будова тришарового пакету вермикуліту представлена на рис. 1.1. Будова шарів вермикуліту схожа будову шарів бентоніту, але їх відрізняє те, що

вермикуліт має у своєму складі гідратовані йони Mg^{2+} у просторі між шарами і більшу відстань між ними.

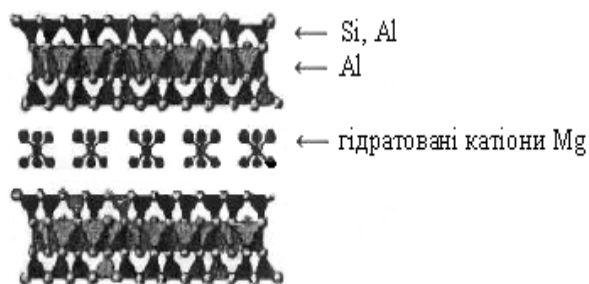


Рис. 1.1. Структура пакету вермикуліту.

Однією з особливостей вермикуліту є його здатність при температурі від 400 до 1000°C набухати, внаслідок чого він перетворюється на сипкий матеріал. Набухає вермикуліт через вилучення кристалізаційної води тиском якої під час випаровування нерівномірний і як наслідок прошарки вермикуліту розширюються і перетворюються на зерна різної форми. Проте структура вермикуліту у результаті нагрівання до 1000°C відповідно до ГОСТ 12865-67 не змінюється. При нагріванні пластинки перетворюються на червоподібні стовпчики або нитки, які мають золотистий чи сріблястий колір і поперечно поділені на тонкі лусочки (спушений вермикуліт).

Питома поверхня вермикуліту може сягати до 800 м²/г. Маючи високі значення питомої зовнішньої і внутрішньої поверхні вермикуліт проявляє здатність до сорбції речовин між пакетами.

До специфічних сорбційних властивостей вермикуліту відносять можливість необмінної фіксації між пакетами іонів K^+ , NH_4^+ , Rb^+ , Cs^+ , що є слабо гідратованими і можуть активно виштовхувати Ca^{2+} , Mg^{2+} з міжпакетного простору, внаслідок чого стискається кристалічна ґратка, а також його висока селективність. K^+ та Cs^+ міцно закріплюються у міжпакетному просторі вермикуліту завдяки тому, що їх радіуси відповідають розмірам тетраедричних шарів у гексагональних порожнинах.

(2)

Вермикуліт проявляє сорбційні властивості щодо органічних речовин, завдяки чому його використовують для очистки забрудненої води, а також у якості адсорбента для фільтраційної очистки промислових стоків підприємств і електростанцій та при вилученні розливу нафти тощо. (3)

Вермикуліт має широке застосування у промисловості, а саме у виробництві гуми, теплоізолюючих фільтрів мартенівських печей, вогнетривкої ізоляційної цегли, вогнетривкого ізоляційного картону. Також його використовують для формування у порошковій металургії, у сушильних установках, у промислових термосах. Для охолодження, підняття тиску та економного використання автомобільного мастила до нього додають тонкорозмірний вермикуліт. У виробництві вибухонебезпечних речовин вермикуліт застосовують як інертний наповнювач. При переробці нафти як каталізатор. Він має здатність сорбувати радіоактивні елементи, наприклад, радій-137 і стронцій-90 з ядерних відходів. Окрім цього вермикуліт застосовують як пом'якшувач для води, для очистки та освітлення олії під час виробництва вогнебезпечних фарб, лаків та емалей срібного та золотого кольорів, у фармакології та парфюмерії.

Кліноптілоліт

Алюмосилікатом з каркасною структурою є кліноптілоліт, який має у внутрішньому просторі кристалу молекули води та йони лужних і лужноземельних металів. Хімічний склад та унікальна геометрія кристалічних решіток надає цим природним мінералам особливих фізичних, хімічних та біологічних властивостей. Кліноптілоліти є стабільними щодо відщеплення молекул води. Мають значно вищу термічну стабільність, порівняно з іншими цеолітами (до 700°C на повітрі). Густина каркасу становить 2.15 г/см³. (4,5,6)

Кліноптілоліти відносять до VII-го класу цеолітів за сучасною класифікацією, які мають загальну формулу: $(\text{Na}_2, \text{K}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 10\text{SiO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ і відповідний хімічний склад (у мас.%): SiO₂ – 76,07 ; Al₂O₃ – 12,4; K₂O – 2,8;

CaO – 2,09; Na₂O – 2,05; Fe₂O₃ – 0,9; FeO – 0,76; TiO₂ – 0,19; P₂O₅ – 0,117; MgO – 0,072; MnO – 0,07; SO₃ – 0,08. (4,5,6)

В Україні поклади цього мінералу зустрічаються на Закарпатті (4, 5, 7). В інших країнах світу кліноптилоліти зустрічаються на заході США, у Грузії, Азербайджані, Туркменії, Болгарії. (4, 5, 7) Кліноптилоліти, добуті на різних родовищах, вирізняються своєю будовою та іоннообмінними властивостями. (6) Перспективним є їх застосування у сфері медицини, екології та харчовій промисловості. (5, 8)

Нині промисловий видобуток закарпатських кліноптилолітів відбувається лише на Сокирницькому родовищі, тому цей кліноптилоліт є більш дослідженим. (4, 5, 6, 7-13) Кліноптилоліт Тушинського родовища, його адсорбційні властивості і практичне використання досліджені мало.

Тушинський кліноптилоліт, який було використано у синтезі (14), має такі характеристики: хімічна формула – Na[AlSi₅O₁₂] • 6H₂O; відсотковий хімічний склад (у мас.%) : SiO₂ – 67,07; Al₂O₃ – 12,4; K₂O – 2,8; CaO – 2,09; Na₂O – 2,05; Fe₂O₃ – 0,9; FeO – 0,76; TiO₂ – 0,19; P₂O₅ – 0,117; MgO – 0,072; MnO – 0,07; SO₃ – 0,08; параметри моноклінної елементарної комірки: a = 7,41 Å, b = 17,89 Å, c = 15,85 Å, β = 91,29°; V = 2100 Å³; густина – 2,15 г/см³; ефективний діаметр пор – 3,5 Å; пористість – приблизно 45%; питома площа поверхні – 50-65 м²/кг. У дослідженні було використано гранульований цеоліт з відповідним розподілом частинок за лінійними розмірами: більше 0,25 мм – 10 мас. %, 0,1-0,25 мм – 80 мас. % та менше за 0,1 мм – 10 мас.%. Досліджені фізичні та фізико-хімічні властивості Тушинського кліноптилоліту підтверджують, що він задовольняє всім вимогам щодо фільтрувальних та адсорбційних матеріалів. (14)

У (15) описано використання Тушинського кліноптилоліту для очищення води р. Либідь у місті Києві та р. Удай у Чернігівській області, води з відстійників металургійного заводу у м. Єнакієво у Донецькій області та воду цукрового заводу у смт. Бродецьке у Вінницькій області від надлишкових

концентрацій йонів важких металів (Pb(II), Zn(II), Cd(II), Mn(II), Fe(III)) шляхом адсорбції у статичному режимі. З отриманих даних видно, що після контакту забрудненої стічної та природної води протягом перших 48 годин з Тушинським кліноптилолітом відсоток йонів важких металів зменшується і відповідає вимогам ГОСТу щодо якості питної води на території України. При цьому методом рентгенфлуоресцентного спектрального аналізу (РФСА) було встановлено, що внаслідок іонного обміну між твердою та водною фазами вода збагачується катіонами Ca^{2+} та K^+ .

Поєднання використання кліноптилоліту з такими процесами очистки води, як озонування, контактна коагуляція, обернений осмос тощо значно збільшує якість та інтенсивність очищення води.

Сапоніт

Алуніт, сапоніт, палійгорскіт – це природні мінерали завдяки яким можна вирішити сучасні екологічні проблеми. Поклади сапонітових глин вперше було виявлено на території України. Сапоніти є магнійвмістними алюмосилікатами групи монтморилонітів, тобто шаруватих силікатів. Шарова структура побудована з тетраедричних та октаедричних шарів SiO_4 , які з'єднані з атомами Al, Mg, Fe, та зв'язані один з одним за допомогою атомів кисню або гідроксилних груп. Зазвичай кристалічна ґратка складається з двох тетраедричних шарів, між якими знаходиться октаедричний шар, тобто (2:1) (рис. 1.2). (16, 17) Простір між шарами елементарних комірок містить молекули води та обмінні катіони, основною властивістю яких є нейтралізація негативно зарядженої поверхні елементарної комірки. (18)

Сапонітові глини, які використовують у промисловості можуть мати різний склад та структуру, розміщення тетраедричних і октаедричних шарів визначає їх хімічні та фізичні властивості (19). Основою, яка утворює тетраедричний шар є катіон Si^{4+} , але також іноді зустрічаються катіони Al^{3+} та Fe^{3+} . У випадку коли катіони Si^{4+} заміщаються на катіони Al^{3+} чи Fe^{3+} , це

стає причиною появи надлишку негативного заряду у тетраедричному шарі. Основою октаедричного шару є катіон Mg^{2+} , що формує магнійвмістний сапоніт. Також існує ферумвмістна його форма, до складу октаедру якої входять катіони Fe^{3+} або Fe^{2+} , алюмінію $^{3+}$ та титану $^{4+}$, які заміщують Mg^{2+} .

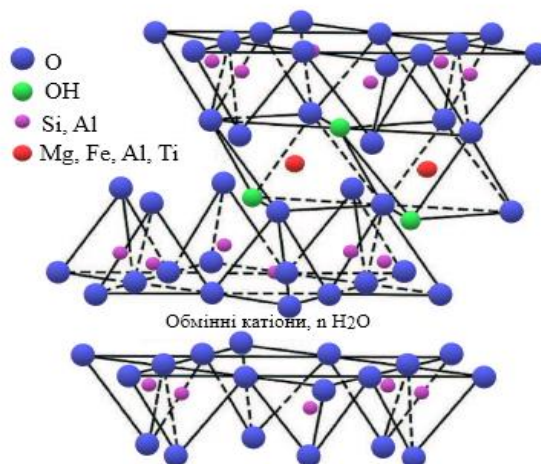


Рис. 1.2.

Схематичне зображення шарової структури сапоніту (18).

Загальна формула сапоніту: $(M_x^+ \times nH_2O)Mg_3^{2+}(Si_{4-x}^{4+}Al_x^{3+})O_{10}(OH)_2$, де M – обмінні катіони. Основний хімічний склад сапоніту формують: SiO_2 - 42,9-48,3%, TiO_2 - 1,3%, Al_2O_3 - 12,42-13,52%, Fe (заг.) - 9,7-10,3%, Fe_2O_3 - 8,81-13,3%, FeO - 1,2-4,65%, MgO - 8,2-10,91%, Mn_2O_7 - 0,21%, CaO - 1,69-3,13%, Na_2O - 0,06-2,88%, K_2O - 0,96-1,7%, S (заг.) - 0,004%, P_2O_5 - 0,124%, CO_2 - 0,58-0,72%.

Сапоніти відомі своїми адсорбційними та йонообмінними властивостями. Тому у своєму складі можуть містити домішки металів - Cu, Li, Fe, Cr, Ni, Zn. До складу сапоніту входять такі корисні мікроелементи, як: скандій - 0,0015-0,0032%, берилій - 0,001%, молібден - 0,0005%, галій - 0,00063-0,0012%, ніобій - 0,0001%, барій - 0,0015%, лантан - 0,0025%, цинк - 0,0047%, цирконій - 0,012-0,02%, хром - 0,05-0,08%, станум - 0,00015%, літій - 0,002%, купрум - 0,004-0,008%, платина - 0,002%, золото - 0,000002%, ітрій - 0,00012%, кобальт - 0,004%, ванадій - 0,0015-0,0032%, германій - 0,00012%.

Сапоніти зустрічаються і під іншими назвами, наприклад: каткініт, піотин, мило гірське, мильний камінь, расуліт, таліт. Вони також є різновидом бентонітів, мають вулканічне походження. Проте їх особливістю порівняно з бентонітами є високий вміст магнію (приблизно 12 %).

Ташківське та Варварівське родовища сапонітових глин у Хмельницькій області є найбільш відомими та перспективними в Україні. До фізичних характеристик сапоніту слід віднести наступні:

- питома вага - 2700-3150 кг/м³;
- насипна вага - 960 кг/м³;
- колоїдність - 11,7-12,2 %;
- здатність до набухання - 5,6%;
- пластичність - 28,4%;
- зв'язана вода - 25,9%;
- швидкість капілярного просочування - 0,08 см/сек;
- вогнестійкість 1280-1300 °С;
- рН - 7,6;
- адсорбція по Cs 134 - 99,5% / по Sr 90 - 59%

Сапонітові глини як сполуки, що мають велику питому площу поверхні, володіють необхідними властивостями для їх широкого використання у різноманітних сферах, зокрема як сорбенти та каталізатори. (20-22) Для очистки питної води перспективно використовувати пористі фільтри, основою яких є композит з сапоніном. (23)

Сапоніти також застосовують у хімічній, паперовій, парфюмерній, керамічній, лакофарбовій промисловості, гідроенергетичному і шахтному будівництві, металургії та ливарному виробництві. (20-22, 24,25)

Важливу роль у підвищенні ефективності використання сапоніту виконують деякі ультраелементи. Наприклад, літій, вміст якого у сапоніті коливається від 0,0002 до 0,00033%, входить до складу крові, тканин і органів тварин. Надлишок Na і K з організму виводиться з сечею, а іони літію

сприяють транспортуванню натрію у клітини і тканини. Його солі сприятливо діють на нервову систему, усувають стреси. Хром, який міститься в сапоніті у межах 0,05-0,08%, виконує важливу роль у кровотворних процесах і приймає участь в системі ферментації, бере участь в процесах обміну глюкози. (27)

Таблиця 1.1.

Використання сапоніту у різних видах промисловості та сільському господарстві:

Сільське господарство	<i>Стабілізатор добрива, підкормки, засоби захисту рослин, аерозолі, виготовлення винних напоїв, корми, консервація зернових культур.</i>
Тваринництво	<i>У якості комплексних мінеральних добавок у кормар для ВРХ, свиней та птиці.</i>
Фармацевтична промисловість	<i>Стабілізатор суспензій, адсорбент алкалоїдів, ядів, лікувальних трав, входить до складу протизапальних та косметичних засобів (як наповнювач скрабів, кремів, засобів для очищення шкіри).</i>
Харчова промисловість	<i>Освітлення фруктових соків, вин і пива, рафінування рослинних олій, очищення води від органічних забруднень.</i>
Нафтопереробна промисловість	<i>Очищення і регенерація мастил, трансформаторних та інших спеціальних масел, для тонкої очистки та підвищення якості рідких</i>

	<i>палив.</i>
Екологія	<i>Сорбент для очистки води від забруднювачів: радіонуклідів, барвників, важких металів, пестицидів, нафтопродуктів.</i>

Молібден є активатором деяких процесів ферментації. Накопичується в печінці, нирках і залозах внутрішньої секреції. Ультрамикроелементи, що входять до складу сапоніту, беруть участь у збільшенні кількості гемоглобіну в крові. Сапоніт має здатність зменшувати кількість ліпідів у крові та печінці тварин. (26)

1.2. Комплексотвірні властивості 8-оксихіноліну та його похідних

8-оксихінолін або "оксин" (C_9H_7NO), структурна формула якого зображена на рис.1.3, – один з найвідоміших реагентів для осадження металів у аналітичній хімії. Був відкритий у 1926-1927 роках Ханом і Бергом. (28)

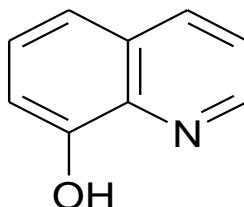
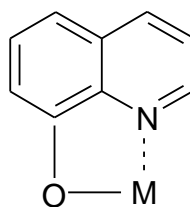


Рис. 1.3

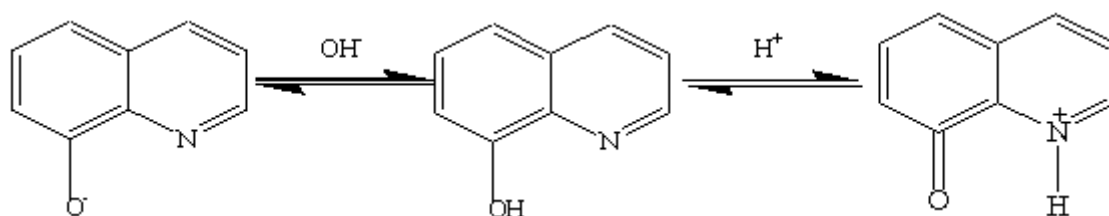
Структурна формула 8-оксихіноліну.

Це світло-жовті кристали, які не розчиняються у воді, але розчиняються в етиловому ефірі, етанолі, хлороформі, бензолі, оцтовій кислоті, лугах та неорганічних кислотах.

8-оксихінолін утворює комплексні сполуки більш ніж з 40 елементами Періодичної системи. З багатьма катіонами металів здатен утворювати важкорозчинні гідроксиди або розчинні різнолігандні комплекси за участі гідроксо-, аміно-, ацетатних та інших лігандів. З йонами металів +2 та +3 він утворює кристалічні внутрішньокмплесні солі (хелати), наприклад $Mg(C_9H_6ON)_2$, $Al(C_9H_6ON)_3$ (29):



Оксин виявляє хелатотвірні властивості за рахунок груп, що мають вільні пари електронів, тобто полярних $OH-$ та $NH-$ груп, які можуть орієнтувати протони, а також молекули води. Тому у кислих розчинах його атом нітрогену протонується, у лужних – дисоціює OH -група:



Стійкість комплексів деяких низькозарядних перехідних металів з 8-оксихіноліном показана у таблиці 1.2. (29)

Таблиця 1.2.

Стійкість комплексів деяких низькозарядних перехідних металів з 8-оксихіноліном

Йони металів +2 та +3, що утворюють комплекси з 8-оксихіноліном	$\lg K_{\text{утв}}$ комплексів з оксином
Cd^{2+}	7,2
Co^{2+}	9,1
Cu^{2+}	12,2
Zn^{2+}	8,6
Ni^{2+}	9,9
Fe^{3+}	12,3

Комплекси металів з 8-оксихіноліном поглинають в області 380-400 нм, Під час переходу вільного ліганда до хелата спостерігається зростання інтенсивності цієї смуги поглинання. Тому забарвлення комплексів 8-оксихіноліну з металами змінюється від жовтого до жовто-зеленого кольору. Найбільш яскраво забарвленими вважаються комплекси Fe^{3+} (чорно-коричневі з зеленкуватим відтінком), V^{5+} та Mo^{5+} (фіалкові, а у присутності спиртів – червоні), Ce^{4+} і UO_2^{2+} (помаранчеві).

Важкорозчинні комплекси 8-оксихіноліну застосовують у гравіметричному методі для визначення катіонів Al, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mg, Mn, Mo, Nb, Pb, Pd, Ru, Se, Tl, Ti. (31, 33) Забарвлені комплекси оксину у вигляді жовтих осадів застосовують у якісному аналізі алюмінію, галію, індію. (30)

Для покращення розділення катіонів металів за допомогою 8-оксихіноліну можна застосовувати маскуючі реагенти або змінювати рН середовище, наприклад: при рН від 3 до 14 осідають катіони Fe^{2+} , Fe^{3+} та Cu^{2+} , при рН 4 – Mo^{6+} , при рН від 5 до 10 – Al^{3+} , Ti^{4+} , при рН від 5 до 13 – Zn^{2+} і Cd^{2+} . Маскуючим реагентом у межах рН 7,9-9,0 для катіонів U^{6+} , W^{6+} , Mo^{6+} , Ti^{4+} та для Cu^{2+} при рН 2,5 є Трилон Б, а для Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} і Co^{2+} у слаболужному середовищі – аніон CN^- . (34) Якщо послідовно додавати тіогліколову кислоту та комплексон III, можна замаскувати катіони Fe^{3+} , Cu^{2+} , V^{5+} . (32)

Уведення замісників у хінолінове кільце підсилює селективність комплексотвірних властивостей 8-оксихіноліну. Наприклад:

- азопохідні 8-оксихіноліну утворюють комплекси з перехідними катіонами металів $2+$ будовою $\text{M} : \text{L} = 1 : 2$;
- бензолазо-8-оксихінолін утворює комплекси $\text{M} : \text{L} = 1 : 1$ з катіонами Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} ;
- 5-хлор-7-йод-8-оксихінолін є комплексотвірним реагентом, за допомогою якого визначають тантал у водному розчині за рахунок утворення комплексу тантал : лимонна кислота : 6 5-хлор-7-йод-8-оксихінолін у співвідношенні 1:1:2. (35)

Завдяки іммобілізації 8-оксихіноліну на поверхні неорганічних носіїв можна синтезувати адсорбенти багаторазового використання. Їх можна використовувати у хроматографії для розділення катіонів металів та їх концентрування. Гібридні та комбіновані методи на основі твердофазної екстракції катіонів металів застосовують для покращення селективності та

чутливості їхнього аналізу. (36-40) Так у (38) для концентрування рідкоземельних елементів з природних вод було використано модифікований 8-оксихінолін у якості сорбенту, завдяки якому було відділено катіон Ba^{2+} , а РЗЕ визначали методами мас-спектроскопії, атомно-абсорбційного аналізу та інверсійної вольтамперометрії. У (15) вивчено взаємодію іонів важких металів з хелатотвірною іонообмінною смолою, що містить 8-оксихінолін, і виявлено її хорошу селективність до адсорбції іонів важких металів таких, як $Cu(II)$, $Hg(II)$, $Pb(II)$ та $Mg(II)$ при рН 5,0. Тому ця смола може використовуватись для вилучення важких металів з води та їх аналізу. Використання модифікованих 8-оксихіноліном та його похідними неорганічних і полімерних носіїв описано у роботах (41, 42, 6, 10, 11, 43, 44-54) і представлено у таблиці 1.3:

Таблиця 1.3

Використання модифікованих 8-оксихіноліном та його похідними неорганічних і полімерних носіїв

Носій	Імобілізований реагент	Визначувані катіони металів	Аналітичні методи визначення	Застосування	Джерела
Смола Fractogel TSK HW-75(F)	8-оксихінолін	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb		Концентрування	(42)
Кремнезем		Ni, Cu, Cd	Індуктивно-зв'язана плазма	Концентрування на мікроколони	(6, 55)
Силіконові трубки		Перехідні метали	Мас	Концентрування	(10)

			спектромет рія з індуктивно- зв'язаною плазмою		
Хітозан		Pb	FI-FAAS	Концентрув а-ння	(43)
Силікагель		Рідкісно- земельні елементи	Мас спектромет рія з індуктивно- зв'язаною плазмою	Концентрув а-ння	(56)
Силікагель	8- оксихінолін	Al	Мас спектромет рія з індуктивно- зв'язаною плазмою	Очищення питної води	(57)
Целюлоза	8- оксихінолін	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co	FAAS	Концентру- вання	(58)
Силікагель		Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd,	Атомно- абсорбцій	Концентрув а-ння на	(50)

		Pb	ний спектраль ний аналіз	колонці	
Поліакрило нітрильні волокна		Перехідні метали	Мас спектромет рія з індуктивно- зв'язаною плазмою	Визначення металів	(51)
Пористе скло	5-хлоро-8- оксихінолін	Cu, Zn, Cd, Co Pb	Фотометрич ний	Концентру- вання	(41)
Силікагель	5-форміл-8- оксихінолін	Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Co	Атомно- абсорбцій ний спектраль ний аналіз	Концентру- вання	(58, 59)
Синтетична смола	5,7- дихлоро-8- оксихінолін	U	Мас спектромет рія з індуктивно- зв'язаною плазмою	Концентру- вання	(53, 54)

1.3. *In situ* іммобілізація та сорбційні властивості щодо йонів токсичних металів полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні силікагелю та природних мінералів українських родовищ.

