

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
імені В. Н. КАРАЗІНА**

**ТКАЧЕНКО ОЛЕГ СЕРГІЙОВИЧ**

УДК 544.723+544.726+541.183/.183.7+544.653

**РІВНОВАГИ СОРБЦІЇ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ  
НІТРОГЕНОВМІСНИХ СЛАБКО- ТА СИЛЬНООСНОВНИХ ОРГАНО-  
КРЕМНЕЗЕМНИХ АНІОНООБМІННИКІВ**

Спеціальність 02.00.04 – фізична хімія

**Автореферат**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

**Харків – 2016**

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Харківському національному університеті імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України

**Науковий керівник:**

кандидат хімічних наук, доцент

**ПАНТЕЛЕЙМОНОВ АНТОН ВІТАЛІЙОВИЧ,**

Харківський національний університет

імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України,

доцент кафедри хімічного матеріалознавства

**Офіційні опоненти:**

доктор хімічних наук, професор

**ТЬОРТИХ ВАЛЕНТИН АНАТОЛІЙОВИЧ,**

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка

Національної академії наук України, м. Київ

завідувач відділу хемосорбції

доктор хімічних наук, професор

**РЕШЕТНЯК ОЛЕКСАНДР ВОЛОДИМИРОВИЧ,**

Львівський національний університет імені Івана Франка,

Міністерства освіти і науки України, м. Львів

завідувач кафедри фізичної та колоїдної хімії

Захист відбудеться 26 травня 2016 р. о 16<sup>00</sup> годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 64.051.14 Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4, ауд. 7-79).

З дисертацією можна ознайомитись у Центральній науковій бібліотеці Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України (Україна, 61022, м. Харків, майдан Свободи, 4).

Автореферат розісланий 26 квітня 2016 р.

Учений секретар

спеціалізованої вченої ради

\_\_\_\_\_

О. В. Кириченко

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** В останні два десятиліття органо-кремнеземні гібридні матеріали (кремнеземи з ковалентно закріпленими на поверхні модифікаторами, ормосили, отримані за золь-гель технологією), знаходять все ширше використання як адсорбенти, основа для створення оптичних та електрохімічних сенсорів і каталізаторів. Перевагами органо-кремнеземних гібридних матеріалів є можливість закріплювати різноманітні органічні модифікатори, регулювати морфологічні характеристики матеріалів, механічна та термічна стійкість кремнеземної матриці та досить висока швидкість сорбції компонентів розчинів. Важливим класом органо-кремнеземних матеріалів є нітрогеновмісні сильно- та слабоосновні аніонообмінники. Прикладом сильноосновного аніонообмінника є кремнезем із прищепленим на поверхню 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом (матеріал  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ ); матеріали, що містять закріплені на кремнеземному носії аміногрупи, відносяться до слабоосновних аніонообмінників.

Барвники Активний блакитний (RB4) та Еозин Y (EY) широко використовують для фарбування тканин, паперу, гумових виробів, пластмас тощо, а тому знаходження оптимальних умов вилучення цих барвників із розчинів є завданням, важливим з практичної точки зору. Ці барвники у широкому інтервалі рН розчинів існують у вигляді аніонів, і можна припустити, що вилучення аніонних барвників можна здійснити з використанням аніонообмінних органо-кремнеземних матеріалів. Забезпечення екологічної безпеки при виробництві та застосуванні біопалива вимагає, зокрема, вилучення з біоетанолу сполук важких металів. Матеріал  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  є перспективним для вилучення з розчинів хлоридів важких металів, здатних утворювати аніонні хлоридні комплекси.

Встановлення закономірностей сорбції компонентів розчинів, раціональне використання аніонообмінних гібридних матеріалів вимагає розгорнутої інформації про фізико-хімічні властивості їх приповерхневого шару, хімізм, термодинамічні та кінетичні характеристики процесів на поверхні. При цьому слід взяти до уваги, що до цього часу рівноваги сорбції на поверхні іонообмінних органо-кремнеземних матеріалів описували, переважно, за допомогою емпіричних та занадто спрощених моделей, які не відповідали реальному хімізму процесів, що відбуваються; такі моделі не дають змогу виявляти та кількісно враховувати ефекти кооперативності, що впливають на сорбційні рівноваги.