У роботі (61) було проведено *in situ* іммобілізацію полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні силікагелю шляхом радикальної полімеризації 8-оксихінолінметакрилату та досліджено будову синтезованого композиту і його сорбційні властивості щодо йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} .

Методом ІЧ-спектроскопії було підтверджено факт іммобілізації полімеру на поверхні силікагелю. У ІЧ-спектрах синтезованого композиту були виявлені смуги поглинання характеристичних груп полімеру, а саме:

- смуга поглинання при 1680 см^{-1} , що відповідає $\text{C}=\text{O}$ групі;
- смуга поглинання при 1580 см^{-1} , характерна для $\text{C}-\text{N}$ зв'язку ароматичної системи хіноліну;
- смуги поглинання при 1507 , 1474 і 1375 см^{-1} , що відповідають $\text{C}-\text{C}$ зв'язкам ароматичної системи хіноліну.

З метою визначення масової частки іммобілізованого полі[8-оксихінолінметакрилату] у складі синтезованого композиту був проведений його термогравіметричний аналіз. Аналіз термограм вихідного та модифікованого силікагелю показав, що термодеструкція іммобілізованого полімеру відбувається у температурному проміжку 300 до 570°C і при цьому втрачається $9,3\%$ маси композиту. З урахування того, що вихідний силікагель за аналогічних умов проведення дослідження втрачає $5,4 \text{ мас.}\%$, масова частка іммобілізованого полімеру становить $3,9 \%$.

З використанням термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією було встановлено, що термічний розклад іммобілізованого полімеру відбувається з утворенням води, CN -груп, етину та вуглекислого газу, про що свідчать масові піки при 18 , 26 , 29 і 44 .

Шляхом обробки методом ВЕТ даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту було зафіксовано зменшення питомої площі поверхні силікагелю після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] з 447 до 389,7 м²/г та незначне зменшення середнього об'єму пор з поверхні силікагелю 0,67 до 0,62 см³/г з одночасним незначним зростанням їх середнього діаметру з 5,92 до 6,08 нм.

З використанням даних скануючої електронної мікроскопії було знайдено, що полімер знаходиться на поверхні силікагелю у вигляді кульок опуклої форми.

Аналіз сорбційних властивостей композиту щодо йонів Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, включав: дослідження швидкості сорбції цих йонів на поверхні композиту у статичному режимі, побудову ізотерм сорбції та встановлення сорбційної ємності композиту щодо кожного з обраних йонів і порівняння цих значень з даними вихідного силікагелю. Результати дослідження швидкості сорбції цих йонів на поверхні синтезованого композиту у статичному режимі засвідчують, що йони Fe(III) та Cd(II) максимально сорбуються протягом перших двох хвилин контакту, Cu(II) та Pb(II) – протягом перших 10 хвилин контакту, Zn(II) і Mn(II) протягом першої години, але потім з часом сорбція йонів Mn(II) дещо погіршується.

Знайдено, що сорбційна ємність модифікованого полі[8-оксихінолінметакрилатом] силікагелю щодо йонів Cu(II), Cd(II), Fe(III) та Mn(II) у порівнянні з такою для вихідного силікагелю збільшилась у 1,5 рази, а щодо йонів Pb(II) – не змінилась.

У роботі (62) описано *in situ* іммобілізацію полі[8-оксихінолінметакрилату], здійснену шляхом радикальної полімеризації на поверхні кліноптилоліту, сапоніту та вермикуліту з українських родовищ та досліджено будову синтезованих композитів і їх сорбційні властивості щодо йонів Cu²⁺, Pb²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺.

Методом ІЧ-спектроскопії було підтверджено факт іммобілізації полімеру на поверхні силікагелю. У ІЧ-спектрах синтезованого композиту були виявлені смуги поглинання характеристичних груп полімеру, а саме:

- смуга поглинання при 1590 см^{-1} , характерна для С-N зв'язків;
- смуги поглинання від 1394 до 1503 см^{-1} , що відповідають С-С зв'язкам ароматичної системи хіноліну;
- смуги поглинання при 1750 та 1758 см^{-1} відповідають валентним коливанням ν (Ar-COO-R) ;

З метою визначення масової частки іммобілізованого полі[8-оксихінолінметакрилату] у складі синтезованого композиту був проведений його термогравіметричний аналіз. Аналіз термограм вихідних та модифікованих мінералів показав, що термодеструкція іммобілізованих полімерів відбувається:

- для кліноптілоліту - у температурному проміжку від 120 до 370°C (і при цьому втрачається $11,07\%$ маси композиту. З урахування того, що вихідний кліноптілоліт за аналогічних умов проведення дослідження втрачає $8,95\%$ мас.%, масова частка іммобілізованого полімеру становить $2,12\%$);
- для сапоніту - у температурному проміжку від 89 до 700°C (і при цьому втрачається $20,61\%$ маси композиту. З урахування того, що вихідний кліноптілоліт за аналогічних умов проведення дослідження втрачає $10,47\%$ мас.%, масова частка іммобілізованого полімеру становить $10,14\%$);
- для вермикуліту - у температурному проміжку від 84 до 900°C (і при цьому втрачається $11,92\%$ маси композиту. З урахування того, що вихідний кліноптілоліт за аналогічних умов проведення дослідження втрачає $6,22\%$ мас.%, масова частка іммобілізованого полімеру становить $5,7\%$);

З використанням термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектрометрією було встановлено, що термічний розклад іммобілізованого полімеру відбувається з утворенням:

- для кліноптілоліту - води та вуглекислого газу, про що свідчать масові піки при 18 і 44.
- для сапоніту та вермикуліту – води, вуглекислого газу, карбон (II) оксиду або азоту про що свідчать масові піки при 18 , 44 і 28.

Шляхом обробки методом ВЕТ даних ізотерм низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту було зафіксовано зменшення питомої площі поверхні після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату]: у 5,7 разів для кліноптілоліту, у 21,7 разів для сапоніту, і у 2,6 разів для вермикуліту та зменшення середнього об'єму пор: для кліноптілоліту у 1,5 рази, для сапоніту в 7,7 разів та у 1,2 рази для вермикуліту з одночасним незначним зростанням їх середнього діаметру: у 2,2 рази для кліноптілоліту, у 2,7 разів для сапоніту та вермикуліту.

З використанням даних скануючої електронної мікроскопії було знайдено, що полімер вкриває поверхню усіх мінералів агломератами опуклої форми і зменшує їх поруватість.

Аналіз сорбційних властивостей композитів щодо йонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , включав: дослідження швидкості сорбції цих йонів на поверхні композитів у статичному режимі, побудову ізотерм сорбції та встановлення сорбційної ємності композитів щодо кожного з обраних йонів і порівняння цих значень з даними вихідних мінералів. Результати дослідження швидкості сорбції цих йонів на поверхні синтезованих композитів у статичному режимі засвідчують, що йони Cu(II) та Pb(II) на поверхні композитів на основі кліноптілоліту та сапоніту максимально сорбуються протягом 1 години, а йони Fe(III) та Mn(II) – протягом 2-х годин. Для композиту на основі вермикуліту йони Fe(III) та Pb(II) сорбуються протягом 1 години, а йони Cu(II) та Mn(II) – 2-х годин.

Знайдено, що сорбційна ємність модифікованих полі[8-оксихінолінметакрилатом] мінералів у порівнянні з вихідними кліноптілолітом, сапоніном та вермикулітом збільшилась відносно йонів Cu(II) для композиту на основі кліноптілоліту у 7,4 рази, сапоніту – 3,8 разів; відносно йонів Pb(II) для композиту на основі кліноптілоліту у 2,4 рази, сапоніту – на 30%; щодо йонів Fe(III) зростає у 3,8 разів для композиту на основі сапоніту.

РОЗДІЛ II

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

В якості основ органо-мінеральних композитів були використані: кліноптилоліт Тушинського родовища, сапоніт Ташківського родовища, вермикуліт виробництва фірми Sigma Aldrich.

Синтез хлорангідриду метакрилової кислоти здійснювали в одну стадію відповідно до схеми реакції, зображеної на рис. 2.1.



Рис.2.1.

Схема одержання хлорангідриду метакрилової кислоти.

Методика синтезу хлорангідриду метакрилової кислоти:

44,35 мл (0,5 моль) метакрилової кислоти додавали у півлітрову круглодонну колбу, додали 116 мл (1 моль) бензоїл хлориду та гідрохінон як інгібітор на кінчику шпателя. Установка для синтезу складалася із колби, холодильника та «павука». Спочатку суміш димилась, потім при нагріванні почала капати в перший прийомник, потім – у другий при температурі 80-90°C та третій – при температурі 95°C. Потрібний продукт синтезу надходив у третій прийомник.

Синтез мономеру – 8-оксихінолінметакрилату – здійснювали в одну стадію відповідно до схеми реакції, зображеної на рис. 2.2.

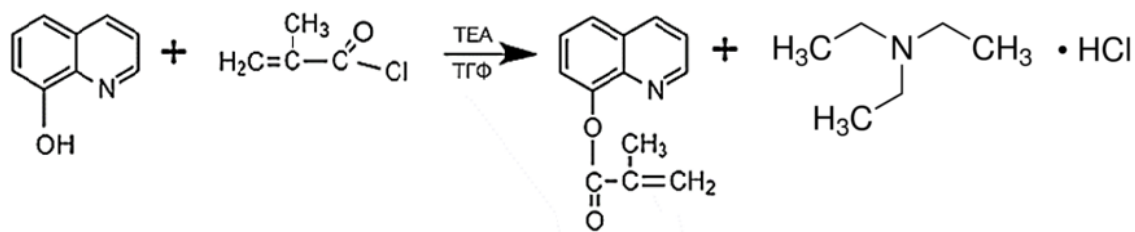


Рис.2.2.

Схема одержання 8-оксихінолінметакрилату

Методика синтезу мономеру.

18,15 г 8-оксихіноліну (0,125 моль), розчиняли у 100 мл сухого тетрагідрофурану (далі ТГФ) і вносили у плоскодонну колбу ємністю 250 мл, перемішували і через 10 хвилин доливали 34,78 мл (25,25 г, 0,25 моль) триетиламіну (ТЕА). Потім суміш інтенсивно перемішували при охолодженні до 0-5°C. При постійному охолодженні та перемішуванні протягом 1 години прикапували розчин, який готували змішуванням 24,41 мл хлорангідриду метакрилової кислоти (ХМАК) (26,125 г, 0,25 моль) та 100 мл сухого ТГФ. Після закінчення прикапування реакційну суміш залишили на добу. Наступного дня її вилили у воду і отримали маслянисту суміш. Коли олія поступово перетворилася на осад, його відфільтрували і висушили при кімнатній температурі до постійної маси.

Практичний вихід мономеру – 26,52 г

Синтез полі[8-оксихінолінметакрилату] здійснювали шляхом ініційованої радикальної полімеризації з використанням у якості ініціатора динітрилу азобісізомаєсної кислоти (ДИНІЗ) згідно з наступною методикою:

6,5 г перекристалізованого 8-оксихінолінметакрилату розчиняємо у 50 мл ДМФА і додаємо 0,065г динітрилу азобісізомаєсної кислоти (ДИНІЗ),

вносимо у плоскодонну колбу ємністю 250 мл , нагріваємо при інтенсивному перемішування протягом 5-ти годин при температурі 85-90 °С поступово пропускаємо аргон через суміш. Залишаємо на добу. Осаджуємо в ізопропанолі і випадає білий осад, його відфільтровуємо, залишаємо на добу і сушимо при кімнатній температурі до постійної маси.

Синтез органо-мінеральних композитів здійснювали шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні обраних мінеральних носіїв.

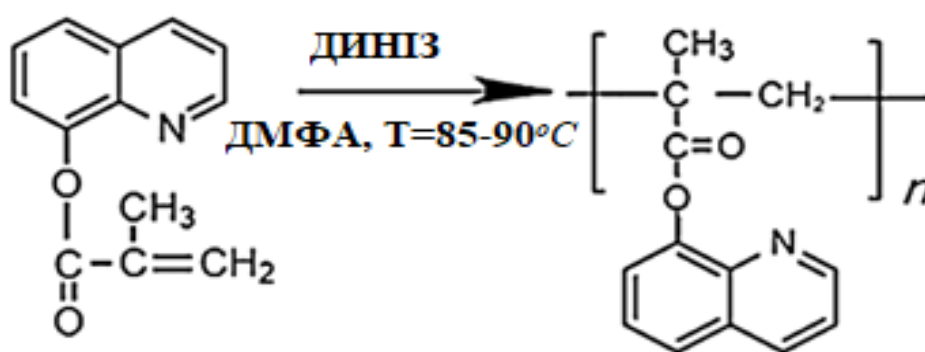


Рис.2.3.

Схема полімеризація 8-оксихінолінметакрилату.

Методика синтезу композиту кліноптилоліт-полі[8-оксихінолінметакрилат] шляхом адсорбції готового полімеру на поверхні мінералу:

3,65 г полімеру у вносили у плоскодонну колбу об'ємом 250 мл і розчиняли у 35 мл тетрагідрофурану (ТГФ) . Потім до утвореного розчину додавали 10,95 г кліноптилоліту, нагрівали при температурі 60 °С і інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5-ти годин поступово пропускаючи аргон через суміш. Через добу синтезований

композит декантували на фільтр і висушували при кімнатній температурі протягом декількох діб до сталої маси.

Маса синтезованого композиту – 12,14 г.

Методика синтезу композиту сапоніт-полі[8-оксихінолінметакрилат] шляхом шляхом адсорбції готового полімеру на поверхні мінералу:

3,65 г полімеру у вносили у плоскодонну колбу об'ємом 250 мл і розчиняли у 35 мл тетрагідрофурану (ТГФ) . Потім до утвореного розчину додавали 10,95 г сапоніту, нагрівали при температурі 60 °С і інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5-ти годин поступово пропускаючи аргон через суміш. Через добу синтезований композит декантували на фільтр і висушували при кімнатній температурі протягом декількох діб до сталої маси.

Маса синтезованого композиту – 12,61 г.

Методика синтезу композиту вермікуліт-полі[8-оксихінолінметакрилат] шляхом адсорбції готового полімеру на поверхні

3,65 г полімеру у вносили у плоскодонну колбу об'ємом 250 мл і розчиняли у 35 мл тетрагідрофурану (ТГФ) . Потім до утвореного розчину додавали 10,95 г вермікуліту, нагрівали при температурі 60 °С і інтенсивно перемішували на магнітній мішалці протягом 5-ти годин поступово пропускаючи аргон через суміш. Через добу синтезований композит декантували на фільтр і висушували при кімнатній температурі протягом декількох діб до сталої маси.

Маса синтезованого композиту – 12,46 г.

Для простоти сприйняття матеріалу надалі будуть використані наступні умовні позначення синтезованих композитів (див. табл. 2.1.)

Таблиця 2.1.

Умовні позначення синтезованих композитів

Композит	Умовне позначення
Кліноптилоліт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	Композит 1
Сапоніт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	Композит 2
Вермикуліт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	Композит 3

ІЧ-спектри вихідних та модифікованих неорганічних матриць реєстрували на ІЧ-спектрометрі “Spectrum BX” (Perkin Elmer, Німеччина) (фото 2.1) в області 500–4000 см⁻¹ у таблетках KBr.



Фото 2.1 ІЧ-спектрометр “Spectrum BX”

Кількість іммобілізованого полімеру у складі синтезованих композитів оцінювали за результатами термогравіметричного аналізу, дані якого були отримані на синхронному TG/DTA аналізаторі “Shimadzu DTG-60 H” (Shimadzu, Японія) (фото 2.2) в області температур 15–1000°C. Швидкість нагрівання зразків складала 10 град/хв.



Фото 2.2 Синхронному TG/DTA аналізатор “Shimadzu DTG-60 H”

Диференціальну скануючу калориметрію синтезованих композитів здійснювали на приладі “STA 449 Jupiter F1” (Netzsch, Німеччина) з мас-спектроскопічною приставкою “QMS 403C Aëolos” (Німеччина) (фото 2.3). “Aëolos” – квадрупольний мас-спектрометр із нагрівальною системою для аналізів газів, зокрема летких продуктів розкладу при термічному аналізі. Ця система оптимізована для зв'язку з диференціальними скануючими калориметрами (DSC), термогравіметричними аналізаторами (TGA) та дилатометрами (DILs).

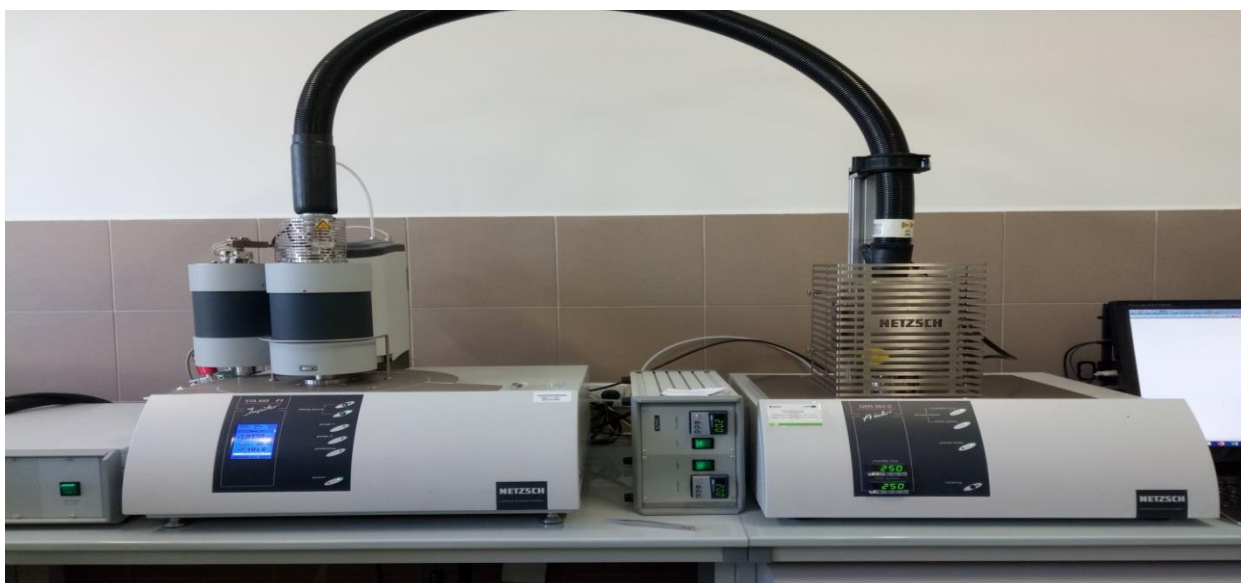


Фото 2.3 “STA 449 Jupiter F1” з мас-спектроскопічною приставкою
“QMS 403C Aëolos”

Значення питомої поверхні та середній діаметр пор розраховували за даними ізотерм низькотемпературної адсорбції/десорбції азоту за допомогою програмного забезпечення сорбтометра “ASAP 2420 V1.01” (Micromeritics, США) (фото 2.4). Перед вимірюванням проводилася дегазація зразків при 60°C протягом 24 годин.

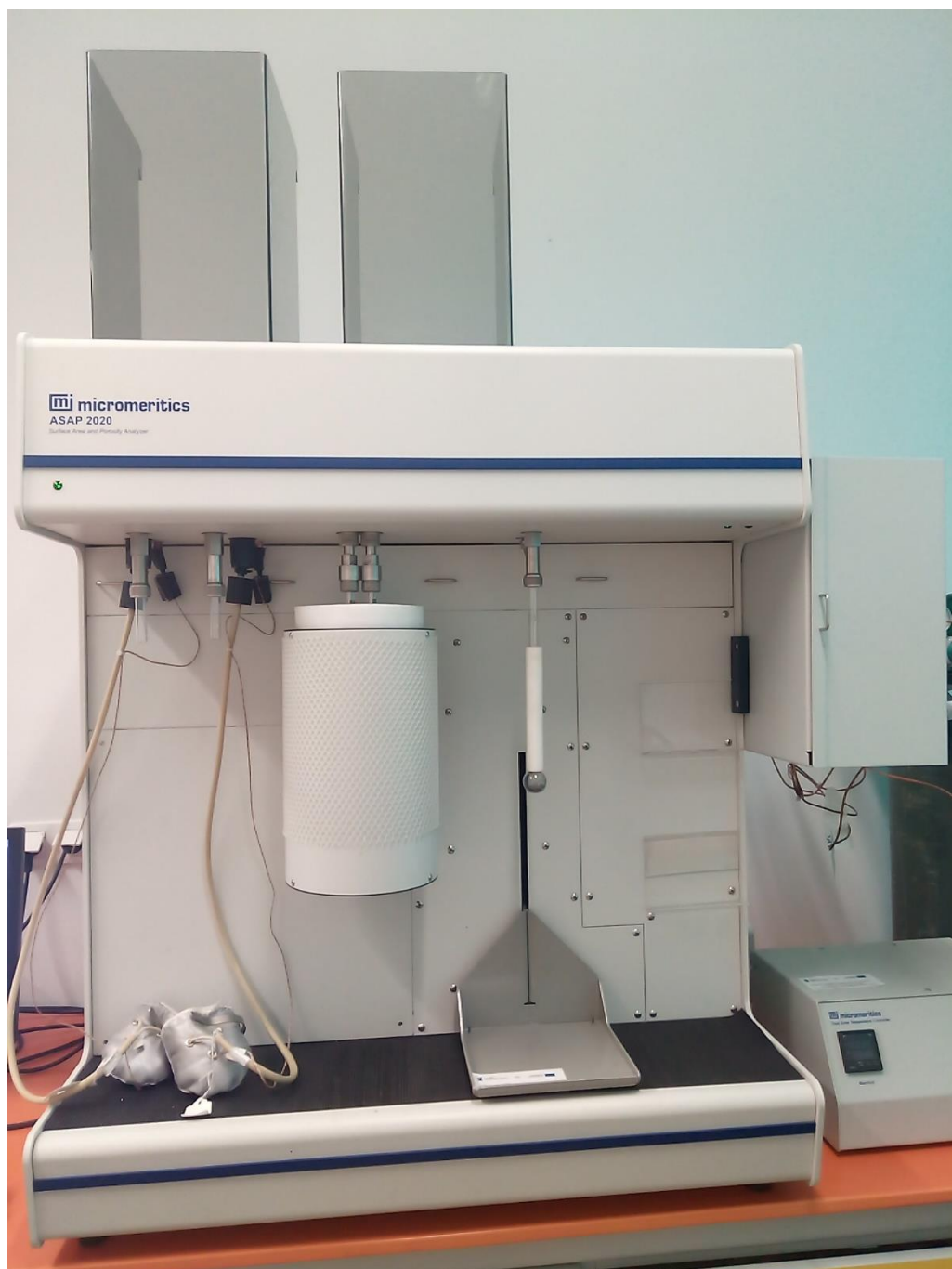


Фото 2.4 Сорбтометр “ASAP 2420 V1.01”

Морфологію поверхні неорганічних матеріалів до та після модифікації полімером досліджували методом скануючої електронної мікроскопії з використанням електронного мікроскопу “SEM LEO 1430 VP” (Carl Zeiss, Німеччина) (фото 2.5).



Фото 2.5 Скануючий електронний мікроскоп “SEM LEO 1430 VP”

Сорбційні характеристики синтезованих композитів щодо йонів Cu(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II) та Fe(III) досліджували в статичному режимі. При цьому 0,1 г композиту контактував з 25-100 мл робочих розчинів нітратів відповідних металів. Взаємодія відбувалась протягом 10, 30, 60, 90 хвилин та доби при постійному механічному струшуванні. Рівноважні концентрації йонів металів фіксували атомно-абсорбційним методом.

Ступінь сорбції (R) розраховували згідно з рівнянням (2.1.):

$$R = (m_{ads}/m_o) \cdot 100\% = (m_o - [m])/m_o \cdot 100 \quad (2.1.)$$

де m_o – маса металу у вихідному розчині (мкг), m_{ads} – маса сорбованого металу, $[m]$ – маса металу у рівноважному розчині, яку знаходили за формулою $[m]=C \cdot V$, де C – концентрація металу у рівноважному розчині (мкг/мл) і V – об'єм рівноважного розчину (мл). Сорбційну ємність (A) розраховували за формулою (2.2):

$$A = (c_o - [M]) V / m \quad (2.2):$$

де c_o – початкова молярна концентрація металу, $[M]$ – рівноважна концентрація металу, V – об'єм робочого розчину, m – маса сорбента (г).

Рівноважну концентрацію йонів відповідних металів визначали атомно-абсорбційним методом. Атомно-абсорбційні виміри проводили з використанням полум'яного атомно-абсорбційного спектрофотометра “Сатурн” (Україна) у полум'ї суміші „повітря – пропан – бутан”. Довжини хвиль вимірів становили: для купруму – 324.7 нм, кадмію – 228.8 нм, плюмбуму – 283.3 нм, феруму – 248.3 нм, мангану – 280.1 нм, ширина щілини дорівнювала 0.5 см. Розрахунки рівноважних концентрацій у розчині проводили методом порівняння інтенсивностей їх ліній у спектрі з інтенсивністю ліній стандартних розчинів. Для цього готували стандартні розчини з концентраціями металів 0,1 – 1,5 мкг/мл.

РОЗДІЛ ІІІ

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

3.1. Дослідження будови композитів на основі природних мінералів України з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Факт іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні синтезованих композитів підтверджували шляхом порівняльного аналізу ІЧ-спектрів вихідних та модифікованих полімером мінералів (див. рис. 3.1.1-3.1.6).

Порівняльний аналіз ІЧ-спектрів синтезованих композитів та вихідних мінералів свідчить, що у спектрі модифікованих композитів, на відміну від вихідних мінералів, з'являються нові смуги поглинання. Найбільш інформативними щодо підтвердження присутності полімеру у складі композитів є смуги в області від 1200 до 1800 см^{-1} , які можна віднести до:

- смуги поглинання при 1652 см^{-1} і 1712 см^{-1} відповідають валентним коливанням С=О-груп;

- смугу поглинання при 1598 см^{-1} можна віднести до валентного коливання $\nu(\text{C-N})$ ароматичної системи хіноліну;

- смуги поглинання при 1390 см^{-1} , 1470 см^{-1} , 1504 см^{-1} , 1472 см^{-1} , 1503 см^{-1} , 1470 см^{-1} і 1505 см^{-1} відповідають скелетним коливанням С-С зв'язків ароматичної системи хіноліну.

- смуги поглинання при 1751 см^{-1} , 1753 см^{-1} та 1754 см^{-1} можна віднести до валентних коливань $\nu(\text{Ar-COO-R})$;

Присутність даних смуг поглинання у ІЧ-спектрах синтезованих композитів підтверджує наявність полі[8-оксихінолінметакрилату] у їх складі.

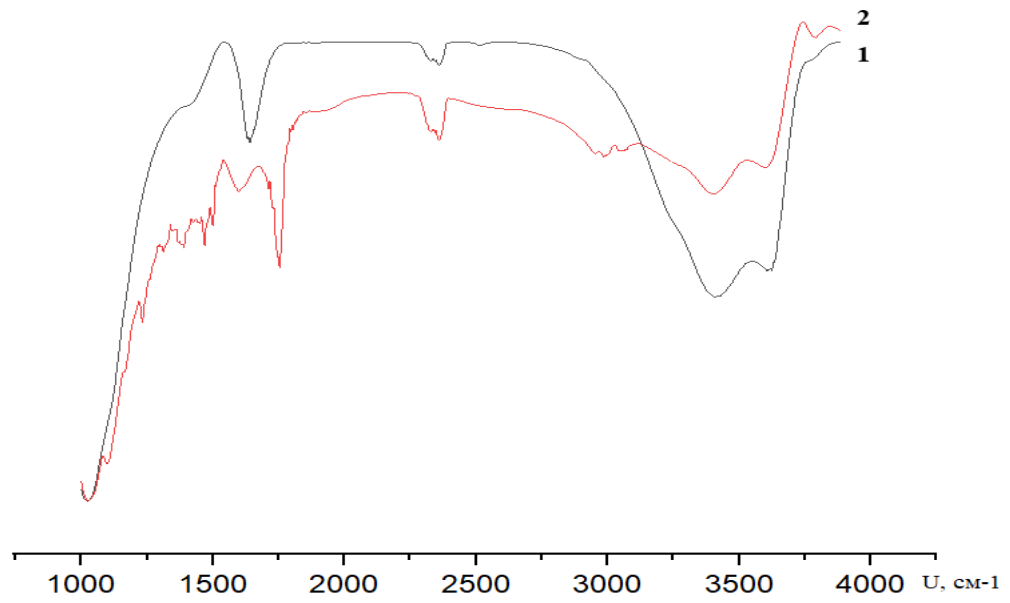


Рис. 3.1.1. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого сапоніту (2).

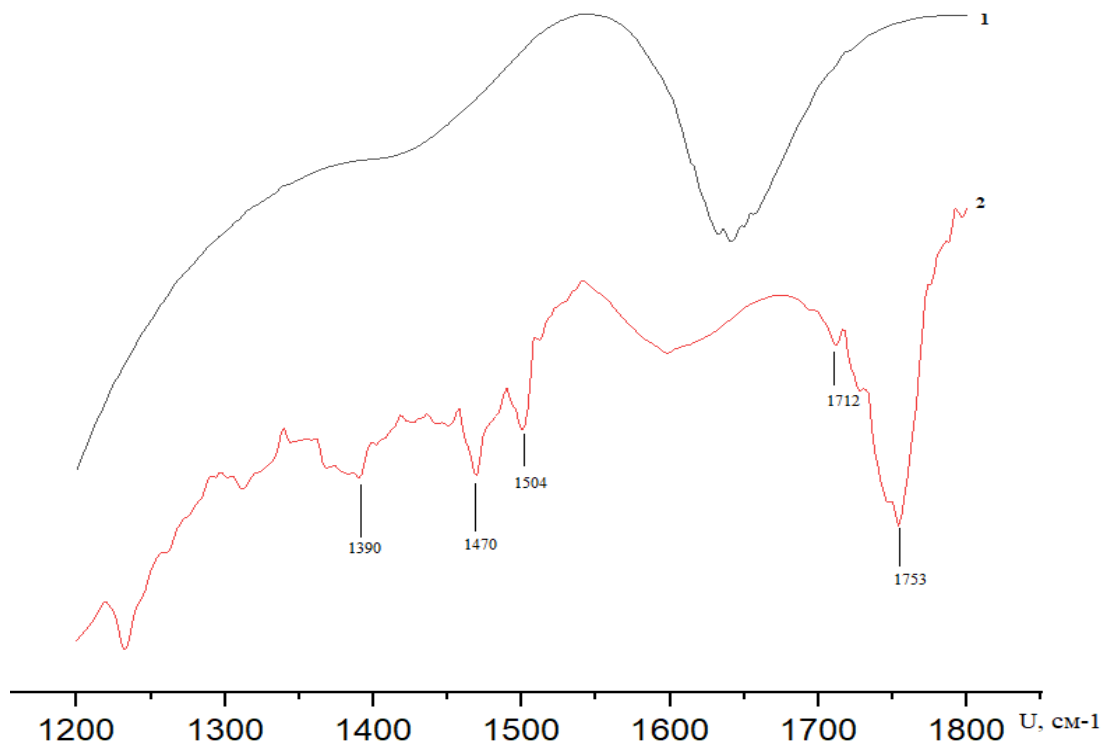


Рис.3.1.2. ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого сапоніту (2).

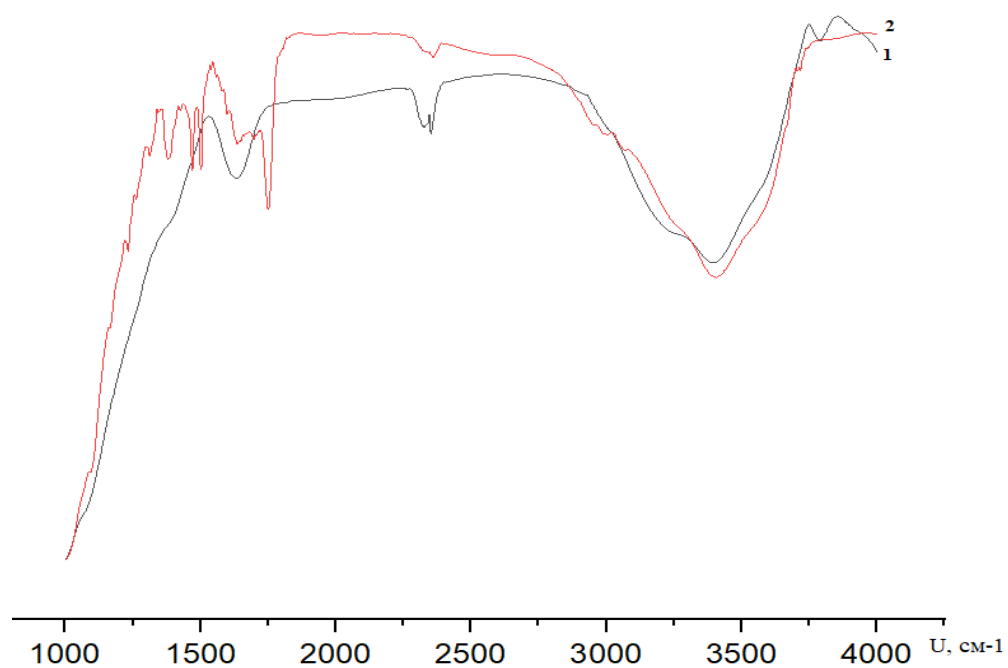


Рис. 3.1.3 ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого вермикуліту (2).

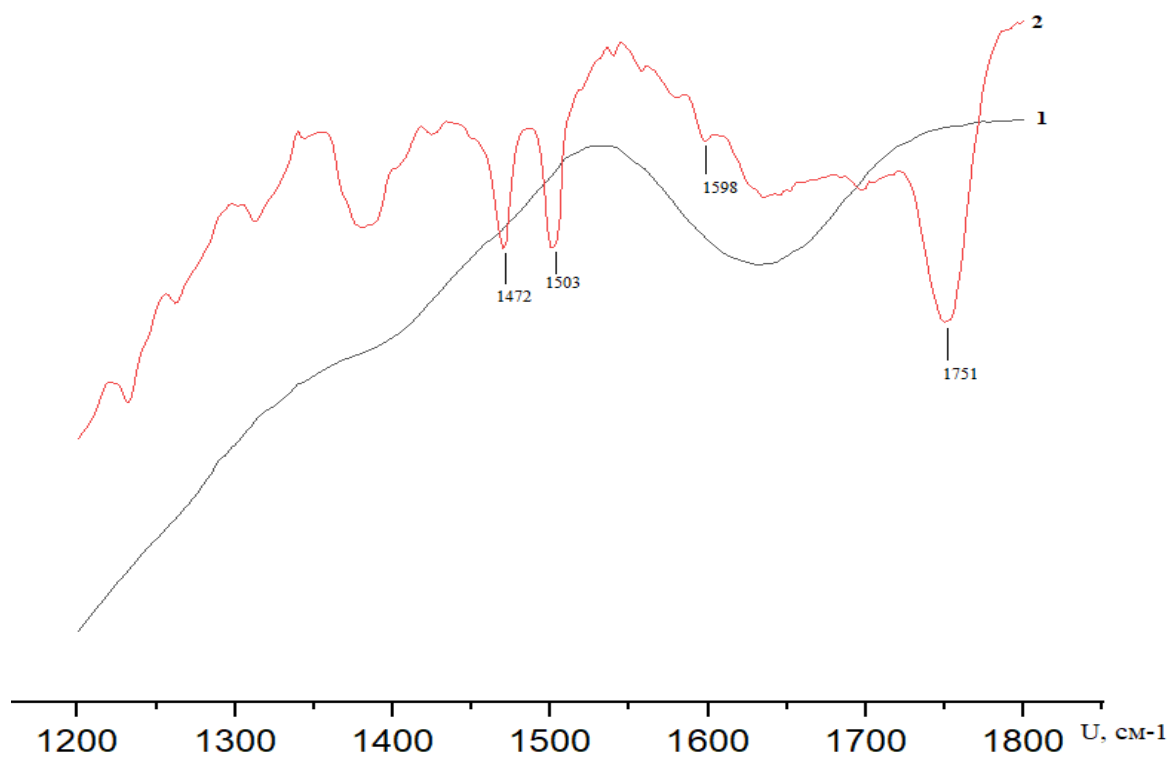


Рис. 3.1.4 ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого вермикуліту (2).

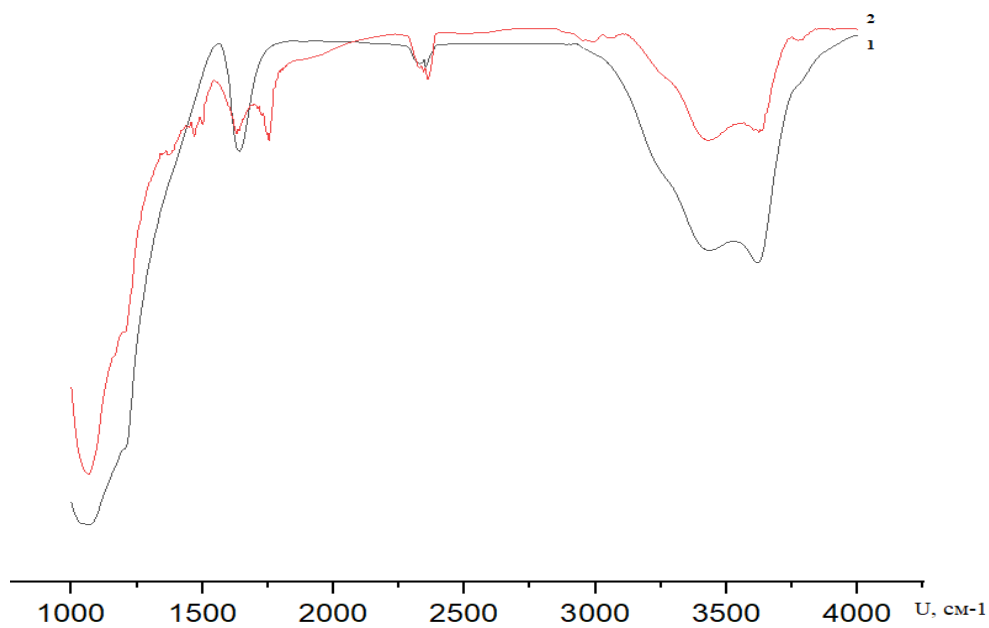


Рис. 3.1.5

ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого кліноптилоліту (2).

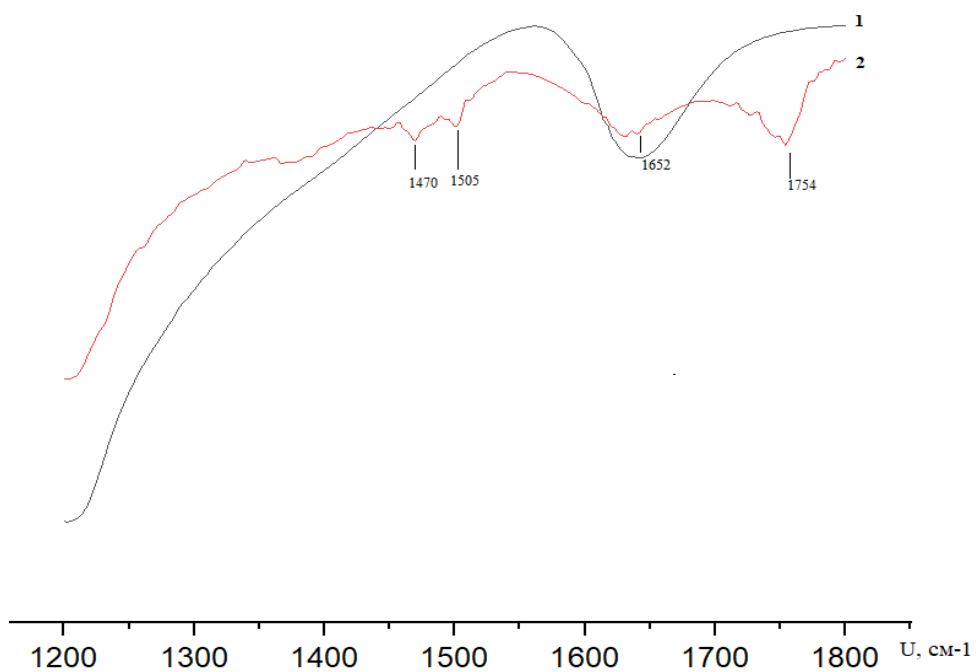


Рис. 3.1.6

ІЧ-спектри вихідного (1) та модифікованого кліноптилоліту (2).

Віднесення смуг поглинання у ІЧ-спектрах синтезованих композитів

<i>Композит</i>	<i>Групи</i>	<i>Смуги поглинання, см⁻¹</i>
Кліноптилоліт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	C-C	1470, 1505
	C=O	1652
	Ar-COO-R	1754
Сапоніт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	C-C	1390, 1470, 1504
	C=O	1712
	Ar-COO-R	1753
Вермикуліт-полі[8-оксихінолінметакрилат]	C-C	1472, 1503
	C=N	1598
	Ar-COO-R	1751

З метою встановлення масових часток іммобілізованого полімеру у складі синтезованих композитів був проведений термогравіметричний аналіз їхніх зразків та вихідних мінералів. Одержані термограми зображені на рисунках 3.1.7 -3.1.12.

З рисунку 3.1.7 видно, що термодеструкція композиту 1 відбувається у температурному проміжку від 148°C до 417°C, що може бути зумовлено руйнуванням іммобілізованого полімеру та втратою структурованої води у складі кліноптилоліту. Втрата маси для композиту 1 складає 30,3%. Згідно з даними рисунку 3.1.8 втрата маси для вихідного кліноптилоліту складає 8,9%. Отже, масова частка іммобілізованого полімеру у складі композиту 1 становить 21,4%.

З рисунку 3.1.9 видно, що термодеструкція композиту 2 відбувається у температурному проміжку від 132°C до 696°C, що зумовлено руйнуванням іммобілізованого полімеру та втратою структурованої води у складі сапоніту. А найбільші втрати маси спостерігаються при температурах від 132 до 495°C.

Загальна втрата маси для композиту 2 складає 33,3 %. Згідно з даними рисунку 3.1.10 втрата маси для вихідного сапоніту складає 10,5 %. Отже, масова частка іммобілізованого полімеру у складі композиту 2 становить 22,9%.

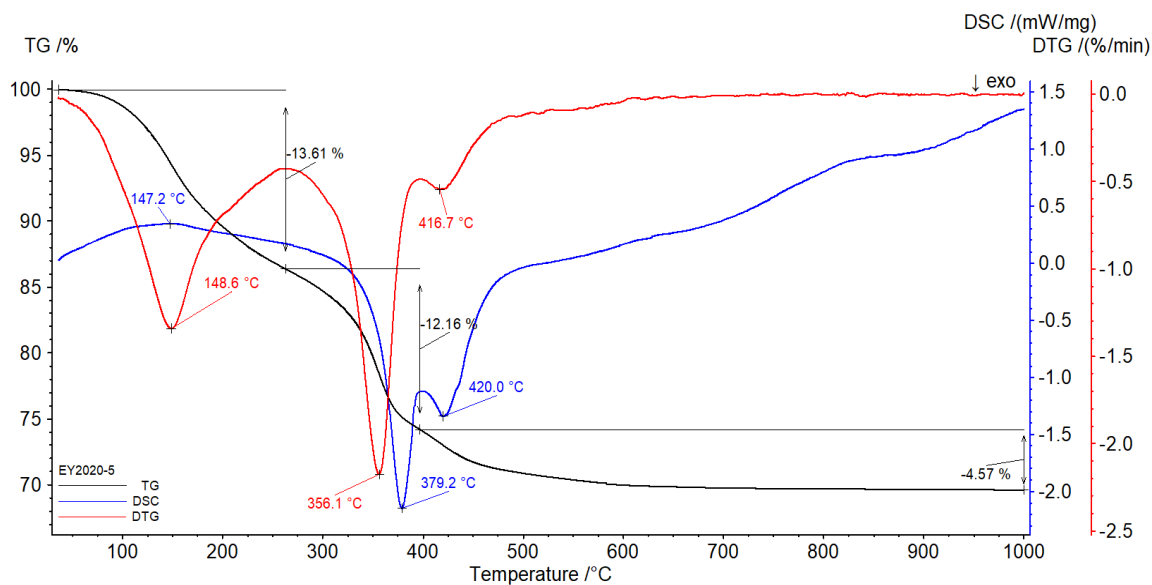


Рис. 3.1.7.

Термограма синтезованого композиту 1.

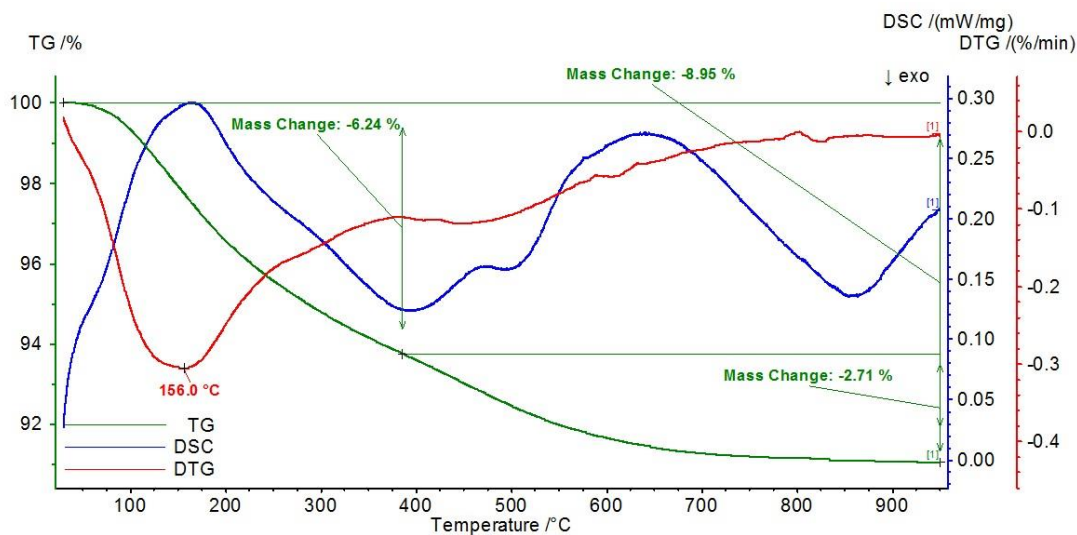


Рис. 3.1.8.

Термограма вихідного кліноптилоліту.

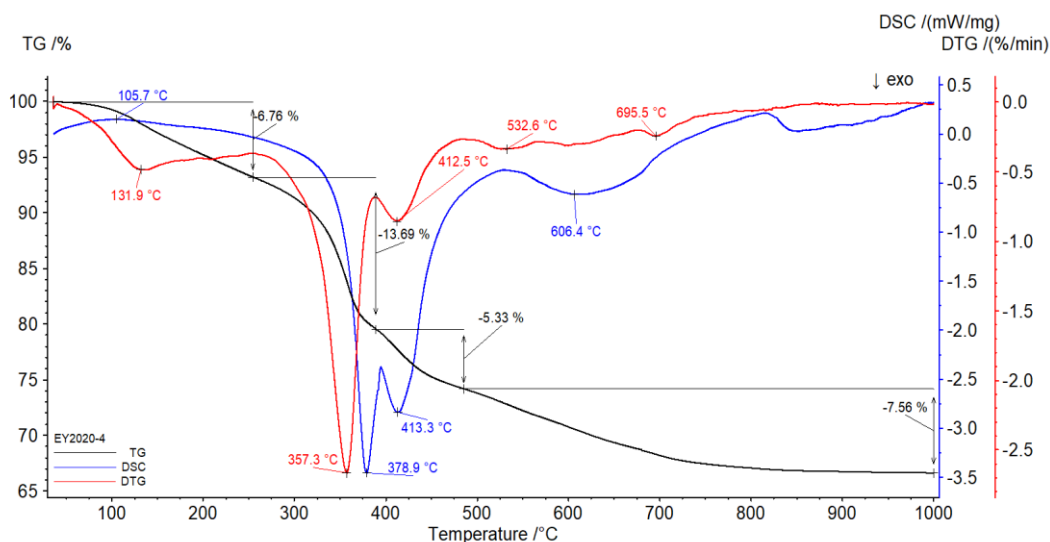


Рис. 3.1.9.

Термограма синтезованого композиту 2.

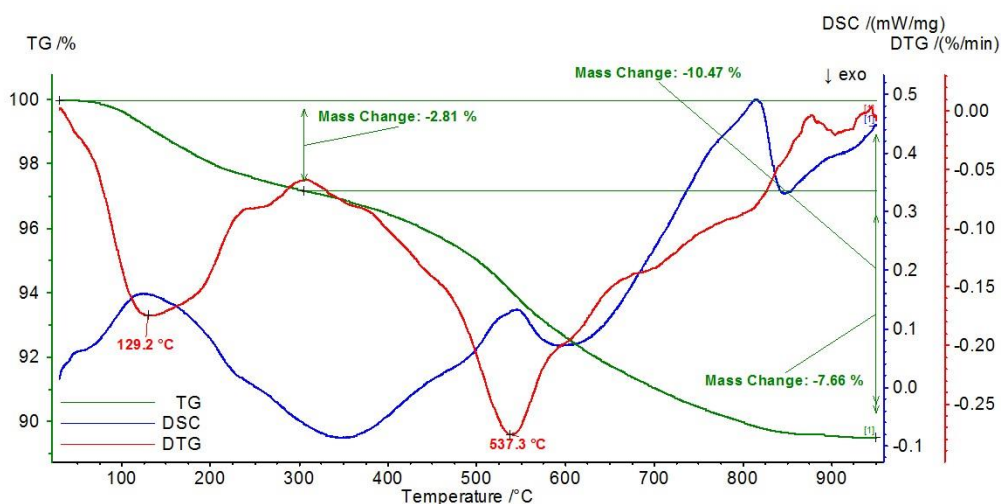


Рис. 3.1.10.

Термограма вихідного сапоніту.

З рисунку 3.1.11 видно, що термодеструкція композиту 3 відбувається у температурному проміжку від 148°C до 864°C, що зумовлено руйнуванням іммобілізованого полімеру та втратою структурованої води у складі вермикуліту. Але найбільші втрати маси спостерігаються при температурах від 148 до 410°C. Загальна втрата маси для композиту 3 складає 30,1 %.

Згідно з даними рисунку 3.1.12 втрата маси для вихідного вермикуліту складає 6,2 %. Отже, масова частка іммобілізованого полімеру у складі композиту 3 становить 23,9 %.

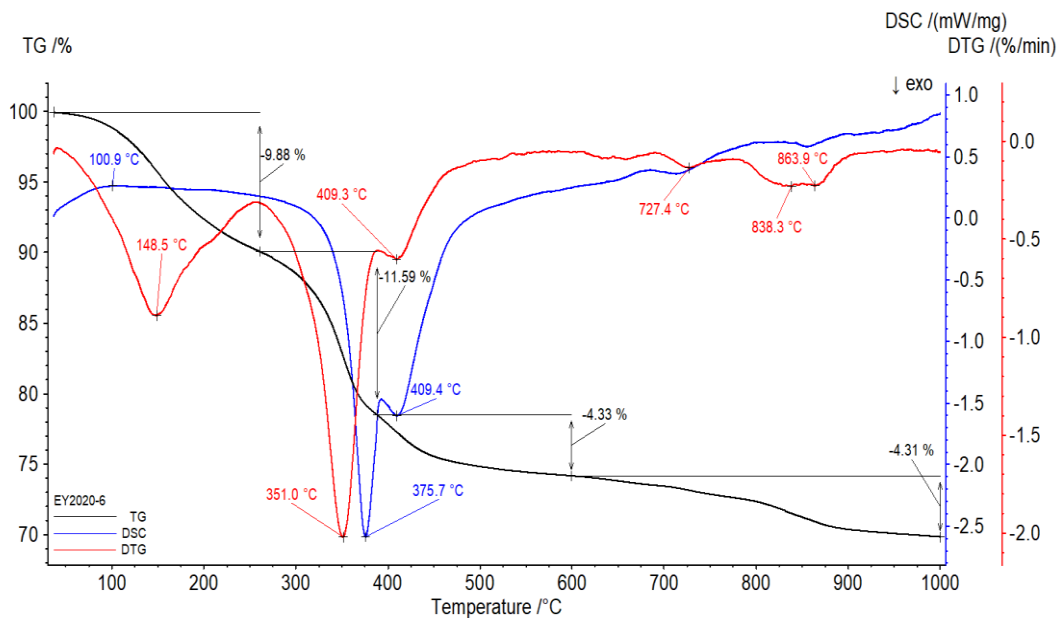


Рис. 3.1.11.

Термограма синтезованого композиту 3.

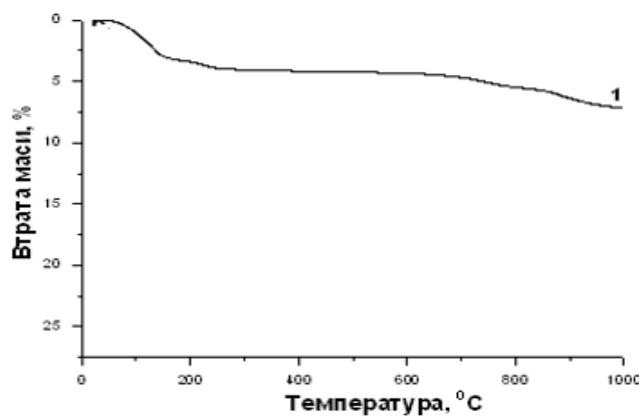


Рис. 3.1.12.

Термограма вихідного вермикуліту

З метою деталізації процесу термодеструкції іммобілізованого полімеру у складі синтезованих композитів були одержані їх термограми,

об'єднані з мас-спектром, у 3D форматі (див. рис. 3.1.13, 3.1.15 та 3.1.17), та мас-спектри у 2D форматі (рис. 3.1.14, 3.1.16, 3.1.18.)

Як видно з рисунку 3.1.13, у мас-спектрі композиту 1 присутні 3 інтенсивні піки, які свідчать про те, що термодеструкція іммобілізованого полімеру відбувається з утворенням наступних сполук:

- масовий пік при 18 відповідає утворенню води;
- масовий пік при 28 ,відповідає утворенню азоту або карбон(II) оксиду;
- пік масою 44 відповідає виділенню вуглекислого газу.

Крім них у мас-спектрі даного композиту присутні також 2 піки невеликої інтенсивності.

- масовий пік при 12 відповідає творенню сажі;
- масовий пік при 30 відповідає утворенню етану.

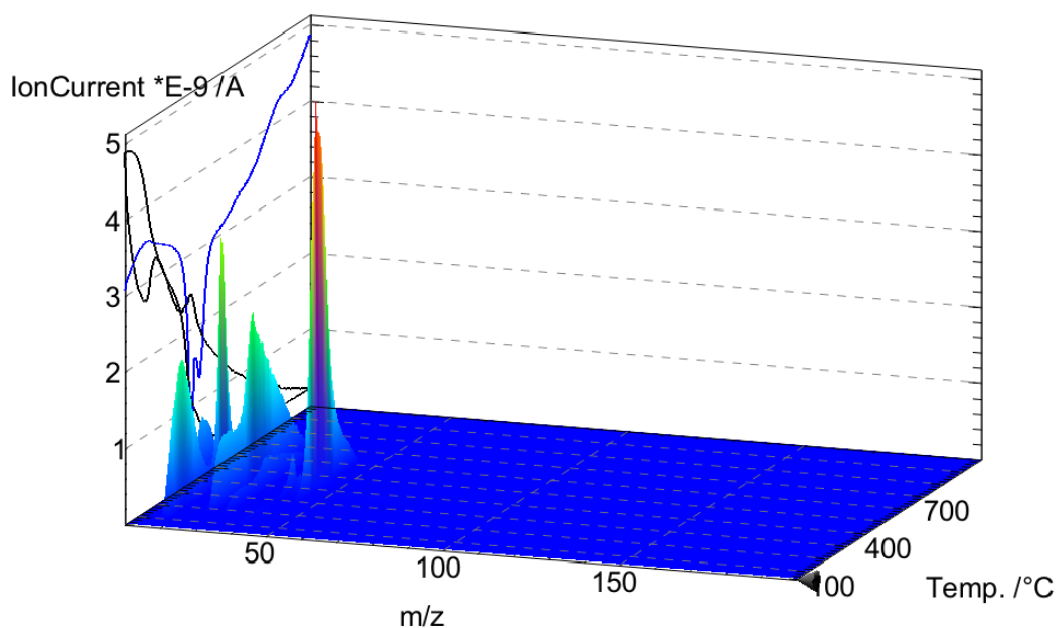


Рис.3.1.13.

TG-MS-3D синтезованого композиту 1.

IonCurrent *E-9 /A

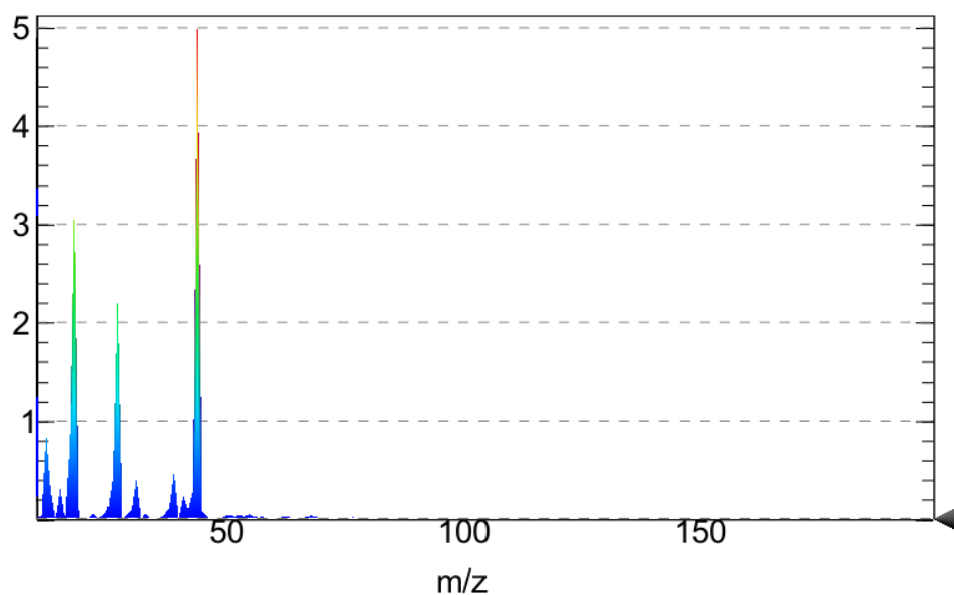


Рис. 3.1.14.

MS-2D синтезованого композиту 1.

Як видно з рисунку 3.1.15, у мас-спектрі композиту 2 присутні 3 інтенсивні піки, які свідчать про те, що термодеструкція іммобілізованого полімеру відбувається з утворенням наступних сполук:

- масовий пік при 18 відповідає утворенню води;
- масовий пік при 28 відповідає утворенню азоту;
- пік масою 44 відповідає виділенню вуглекислого газу.

Крім них у спектрі присутні також 2 піки невеликої інтенсивності.

- масовий пік при 12 відповідає утворенню сажі,
- масовий пік при 30 відповідає утворенню етану.

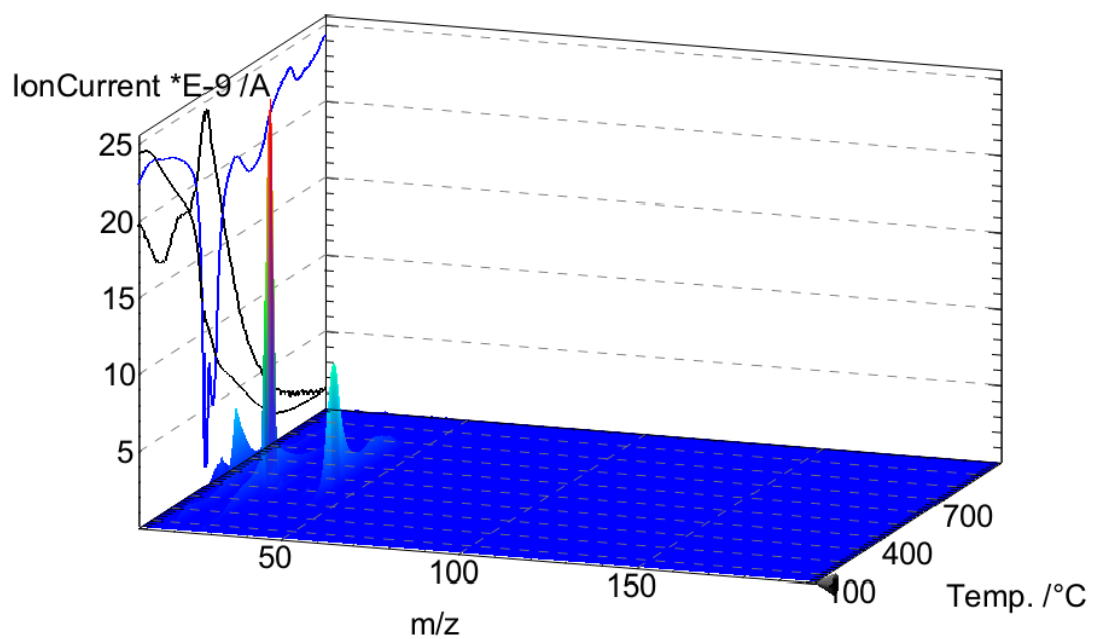


Рис.3.1.15.

TG-MS-3D синтезованого композиту 2.

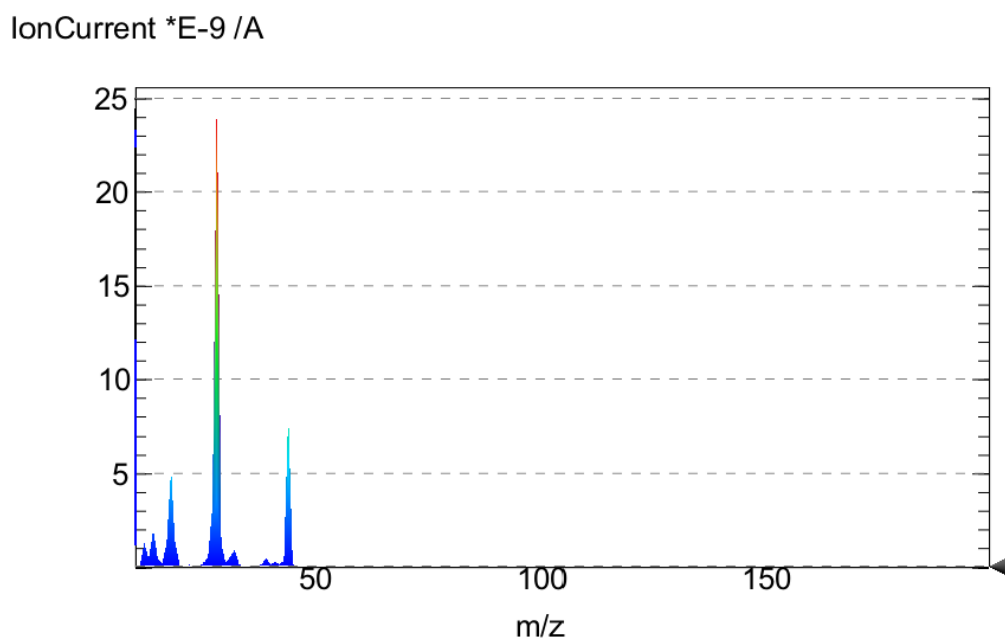


Рис. 3.1.16.

MS-2D синтезованого композиту 2.

Як видно з рисунку 3.1.17, у мас-спектрі композиту 3 присутні 3 інтенсивні піки, які свідчать про те, що термодеструкція іммобілізованого полімеру відбувається з утворенням наступних сполук:

- масовий пік при 18 відповідає утворенню води;
- масовий пік при 28, відповідає утворенню азоту;
- пік масою 44 відповідає виділенню вуглекислого газу.

Крім них у мас-спектрі даного композиту присутні також 4 піки невеликої інтенсивності:

- масовий пік при 12 відповідає утворенню сажі;
- масовий пік при 16 відповідає утворенню метану;
- масовий пік при 30 відповідає утворенню етану.
- масовий пік при 28 може відповідати утворенню карбон (II) оксиду або азоту.

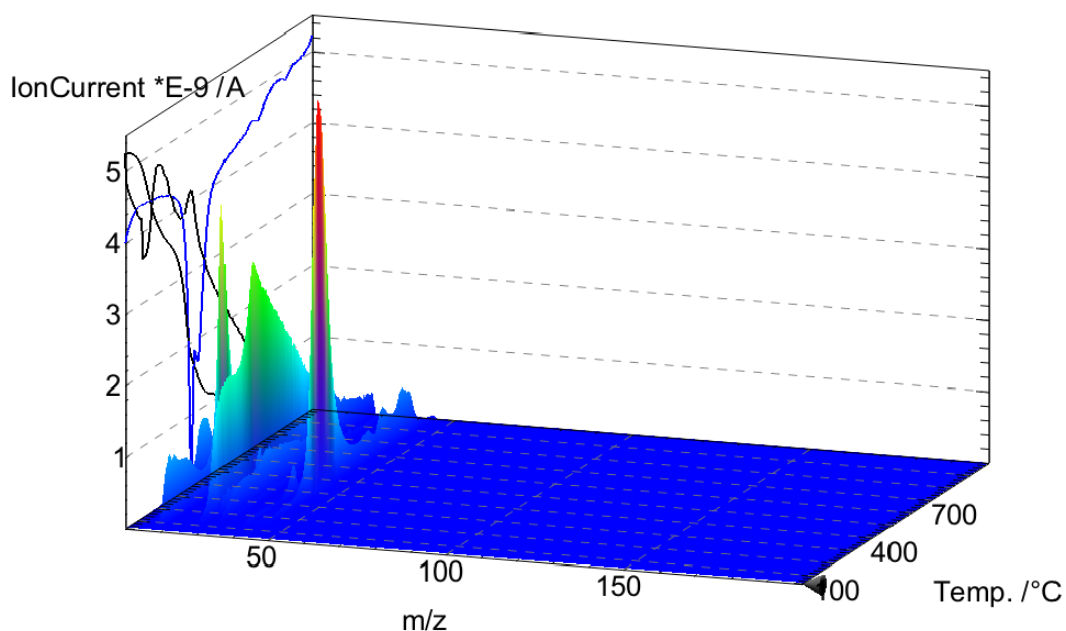


Рис.3.1.17.

TG-MS-3D синтезованого композиту 3.

IonCurrent *E-9 /A

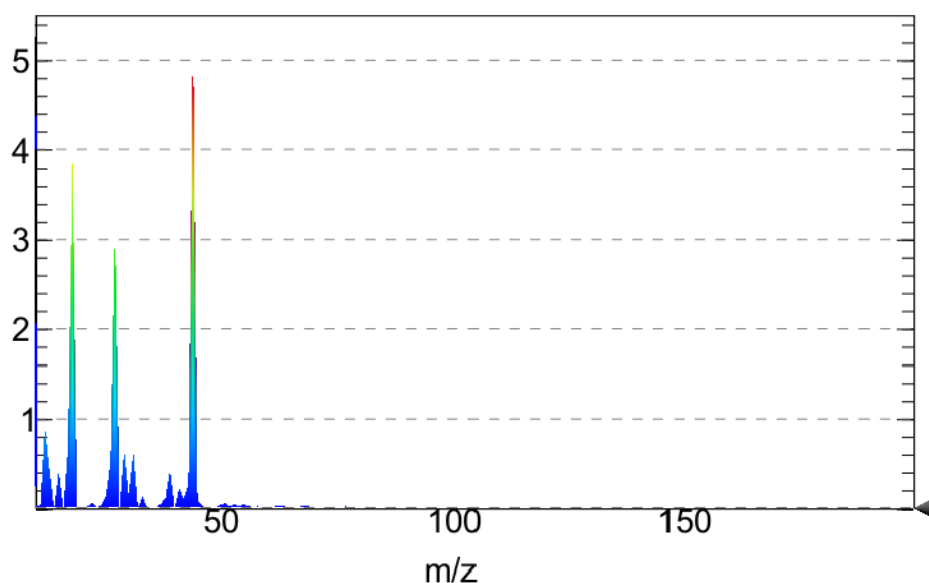


Рис. 3.1.18.

MS-2D синтезованого композиту 3.

***Дослідження параметрів поверхні природних мінералів після
іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату]***

Дослідження параметрів поверхні утворених композитів після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] було проведено з використанням методу низькотемпературної адсорбція-десорбція азоту. Ізотерми адсорбції-десорбції азоту для вихідних мінералів та синтезованих композитів зображені на рисунках 3.1.19- 3.1.24. З даних рисунків видно, що ізотерми синтезованих композитів і вихідних мінералів є подібними і належать до ізотерм III типу згідно класифікації IUPAC[93]. З цього можна зробити висновок, що структура поверхні утворених композитів у результаті іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] в цілому не змінюється і залишається макропористою.

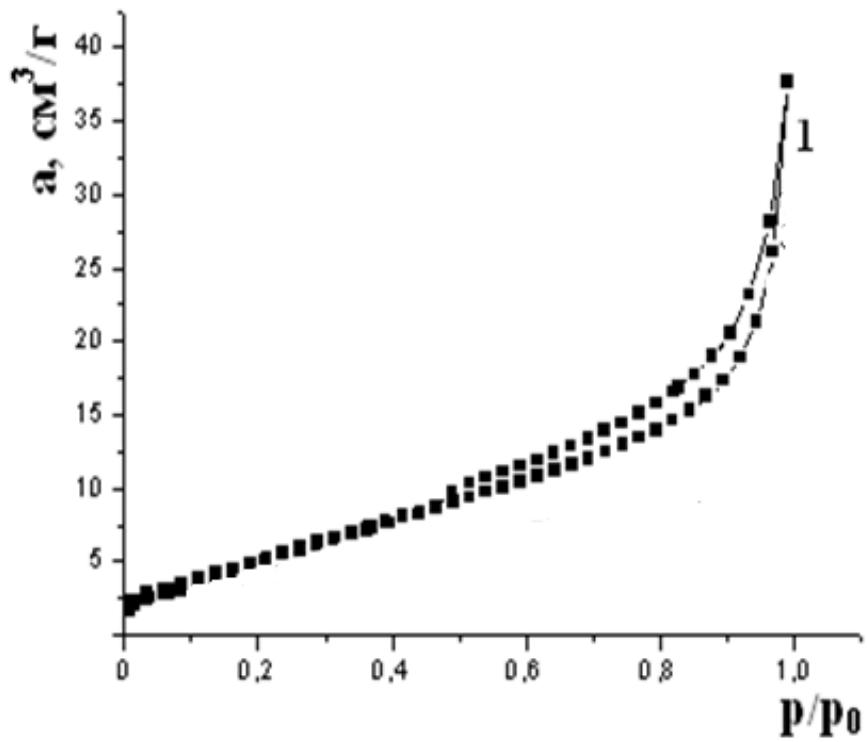


Рис. 3.1.19.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вихідного кліноптилоліту.

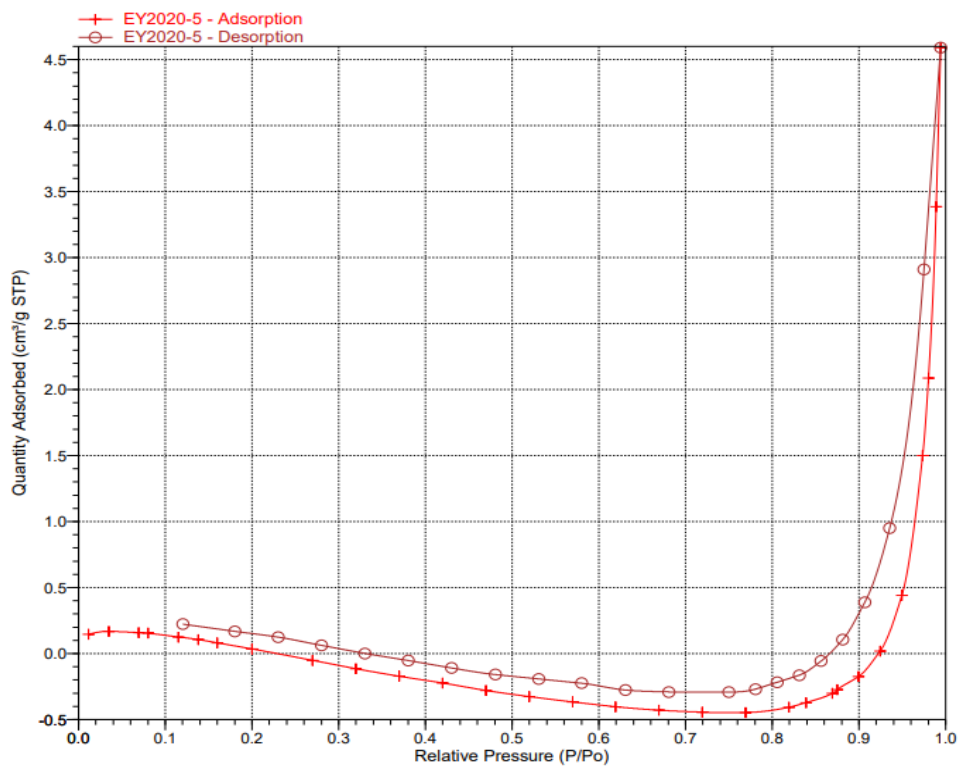


Рис. 3.1.20.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту композиту 1

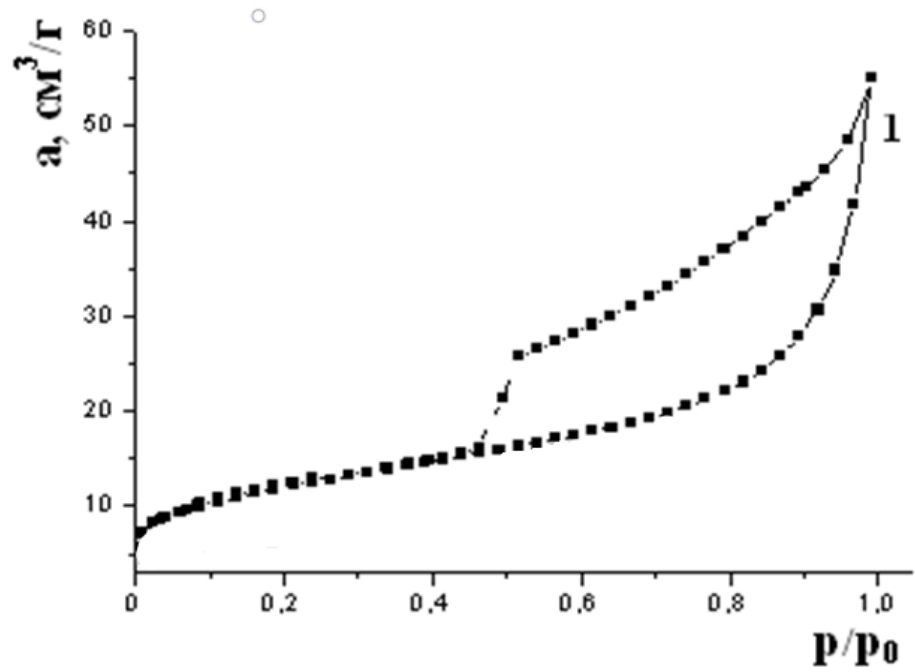


Рис. 3.1.21.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вихідного сапоніту.

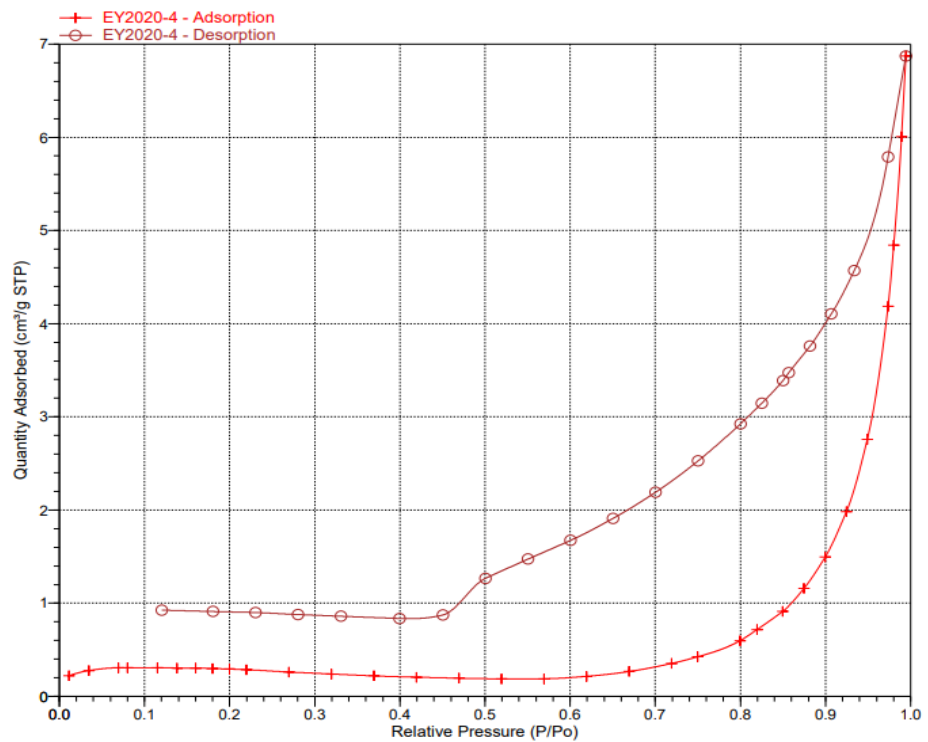


Рис. 3.1.22.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту композиту 2.

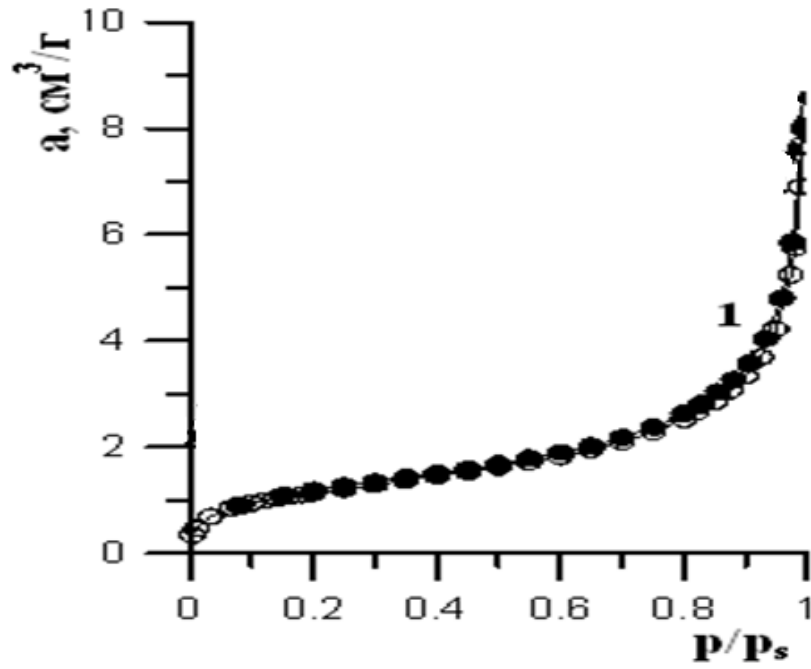


Рис. 3.1.23.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту вихідного вермикуліту.

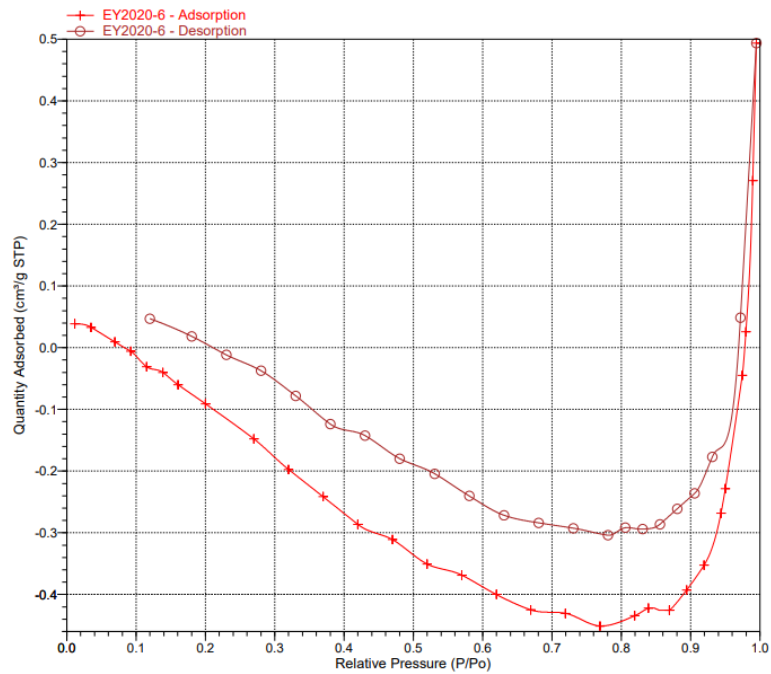


Рис. 3.1.24.

Ізотерми адсорбції-десорбції азоту композиту 3.

Діаграми розподілу об'єму та розміру пор синтезованих композитів 1 і 2 зображені на рисунках 3.1.22 та 3.1.23 відповідно.

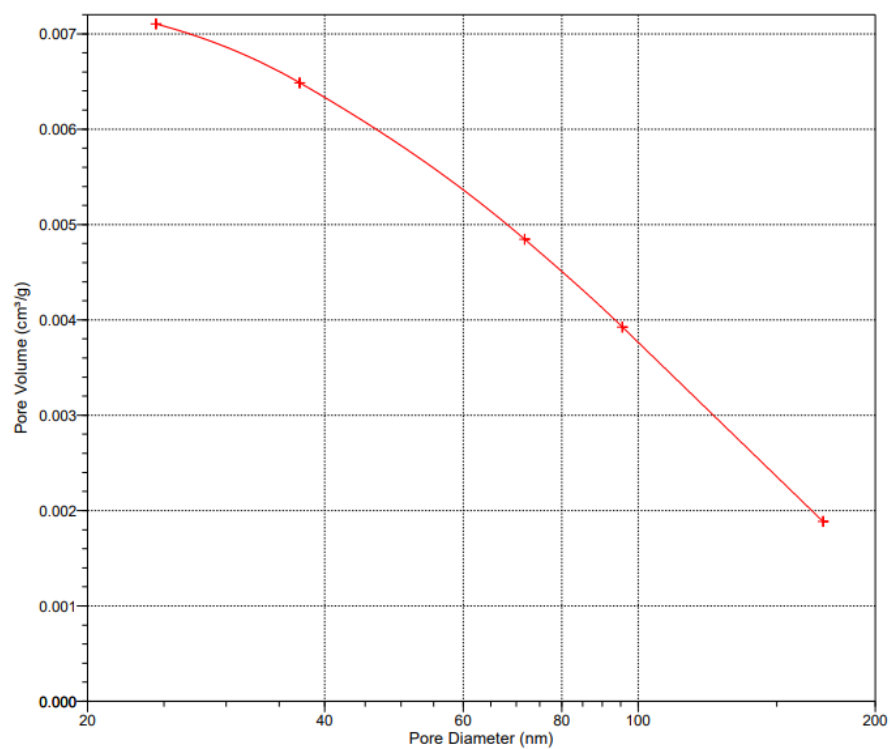


Рис. 3.1.22.а

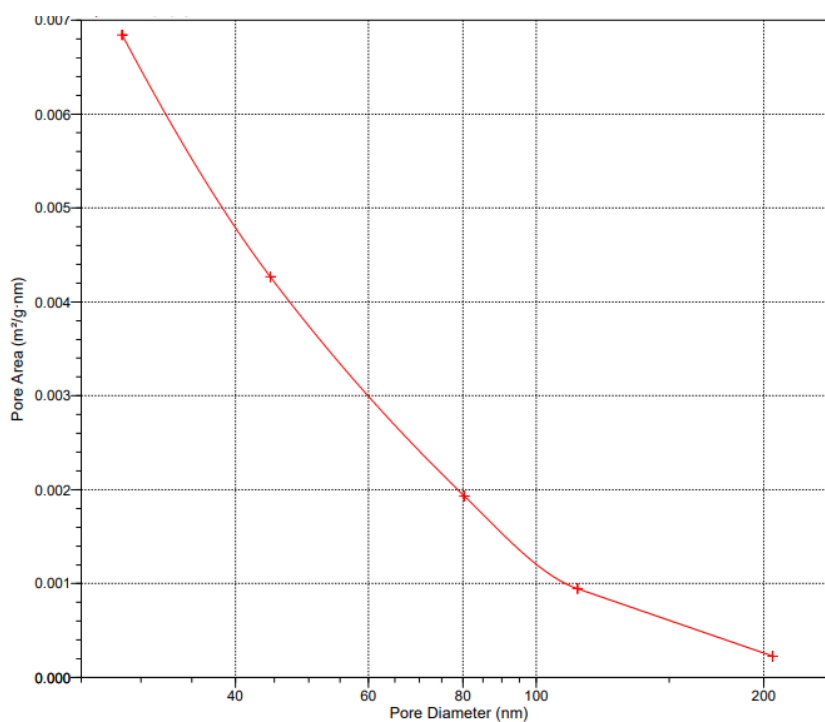


Рис. 3.1.22.б

Діаграма розподілу об'єму та розміру пор поверхні композиту 1.

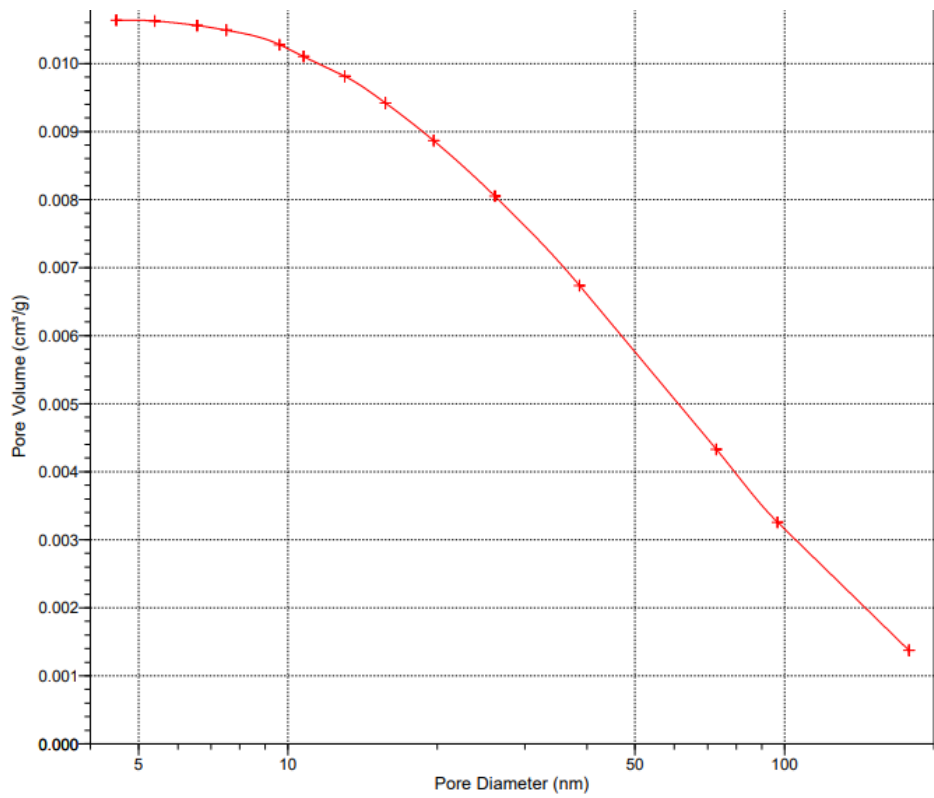


Рис. 3.1.23.а

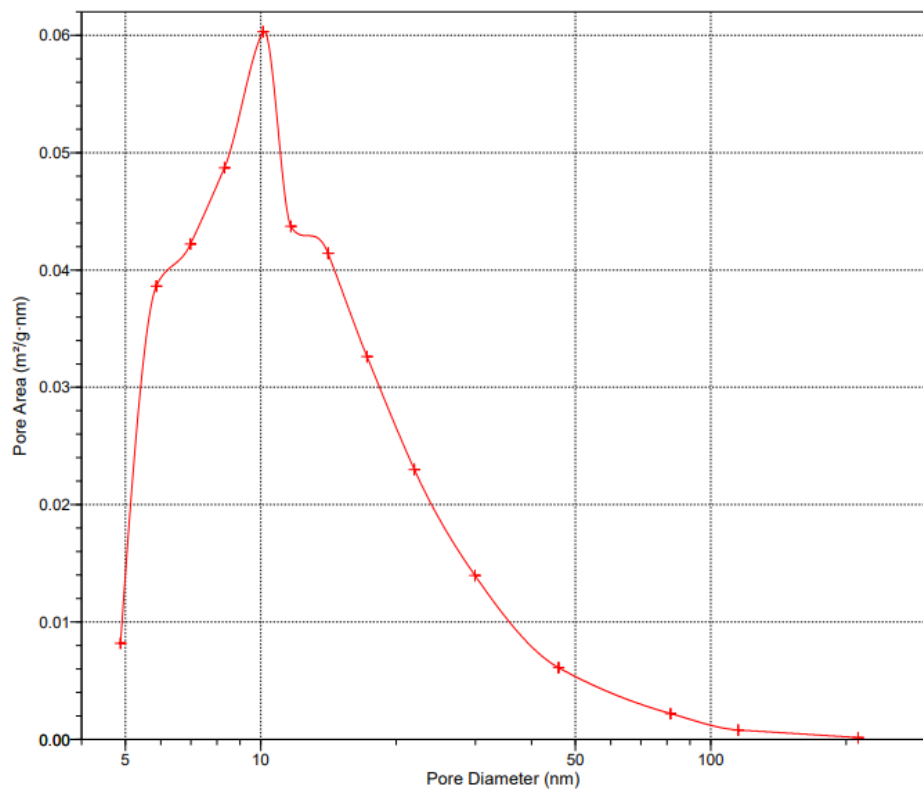


Рис. 3.1.23.б

Діаграма розподілу об'єму та розміру пор поверхні композиту 2.

Розраховані шляхом комп'ютерної обробки різними методами даних ізотерм адсорбції-десорбції азоту значення питомої площі поверхні синтезованих композитів, середній об'єм та розмір пор їх поверхні, розрахований з діаграм розподілу, наведені у таблиці 3.1.2

Таблиця 3.1.2

Порівняльна характеристика параметрів поверхні синтезованих композитів та вихідних мінералів

Зразок	Питома площа поверхні, м ² /г			Середній об'єм пор, см ³ /г (ВН)	Середній розмір пор, нм (ВН)
	За ізотермою	ВЕТ	Langmuir		
Вихідний кліноптилоліт*	13	23	14	0,1	14
Композит 1	0,3	0,2	0,3	0,01	120
Вихідний сапоніт*	41	41	65	0,1	8
Композит 2	1,0	1,0	1,3	0,01	42
Вихідний вермикуліт*	-	4,0	-	0,01	10
Композит 3	-	0,04	-	0,001	81

* згідно з літературними даними

Згідно з даними таблиці 3.1.2 слідує, що у результаті іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні даних мінералів:

- питома площа поверхні та середній об'єм пор суттєво зменшується, а середній розмір пор різко зростає для усіх композитів у порівнянні з вихідними мінералами. Це означає, що поруватість поверхні усіх мінералів після адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату] різко знижується.

Дослідження морфології поверхні природних мінералів після іммобілізації полі[8-оксихінолінметакрилату]

За допомогою скануючої електронної мікроскопії (СЕМ) прослідкували зміни морфології поверхні вихідних мінералів після модифікації полі[8-оксихінолінметакрилатом]. СЕМ-фото поверхні вихідного та модифікованого кліноптилоліту представлені на рисунках 3.1.25.а - 3.1.25.е .

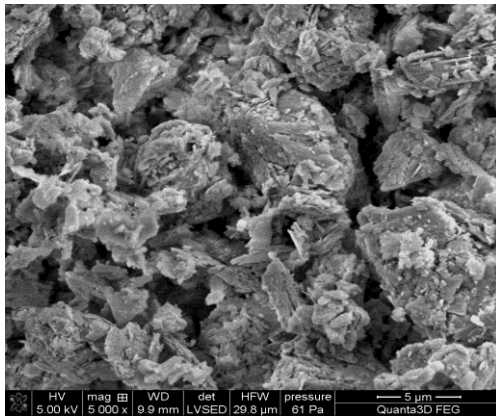


Рис. 3.1.25.а.

СЕМ-фото поверхні
(збільшення 50000×)
вихідного кліноптилоліту.

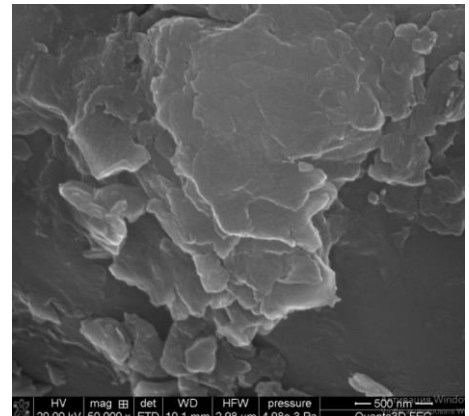


Рис. 3.1.25 б.

СЕМ-фото поверхні
(збільшення 50000×)
композиту 1.

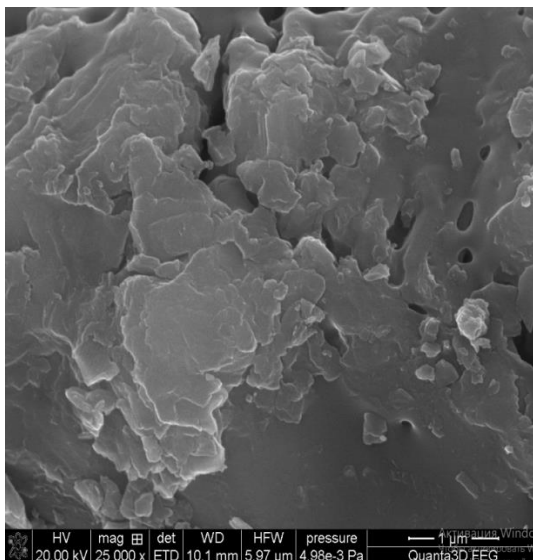


Рис. 3.1.25 в.

СЕМ-фото поверхні композиту 1
(збільшення 25000×)

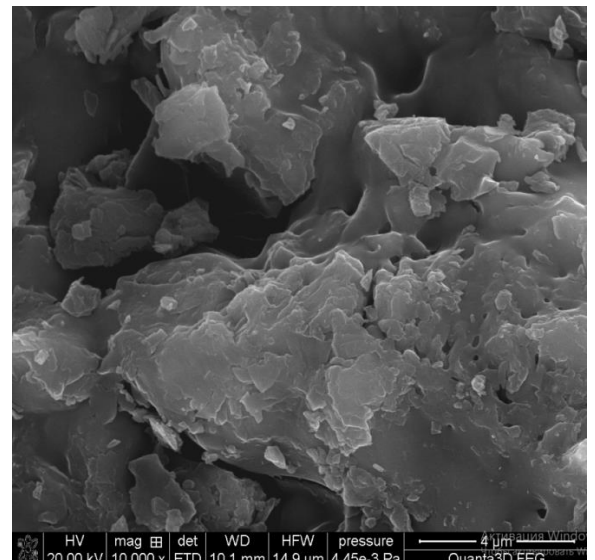


Рис. 3.1.25 г.

СЕМ-фото поверхні композиту 1
(збільшення 10000×)

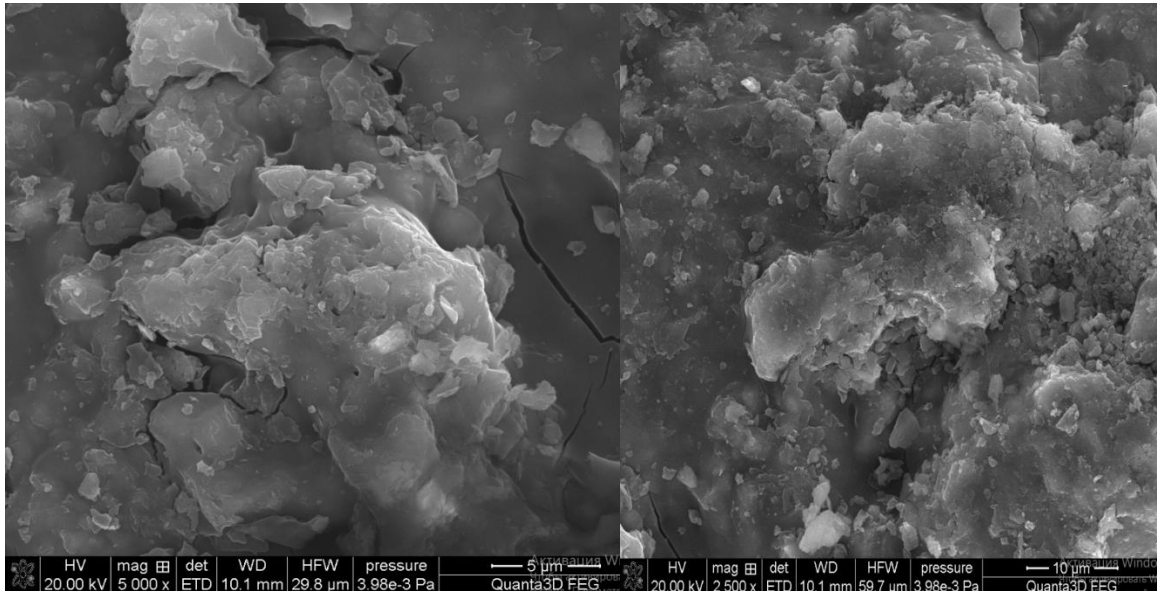


Рис. 3.1.25 д.
СЕМ-фото поверхні
(збільшення 5000×)
композиту 1.

Рис. 3.1.25 е.
СЕМ-фото поверхні
(збільшення 2500×)
композиту 1.

СЕМ-фото поверхні вихідного та модифікованого сапоніту представлені на рисунках 3.1.26.а - 3.1.26.е.

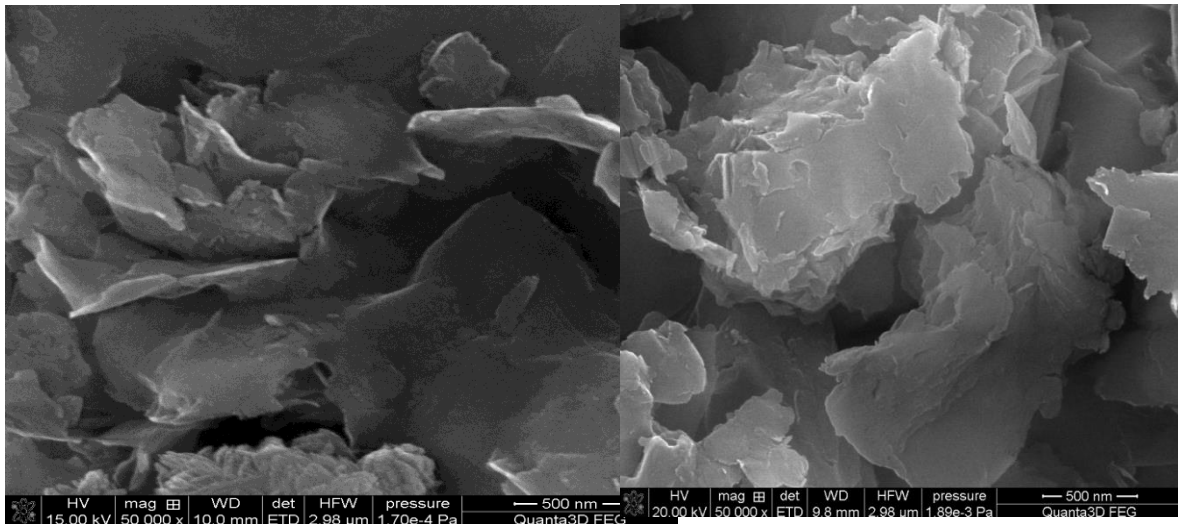


Рис. 3.1.26 а.
СЕМ-фото поверхні
(збільшення 50000×)
вихідного сапоніту

Рис. 3.1.26 б.
СЕМ-фото поверхні
(збільшення 50000×)
композиту 2.

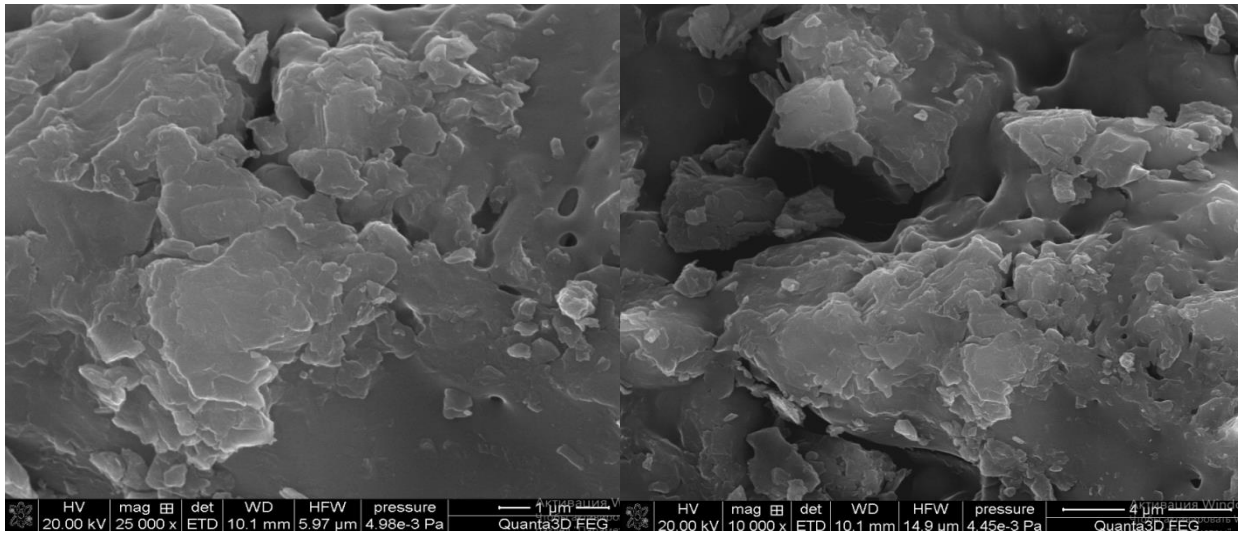


Рис. 3.1.26 в.
 СЕМ-фото поверхні
 (збільшення 25000×)
 композиту 2.

Рис. 3.1.26 г.
 СЕМ-фото поверхні
 (збільшення 10000×)
 композиту 2.

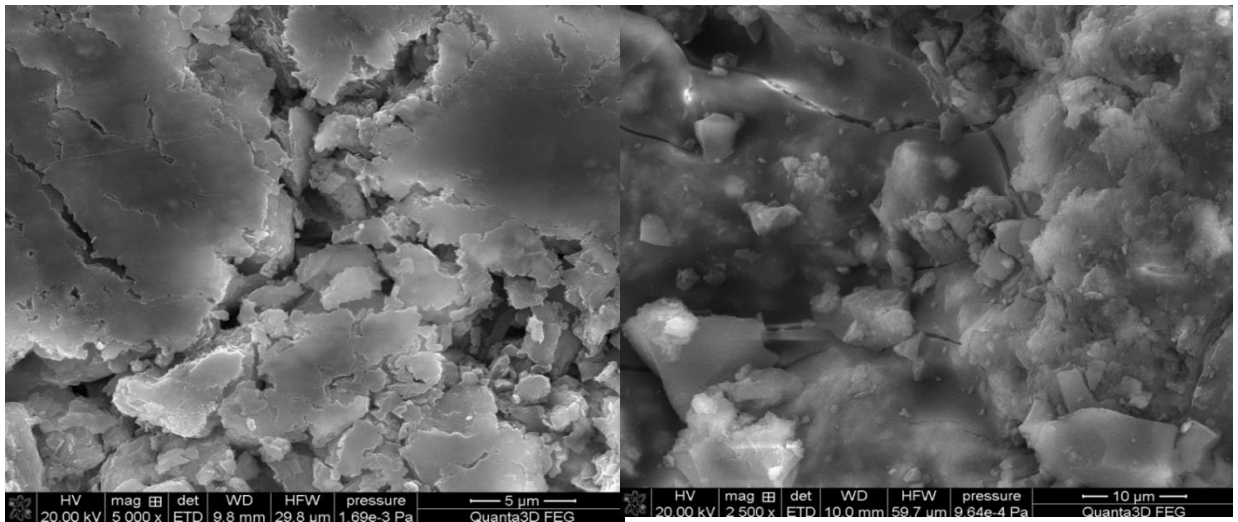


Рис. 3.1.26 д
 СЕМ-фото поверхні
 (збільшення 5000×)
 композиту 2.

Рис. 3.1.26 е
 СЕМ-фото поверхні
 (збільшення 2500×)
 композиту 2.

СЕМ-фото поверхні вихідного та модифікованого вермикуліту представлені на рисунках 3.1.27.а - 3.1.27.е.

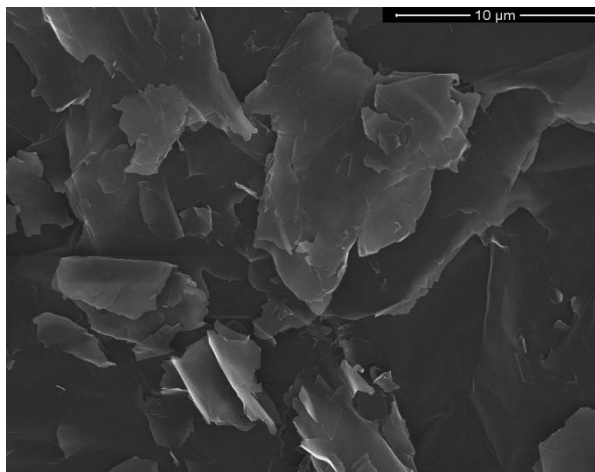


Рис. 3.1.27 а
SEM-фото поверхні
(збільшення 5000×) вихідного
вермикуліту.

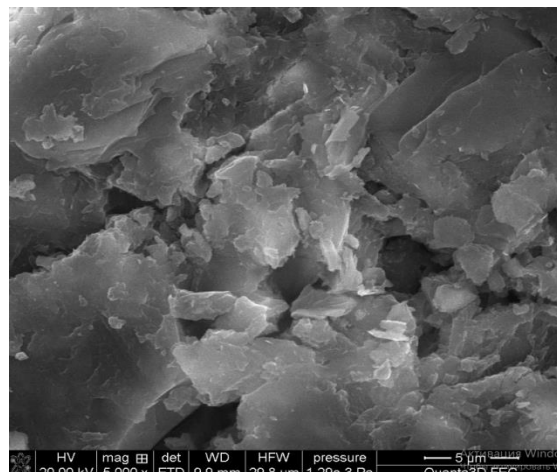


Рис. 3.1.27 б
SEM-фото поверхні
(збільшення 5000×)
композиту 3.

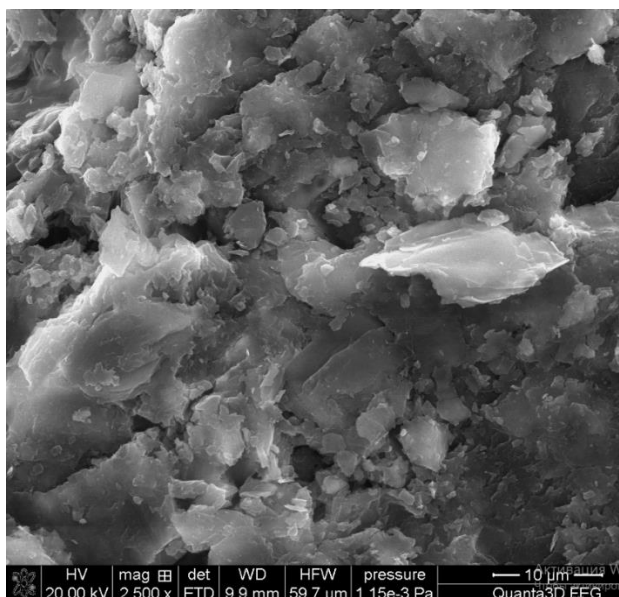


Рис. 3.1.27 в
SEM-фото поверхні
(збільшення 2500×)
композиту 3

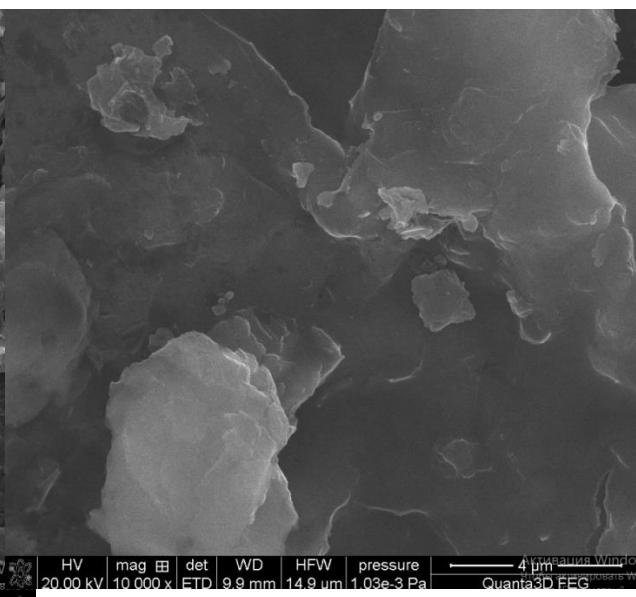


Рис. 3.1.27 г
SEM-фото поверхні
(збільшення 10000×)
композиту 3.

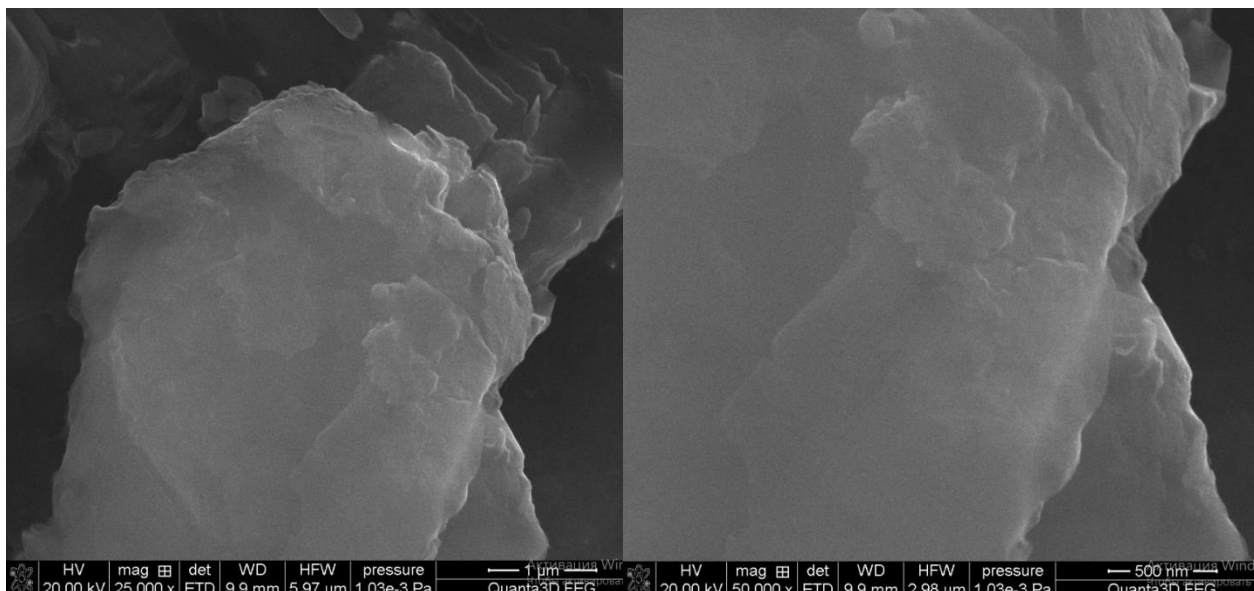


Рис. 3.1.27 д
SEM-фото поверхні
(збільшення 25000×)
композиту 3.

Рис. 3.1.27 е
SEM-фото поверхні
(збільшення 50000×)
композиту 3.

Як видно з наведених на рисунках 3.1.25-3.1.27 SEM-фото, полімер вкриває поверхню усіх мінералів тонким шаром і при цьому поруваєть їх поверхні суттєво зменшується. Таким чином, результати низькотемпературної адсорбції-десорбції азоту та скануючої електронної мікроскопії добре корелюють між собою.

3.2. Дослідження сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо йонів

Як слідує з огляду наукової літератури, адсорбція йонів перехідних металів на поверхні синтезованих композитів може відбуватись двома шляхами :

- 1) сорбції за рахунок комплексоутворення металойонів з молекулами адсорбованого полі[8-оксихінолінметакрилату];
- 2) адсорбції йонів металів у пори та канали мінералів.

Щодо першого механізму, то він полягає в утворенні на поверхні композитів різнолігандних комплексів шляхом заміщення у початкових координаційних сферах металойонів, які формуються у розчинах ще до початку процесу сорбції, однієї чи двох молекул розчинника на атоми нітрогену чи кисню адсорбованого полімеру.

Оскільки композити на основі даних мінералів, *in situ* модифікованих полі[8-оксихінолінметакрилатом], виявили найкращі сорбційні властивості щодо обраних йонів у водному середовищі без додавання будь-яких буферів у початкові розчини нітратів (62), то дослідження сорбційних властивостей синтезованих композитів щодо йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) проводили за аналогічних умов. Таким чином, у початкових розчинах, з яких металойони сорбувались на поверхню синтезованих композитів, сформувались аквакомплекси йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) і на їх основі відбувалось утворення різнолігандних комплексів.

Результати сорбції різних кількостей йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) з водних розчинів нітратів без додавання буферів при проведенні сорбції у статичному режимі на поверхні композитів 1-3 представлені у таблицях 3.2.1 – 3.2.9. З даних цих таблиць слідує, що:

- ступінь сорбції йонів Pb(II) є найвищим і кількісним ($95\pm 5\%$) у дослідженому концентраційному проміжку для композиту 1 (кліноптилоліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]);
- ступінь сорбції йонів Cu(II) є найвищим і коливається у межах від 78 до 99% теж для композиту 1 (кліноптилоліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом]);
- ступінь сорбції різних концентрацій йонів Fe(III) для композитів 2 і 3 практично однаковий і коливається у межах $(2 - 66) \pm 1\%$. А ступінь сорбції цих йонів композитом 1 не перевищує 40%.

Аналіз даних таблиць 3.2.1 – 3.2.9 дозволяє стверджувати, що:

- найкращу сорбційну здатність усі синтезовані композити виявляють щодо таких токсичних йонів, як Pb(II);

- найкращі сорбційні властивості щодо Pb(II) і Cu(II) має кліноптилоліт з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом];

- серед усіх досліджених йонів на поверхні усіх синтезованих композитів найгірше адсорбуються йони Fe(III).

З метою встановлення значень сорбційної ємності синтезованих композитів щодо обраних металойонів були побудовані їх ізотерми сорбції. Приклади таких ізотерм сорбції аквакомплексів йонів Pb(II) та Cu(II) на поверхні композиту 1, побудовані на основі даних таблиць 3.2.1 та 3.2.2, представлені на рисунках 3.2.1 та 3.2.2 відповідно. Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні композиту 2 представлена на рисунку 3.2.3, йонів Fe(III) – на рис. 3.2.4, йонів Cu(II) – на рисунку 3.2.5. А ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні композиту 3 наведена на рисунку 3.2.6, йонів Fe(III) – на рис. 3.2.7, йонів Cu(II) – на рисунку 3.2.8

Знайдені з ізотерм сорбції значення сорбційної ємності для кожного з досліджених йонів зібрані у таблиці 3.2.10.

Таблиця 3.2.1.

Результати сорбції різних кількостей йонів Pb(II) на поверхні кліноптилоліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Pb^{2+}]$, мг/л	$[Pb^{2+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
3,76	0,018	0,02	0,000	99,47	0,75	0,004
16,13	0,078	0,40	0,002	97,52	3,93	0,019
19,67	0,095	0,48	0,002	97,56	4,80	0,023
29,80	0,144	0,88	0,004	97,05	5,78	0,028
38,00	0,184	2,40	0,012	93,68	7,12	0,034

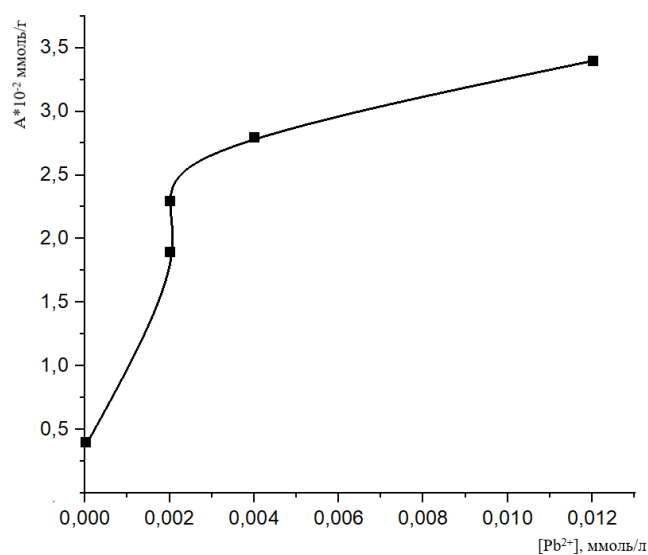


Рис. 3.2.1.

Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні кліноптилоліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.2.

Результати сорбції різних кількостей йонів Cu(II) на поверхні кліноптилоліту з адсорбованим полі[δ -оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, мг/л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
4,00	0,063	0,05	0,001	98,75	0,45	0,007
10,30	0,161	0,36	0,006	96,50	2,26	0,035
15,00	0,234	1,17	0,018	92,20	4,11	0,064
23,95	0,374	2,70	0,042	88,73	5,18	0,081
31,35	0,490	3,70	0,058	88,20	5,47	0,085
39,20	0,613	8,60	0,134	78,06	5,99	0,094

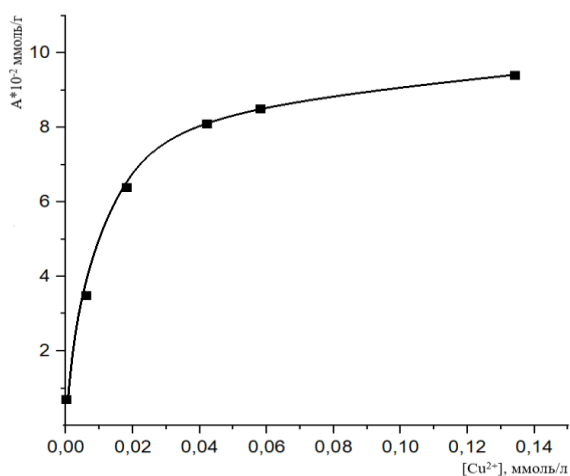


Рис. 3.2.2.

Ізотерма сорбції йонів Cu(II) на поверхні кліноптилоліту з адсорбованим полі[δ -оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.3.

Результати сорбції різних кількостей йонів Pb(II) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі.

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Pb^{2+}]$, мг/л	$[Pb^{2+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
3,76	0,067	0,14	0,003	96,28	0,72	0,003
9,85	0,176	0,29	0,005	97,06	2,39	0,012
16,13	0,288	3,30	0,059	79,54	3,21	0,015
29,80	0,532	13,32	0,238	55,30	3,30	0,016
38,00	0,679	26,00	0,464	31,58	2,40	0,012

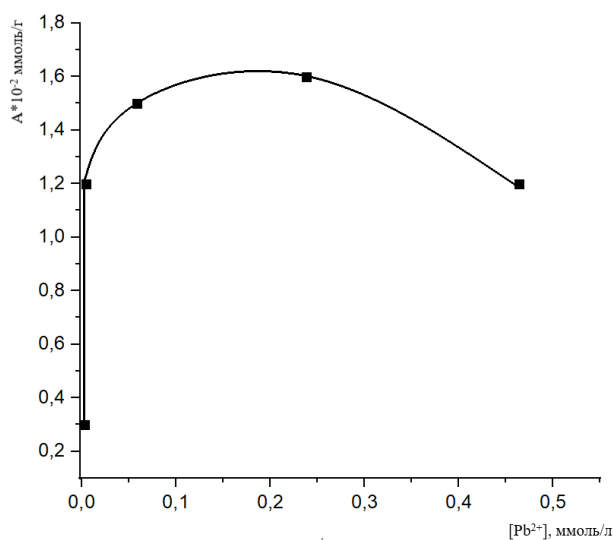


Рис. 3.2.3.

Ізотерма сорбції йонів Pb(II) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.4.

Результати сорбції різних кількостей іонів Fe(III) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі.

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	$[Fe^{3+}]$, мг/л	$[Fe^{3+}]$, ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
3,95	0,071	1,33	0,024	66,33	0,52	0,009
9,02	0,161	5,28	0,094	41,46	0,94	0,017
13,98	0,250	8,77	0,157	37,27	1,30	0,023
30,90	0,552	23,22	0,415	24,85	1,54	0,027
39,50	0,705	38,8	0,693	1,77	0,14	0,003

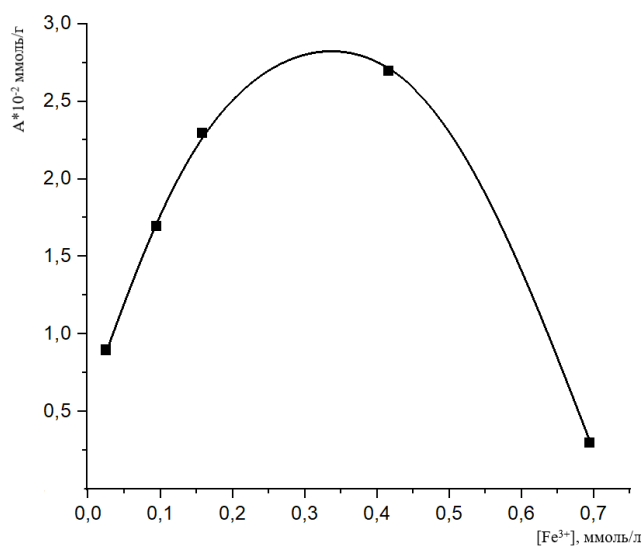


Рис. 3.2.4.

Ізотерма сорбції іонів Fe(III) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.5.

Результати сорбції різних кількостей йонів Cu(II) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі.

Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 МГ/Л	$C_0,$ ММОЛЬ/Л	$[\text{Cu}^{2+}]$, МГ/Л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
4,00	0,063	0,40	0,006	90,00	1,55	0,024
10,30	0,161	0,84	0,013	91,84	2,43	0,038
23,95	0,374	3,95	0,062	83,51	4,14	0,065
31,35	0,490	6,40	0,100	79,59	4,46	0,070
39,20	0,613	15,50	0,242	60,46	4,82	0,075

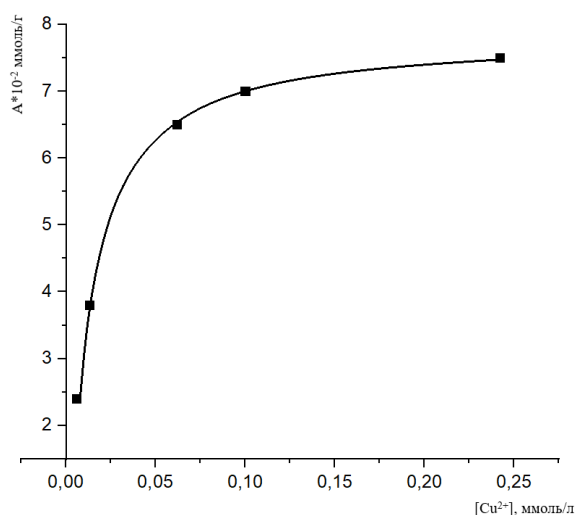


Рис. 3.2.5.

Ізотерма сорбції йонів Cu(II) на поверхні сапоніту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.6.

Результати сорбції різних кількостей іонів Pb(II) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[Pb^{2+}]$, МГ/Л	$[Pb^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
3,76	0,018	0,500	0,002	86,70	0,65	0,003
9,85	0,048	2,760	0,013	71,98	1,77	0,009
16,13	0,078	2,850	0,014	82,33	3,32	0,016
19,67	0,095	5,800	0,028	70,51	3,47	0,017
29,80	0,144	15,720	0,076	47,25	2,82	0,014
38,00	0,184	25,600	0,124	32,63	2,48	0,012

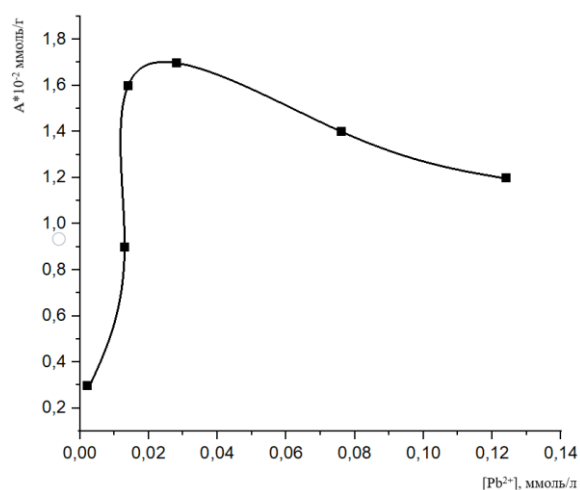


Рис. 3.2.6.

Ізотерма сорбції іонів Pb(II) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.7.

Результати сорбції різних кількостей йонів Fe(III) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[Fe^{3+}]$, МГ/Л	$[Fe^{3+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
3,95	0,071	1,37	0,024	65,32	0,516	0,009
9,02	0,161	6,36	0,114	29,49	0,665	0,012
13,98	0,250	10,6	0,189	24,18	0,845	0,015
24,00	0,429	21,25	0,379	11,46	0,55	0,010
30,90	0,552	30,45	0,544	1,46	0,09	0,002

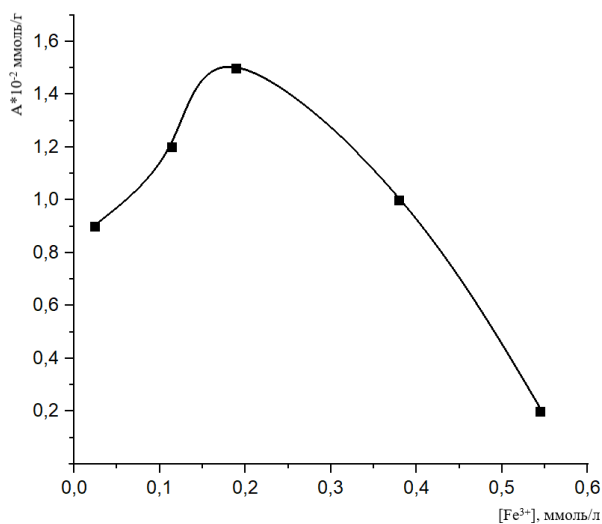


Рис. 3.2.7.

Ізотерма сорбції йонів Fe(III) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.8.

Результати сорбції різних кількостей іонів Cu(II) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 МГ/Л	C_0 , ММОЛЬ/Л	$[\text{Cu}^{2+}]$, МГ/Л	$[\text{Cu}^{2+}]$, ММОЛЬ/Л	Ступінь сорбції, %	A, МГ/Г	A, ММОЛЬ/Г
4	0,063	0,5	0,008	87,50	0,88	0,01
10,3	0,161	1,4	0,022	86,41	2,23	0,03
15	0,234	1,17	0,018	92,20	3,46	0,05
23,95	0,374	2,35	0,037	90,19	4,32	0,07
31,35	0,490	2,95	0,046	90,59	5,68	0,09
39,2	0,613	21,2	0,331	45,92	3,60	0,06

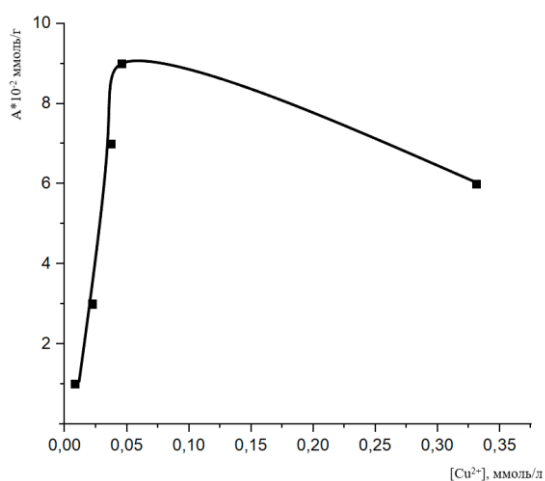


Рис. 3.2.8.

Ізотерма сорбції іонів Cu(II) на поверхні вермикуліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом].

Таблиця 3.2.9.

Результати сорбції різних кількостей йонів Fe(III) на поверхні кліноптилоліту з адсорбованим полі[8-оксихінолінметакрилатом] у статичному режимі. Умови проведення експерименту: маса композиту – 0,1г, час сорбції – 1 година, об'єм робочих розчинів – 50 мл

C_0 мг/л	C_0 , ммоль/л	[Fe ³⁺], мг/л	[Fe ³⁺], ммоль/л	Ступінь сорбції, %	A, мг/г	A, ммоль/г
3,95	0,071	2,34	0,042	40,76	0,32	0,006
9,02	0,161	7,34	0,131	18,63	0,42	0,008
18,32	0,327	17	0,304	7,21	0,33	0,006
24,00	0,429	22,35	0,399	6,87	0,33	0,006
30,90	0,552	28,35	0,506	8,25	0,51	0,009
39,50	0,705	34,4	0,614	12,91	1,02	0,018

Таблиця 3.2.10.

Сорбційна ємність вихідних мінералів та синтезованих композитів щодо йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III)

Катіони	Сорбційна ємність, ммоль/г					
	Кліно- птилоліт	Композит 1	Сапоніт	Композит 2	Верми- куліт	Композит 3
Cu ²⁺	0,009	0,094	0,017	0,075	0,034	0,090
Fe ³⁺	0,008-	0,018	0,014	0,027	0,030	0,015
Pb ²⁺	0,010	0,034	0,016	0,016	0,015	0,017

Як видно з таблиці 3.2.10, сорбційна ємність обраних мінералів після адсорбції на їх поверхні полі[8-оксихінолінметакрилату] у порівнянні з такою для вихідних мінералів зростає наступним чином:

- для композиту 1 (на основі кліноптилоліту) сорбційна ємність у порівнянні з такою для вихідного мінералу зростає щодо усіх досліджених йонів, а саме: щодо йонів Cu(II) – у 10,5 разів, щодо йонів Pb(II) – у 3,4 рази; щодо Fe(III) – 2,3 рази;
- для композиту 2 (на основі сапоніту) сорбційна ємність у порівнянні з такою для вихідного мінералу зростає щодо йонів Cu(II) у – 4,4 рази, щодо йонів Fe(III) – у 1,9 разів. А щодо йонів Pb(II) сорбційна ємність у порівнянні з такою для вихідного мінералу залишається незмінною;
- для композиту 3 (на основі вермикуліту) сорбційна ємність у порівнянні з такою для вихідного мінералу зростає тільки щодо йонів Cu(II) у 2,6 разів. Щодо йонів Pb(II) вона практично не змінюється (у межах похибки експерименту), а для йонів Fe(III) навпаки зменшується удвічі.

Негативний результат щодо йонів Fe(III) можна пояснити наступним чином: при значному ступені покриття поверхні вермикуліту полі[8-оксихінолінметакрилатом], яке має місце при адсорбції готового полімеру на його поверхні, значно зменшується поруватість цього мінералу (див.підрозділ 3.1) і сорбція йонів феруму(III) відбувається лише за рахунок комплексоутворення, яке не може за кількісними показниками конкурувати з адсорбцією йонів Fe(III) у пори.

ВИСНОВКИ

1. Шляхом адсорбції полі[8-оксихінолінметакрилату], який був синтезований шляхом ініційованої радикальної полімеризації з використанням у якості ініціатора динітрилу азобісізомаєляної кислоти, на поверхні ряду природних алюмосилікатних мінералів з українських родовищ (кліноптилоліту, сапоніту та вермикуліту) були синтезовані три нові органо-мінеральні композитні матеріали.

2. Імобілізацію полі[8-оксихінолінметакрилату] на поверхні обраних мінералів було підтверджено з використанням методів ІЧ-спектроскопії та термогравіметричного аналізу, об'єднаного з мас-спектроскопією

3. За допомогою термогравіметричного аналізу було встановлено, що масова частка полімеру у складі композиту на основі кліноптилоліту становить – 21,4 %, сапоніту – 22,9 %, та вермикуліту – 23,9 %.

4. З аналізу фотографій поверхні синтезованих композитів, отриманих методом скануючої електронної мікроскопії, слідує, що полімер вкриває поверхню усіх мінералів тонким шаром і при цьому поруваєть їх поверхні суттєво зменшується.

5. У результаті дослідження сорбційної здатності синтезованих композитів щодо йонів Pb(II), Cu(II) та Fe(III) знайдено, що найкращі сорбційні характеристики щодо досліджених йонів має композит на основі кліноптилоліту. Його сорбційна ємність у порівнянні з такою для вихідного мінералу зростає щодо йонів Cu(II) у 10,5 разів, щодо йонів Pb(II) – у 3,4 рази; щодо Fe(III) – 2,3 рази.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- | № | Джерело |
|---|--|
| 1 | Мала гірнича енциклопедія: в 3 т. / За ред. В.С. Білецького. – Донецьк: Донбас, 2004. – 618 с. |
| 2 | Bergaya F. Handbook of clay / F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. – Amsterdam: Elsevier, 2006. – P. 1246. |
| 3 | Тарасова В.А. Вермикулит / В.А. Тарасова // Охрана окружающей среды и рациональное использование ресурсов : IX всеукр. науч. конф., 1999 г. : тезисы докл. – Донецк, 1999. – С. 4. |
| 4 | Тарасевич Ю. И. Природные сорбенты в процессах очистки воды / Тарасевич Ю. И. – К.: Наукова думка, 1981. – 207 с. |
| 5 | Галла В. Ю. Дисперсные минералы Закарпатья и научно-технический прогресс / Галла В. Ю., Гожик Н. Ф., Ершов Б. М. – Ужгород, 1988. – 316 с. |
| 6 | Ионообменные свойства и особенности строения клиноптилолитов различных месторождений / Тарасевич Ю.И., Поляков В.Е., Пенчев [и др.] // Химия и технология воды. – 1991. – Т. 13, № 2. – С.132–139. |
| 7 | Физико-химические свойства Закарпатского клиноптилолита и его применение в качестве фильтрующего материала при очистке воды / Ю. И. Тарасевич, Г. Г. Руденко, В. А. Кравченко [и др.] //Химия и технология воды. – 1979. – Т 1, № 1. – С. 66–69. |
| 8 | Іонообмінні та адсорбційні властивості Сокирницького кліноптілоліту в умовах хімічного моделювання шлунково-кишкового тракту людини / Е .С. Яновська, І. В. Затовський, А. Д. Дадашев [та ін.] // Доповіді НАН України – 2006. – № 5. – С. 145–149 |

Физико-химические свойства Закарпатского клиноптилолита и его

9 применение в качестве фильтрующего материала при очистке воды /
Ю. И. Тарасевич, Г. Г. Руденко, В. А. Кравченко [и др.] //Химия и
технология воды. – 1979. – Т 1, № 1. – С. 66–69.

Крысенко Д. А. Оценка селективности клиноптилолита по отношению
10 к катионам щелочноземельных металлов на основе термодинамических
характеристик ионного обмена / Д. А. Крысенко, Ю. И. Тарасевич, В. Е.
Поляков // Химия и технология воды. – 2005. – Т 27, № 3. — С. 213–
226.

Челищев Н. Ф. Ионообменные свойства природных высококремнистых
11 цеолитов / Челищев Н. Ф., Володин В. Ф., Крюков В. Л. – М.: Наука,
1988. – 129 с.

Природный цеолит – клиноптилолит как адсорбент для извлечения
12 радионуклидов и солей тяжёлых металлов / В. Н. Зайцев, И. И. Каденко,
Л. С. Василик [и др.] // Химия и химическая технология. – 1995. – Т. 38,
№ 4–5. – С. 40–45.

Ионообменные свойства природных цеолитов при сорбции
13 микроэлементов и радионуклидов из растворов, имитирующих состав
биологических сред организма / С. С. Ставицкая, Н. В. Герасименко, Т.
П. Петренко [и др.] // Укр. хим журн. – 1993. – Т. 59, № 12. – С. 1268–
1273.

Яновська Е.С., Затовський І.В., Слободяник М.С., Петренко О.В.
14 Наукові основи безвідходної технології очищення відстійників
промислових виробництв від сумішей йонів важких металів з
використанням Тушинського кліноптілоліту У збірці матеріалів
Міжнародної науково-практичної конференції, „Проблеми збору,
переробки та утилізації відходів” Одеса, 25 – 26 жовтня 2007, – С. 172-
176.

Яновська Е.С. Наукові основи безвідходної технології очищення

- 15 промислових стічних вод від сумішей важких металів Е.С. Яновська,
І.В. Затовський, М.С. Слободяник //
Екологія довкілля та безпека життєдіяльності. – 2008. – № 5. – С. 50-54.
Meunier A., Clays / A. Meunier – Springer Science & Business Media. –
16 2005 – P. 472.
- Landais P. Overview of the clay mineralogy studies presented at the
17 ‘Clays in natural and engineered barriers for radioactive waste
confinement’ meeting, Montpellier / P. Landais, R. Dohrmann, S. Kaufhold
// Clay Minerals. – 2013. – Vol. 48. – No. 2. – P. 149–152.
- Wilson M. J. Rock-Forming Minerals – Sheet Silicates / M. J. Wilson //
18 Clay Minerals, Second (2nd) Edition, The geological society. – London,
2012. – 724 p.
- Mas A. Clay minerals in basalt–hawaiite rocks from mururoa atoll (French
19 polynesia). I. mineralogy / A. Mas, A. Meunier, D. Beaufort et al. // Clays
and Clay Minerals. – 2008. – Vol. 56. – No. 6. – P. 711–729.
- Deichuk (Sokol) G.M. Characterization and adsorptive properties of
20 saponite clay / G.M. Deichuk (Sokol), M. Sprynskyy, A.Y. Ganziuk et al. //
Fifteenth Polish – Ukrainian Symposium: Theoretical and experimental
studies of interfacial phenomena and their technological applications, Lviv,
Ukraine, 12–15 September. – 2016. – P. 150.
- Соколова Е.И. Экспериментальные исследования по разложению
21 минерального вещества гумусовыми кислотами / Е.И. Соколова //
Экспериментальные исследования по разложению минералов
органическими кислотами. – Москва: Наука, 1968. – С. 121–139.
- Paraska O. Saponites as the New Raw Materials for the Production of
22 Biomaterials / O. Paraska, S. Karvan, G. Sokol et al. // Mechanics in
medicine – Rzeszow, Poland, 2014. – No 12. – P. 190–197.
- Рудь В.Д. Порошкові фільтруючі матеріали на основі природних

23 мінералів / В.Д. Рудь, С.В. Храпатий, Н.М. Гулієва // Наукові нотатки: міжвуз. зб. (за напрямом “Інженерна механіка”). – 2013. – No. 42. – С. 224–227.

Пат. 110845 Україна, МПК (2016.01), B01J 20/30. Спосіб отримання
24 гідрофобного органо–мінерального адсорбенту на основі сапонітової глини / Г.М. Дейчук (Сокол), А.Я. Ганзюк, С.А. Карван, Х.А. та ін.; заявник і патентовласник Хмельницький національний університет. – No u201603500; заявл. 04.04.2016; опубл. 25.10.2016, Бюл. No. 20 – 4 с.

Aggarwal V. Triazine adsorption by saponite and beidellite clay minerals /
25 V. Aggarwal, H. Li, B.J. Teppen // J. Environmental Toxicology and Chemistry. USA, 2006. – Vol. 25 – No. 2. – P. 392–399.

Кулик М. Традиційні та не традиційні мінерали у тваринництві / М.
26 Кулик, І. Величко, Т. Засуха. // – Київ: Сільгоспосвіта, 1995. – С. 248.

Пат. 79412 Україна, МПК (2006.01), C11D 3/14. Паста для очищення
27 забруднених поверхонь на основі природних мінеральних сорбентів / С.А. Карван, А.Я. Ганзюк, О.І. Кулаков та ін.; заявник і патентовласник Хмельницький національний університет. – No. u201210742; заявл. 13.09.2012; опубл. 25.04.2013, Бюл. No. 8 – С. 4.

Хольцбехер З. Органические реагенты в неорганическом анализе / [З.
28 Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал и др.] – М.: Мир, 1979. – 752 с.

Бабко А. К. Фотометрический анализ / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко –
29 М.: Химия, 1968.– 388 с.

Бирюк Е. А. О взаимодействии алюминия, галлия и индия с 8–
30 оксихинолином и ферроном / Е. А. Бирюк, Р. В. Равицкая // Журн. аналит. химии. – 1971. – Т. 26, No 9. – С. 1752–1755.

Белявская Т.А. Практическое руководство по гравиметрии и
31 титриметрии / Т.А. Белявская. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 159 с.

- Бусев А. И. Руководство по аналитической химии редких элементов /
32 А. И. Бусев, В. Г. Типцова, В. М. Иванов – М.: Химия, 1978. – 432 с.
- Назаренко В. А. Константы стойкости однородно- и
33 смешаннолигандных комплексов алюминия с 8-оксихинолином, его
галогенпроизводными и 5-бромсалицилфлуороном / В.А. Назаренко,
И.Г. Костенко, Е.А. Бирюк // Журн. аналит. химии. – 1980. – Т. 35, №
11. – С. 2111–2114.
- Коренман И. М. Органические реагенты в неорганическом анализе / И.
34 М. Коренман – М.: Химия, 1980. – 384 с.
- Шарма И. Спектрофотометрическое определение тантала 5-хлор-7-
35 йод-8-оксихинолином / И. Шарма, Г. С. Шивахар // Журн. аналит.
химии. – 1981. – Т. 36, № 1. – С. 183–185.
- Kumar M., Quinoline anchored on Amberlite XAD-2 A new matrix for solid-
36 phase extraction of metal ions for flame atomic absorption spectrometric
determination / M. Kumar, D. P. S. Rathore, A. K. Singh // Fresen. J. Anal.
Chem. – 2001. – V. 370, № 4. – P. 377–382.
- Solid phase extraction of some metal ions on Diaion-20 resin prior to flame
37 atomic absorption spectrometric analysis / F. Armagan, M. Soylak, L. Elci
[et at.] // J. of Trace and Microprobe Techn. – 2002. – V. 20, № 1. – P. 15–
27.
- Moawed E.A. Analytical application of polyurethane foam functionalized
38 with quinolin-8-ol for preconcentration and determination of trace metal ions
in wastewater / E. A. Moawed, M. A. A. Zaid, M. F. El-Shahat // Журн.
аналит. химии. – 2006. – Т. 61, № 5. – С. 499–505.
- Separation of some platinum metal 8 hydroxyquinolinates by normal
39 phase high-performance liquid chromatography / I. P. Alimarin, E. M.
Basova, A. Yu. Malykhin [et at.] // Talanta. – 1990. – V. 37, № 5. – P. 485–
489.

- Sturgeon R.E. Concentration of trace metals from sea-water
40 by complexation with 8-hydroxyquinoline and adsorption on C₁₈-bonded
silica gel / R. E. Sturgeon, S. S. Berman, S. N. Willie // *Talanta*. – 1982. – V.
29. – P. 167–171.
- Котляр С. С. Комплексы металлов с бензолазо-8-оксихинолином,
41 иммобилизованном на поверхности кремнезёма / С. С. Котляр, В. А.
Тертых, В. В. Янишпольский // *Коорд. химия*. – 1985. – Т. 11, № 8. – С.
1055–1070.
- Elmahadi H. A. M. Immobilized chloroxine as a preconcentration reagent for
42 atomic absorption spectrometry / H. A. M. Elmahadi, G. M. Greenway //
Microchem J. – 1996. – V. 53. – P. 188–194.
- Application of chitosan functionalized with 8-hydroxyquinoline:
43 Determination of lead by flow injection flame atomic absorption
spectrometry / A. O. Martins, E. L. da Silva, M. C. M. Laranjeira [et at.] //
Microchim. Acta. – 2005. – V. 150, № 1. – P. 27–33.
- Yamane T. Continuous-flow system for determination of cobalt in sea- and
44 river water. Online preconcentration-separation coupled with catalytic
determination / T. Yamane, K. Watanabe, H.A. Mottola // *Anal. Chim. Acta.*
– 1988. – V. 207, № 1-2. – P. 331–336.
- Determination of trace metals in sea-water by graphite - furnace atomic-
45 absorption sprctrometry with pre-concentration on silica-immobilized
quinolin-8-ol in a flow system / S. Nakashima, R. E. Sturgeon, S. N. Willie
[et at.] // *Frezenius Z. Anal. Chem.* – 1988. – V. 330, № 7. – P. 592–595.
- 46 Determination of trace metals in an open ocean water reference material by
inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Beauchemin, J. W.
McLaren, A. P. Mykytiuk [et at.] // *J. Anal. Atom. Spectrom.* – 1988. – V. 3,
№ 2. – P. 305–308.
- Determination of trace metals in a river water reference material by
inductively coupled plasma mass spectrometry / D. Beauchemin, J. W.

47 McLaren, A. P. Mykytiuk [et at.] // *Anal. Chem.* – 1987. – V. 59, № 5. – P. 778–783.

Yang X. Removal of humic acid and surfactant interferences in trace metal
48 determinations by differential pulse anodic-stripping voltammetry with use
of adsorption and chelate ion-exchanger columns in a flow-injection system /
X. Yang, L. Risinger, G. Johansson // *Anal. Chim. Acta.* – 1987. – V. 192,
№ 1. – P. 1–8.

Determination of trace metals in sea-water by inductively coupled plasma
49 mass spectrometry with pre-concentration on silica-immobilized 8-
hydroxyquinoline [quinolin-8-ol] / J. W. McLaren, A. P. Mykytiuk, S. N.
Willie [et at.] // *Anal. Chem.* – 1985. – V. 57, № 14. – P. 2907–2911.

Development of a sol-gel optical sensor for analysis of zinc in
50 pharmaceuticals / P. C. A. Jerónimo, A. N. Araújo, M. Conceição,
B. S. M. Montenegro // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2004. – V.
103. – P. 169–177.

Improved immobilization of 8-hydroxyquinolinen polyacrylonitrile
51 fiber and application of the material to the determination of trace metals in se
awater by inductively coupled plasma mass spectrometry / B. Wen, X. Shan
// *Anal. Bioanal. Chem.* – 2002. – V. 374, № 5. – P. 948–954.

Adsorption and complexing properties of silica with analytical reagents
52 covalently grafted via one-stage Mannich reaction / V. A. Tertykh, E. S.
Yanovska, O.Yu.Kichkiruk [et at.] // *Theoretical and
Experimental Studies of Interfacial Phenomena and Their Technological App
lications: X Polish-Ukrainian Symposium, 26-30 September 2006:
Proceedings, Part 2 – Lviv, 2006.* – P. 168.

Gladis J.M. Solid phase extractive preconcentration of uranium
53 on to 5,7-dichloroquinoline-8-ol modified naphthalene / J. M. Gladis, T. P.
Rao // *Anal. Lett.* – 2002. – V. 35, № 3. – P. 501–515.

Оптимізація процесу іммобілізації 8-оксихіноліну за одностадійною

- 54 реакцією Манніха / О. Ю. Кичкирук, Н. В. Кусяк, В. В. Янишпольський [та ін.] // Магістеріум. Хімічні науки. – 2006. – Т.24. – С. 72–75.
- Willie S. N. Immobilization of 8-hydroxyquinoline onto silicone tubing for
55 the determination of trace-elements in seawater using flow-injection ICP-MS / S. N. Willie, H. Tekgul, R. E. Sturgeon // Talanta. – 1998. – V. 47, № 2. – P. 439–445.
56. Halicz L. On line method for inductively coupled plasma mass spectrometric determination of rare earth elements in highly saline brines / L. Halicz, I. Gavrieli, E. Dorfman // J. Anal. Atom. Spectr. – 1996. – V. 11, № 9. – P. 811–814.
57. Speciation of aluminum in drink samples by 8-hydroxyquinoline loaded silylanization silica gel microcolumn separation with off-line ICP-MS detection / J. Chen, C. Z. Huang, B. Hu [et at.] // J. Agricult. Food Chem. – 2004. – V. 52, № 23. – P. 6843–6847.
58. Goswami A. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination / A. Goswami, A. K. Singh, B. Venkataramani // Talanta. – 2003. – V. 60, № 6. – P. 1141–1154.
59. Gurnani V. Cellulose functionalized with 8-hydroxyquinoline: new method of synthesis and applications as a solid phase extractant in the determination of metal ions by flame atomic absorption spectrometry / V. Gurnani, A. K. Singh, B. Venkataramani // Anal. Chim. Acta. – 2003. – V. 485, № 2. – P. 221–232.
- 61 I. Savchenko, E. Yanovska, L. Vretik, D. Sternik, O. Kychkyruk *In situ* immobilization on the silica gel surfaces and adsorption capacity of poly[8-methacroyloxyquinoline] on toxic metals ions// Books of abstracts XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic

Materials» (ICEPOM-12), June 1 - 5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine. – p. 332.

- 62 I. Savchenko, E. Yanovska, D. Sternik, O. Kychkyruk Adsorption properties of natural aluminosilicate Ukrainian minerals, *in situ* modified by poly[8-methacroyloxyquinoline] to Pb(II), Mn(II), Cu(II) and Fe(III) ions // Books of abstracts XII International Conference «Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials» (ICEPOM-12), June 1 - 5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine. – p. 273.