Таким чином, актуальність теми дисертації визначається потребою у розгорнутій інформації про фізико-хімічні властивості приповерхневого шару сильно- та слабоосновних нітрогеновмісних аніонообмінників, хімізм та фізико-хімічні характеристики процесів на їх поверхні як основи для знаходження оптимальних умов використання цих матеріалів.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами:** роботу виконано на кафедрі хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна відповідно до НДР № 0111U010517 «Процеси сорбції та розділення на нановпорядкованих монокістальних, суцільних та поруватих матеріалах».

**Мета дослідження:** охарактеризувати фізико-хімічні властивості приповерхневого шару сильно- та слабоосновних нітрогеновмісних органо-кремнеземних аніонообмінних матеріалів, встановити хімізм та особливості процесів зв'язування солей металів та аніонів органічних барвників і на основі цих даних визначити оптимальні умови використання матеріалів як сорбентів та основи для створення електрохімічних сенсорів.

Для досягнення поставленої мети необхідно було розв'язати такі **задачі**:

- синтезувати гібридні органо-кремнеземні матеріали – ормосили з іммобілізованими аліфатичними амінами ( $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$ ); кремнезем із ковалентно закріпленим 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом ( $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ );

- визначити структурно-морфологічні характеристики та полярність приповерхневого шару отриманих матеріалів;
- вибрати моделі для опису адсорбційних рівноваг та опрацювати підхід, що забезпечує детальне врахування стану сорбатів у розчині та на поверхні, вплив ефектів кооперативності на адсорбцію та надійне оцінювання констант сорбційних рівноваг й ефективної сорбційної ємності матеріалів;
- за даними зондування поверхні ормосилів із закріпленими амінами іонами  $\text{H}^+$  і  $\text{Cu}^{2+}$  побудувати моделі протолітичних рівноваг та рівноваг комплексоутворення на поверхні, провести верифікацію моделей із залученням незалежних експериментальних даних та визначити оптимальні умови використання робочого електрода на основі матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$  із сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  для електрохімічного визначення нітрит-іонів;
- виготовити робочий електрод для вольтамперометричного та хроноамперометричного визначення нітрит-іонів, розробити та випробувати процедури визначення нітрит-іонів у воді;
- експериментально вивчити сорбцію хлоридів важких металів,  $\text{MCl}_2$ , матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  із водних та спиртових розчинів, побудувати з урахуванням реального стану хлоридів металів у розчинах адекватні моделі сорбційних рівноваг, із залученням незалежних даних провести верифікацію моделей та знайти умови, що забезпечують високі ступені вилучення хлоридів металів із розчинів;
- вивчити сорбцію аніонних барвників RB4 та EY орвано-кремнеземними гібридними матеріалами, побудувати і верифікувати моделі сорбційних рівноваг, встановити оптимальні умови вилучення барвників.

**Об'єкт дослідження:** реакції в приповерхневому шарі орвано-кремнеземних матеріалів – ормосилів із іммобілізованими аліфатичними амінами та кремнезему з прищепленим на поверхню 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом.

**Предмет дослідження:** фізико-хімічні характеристики процесів у приповерхневому шарі нітрогеновмісних орвано-кремнеземних сильно- та слабкоосновних аніонообмінників.

**Методи дослідження:** кількісний фізико-хімічний аналіз, елементний аналіз, ізотермічна адсорбція-десорбція азоту, електронна спектроскопія дифузного відбиття (ЕСДВ), Раманівська твердотільна спектроскопія, твердотільна спектроскопія ядерного магнітного резонансу на ядрах  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$ , потенціометрія, спектрофотометрія, вольтамперометрія, математичні методи параметричної ідентифікації моделей рівноважних систем.

**Наукова новизна одержаних результатів.** Запропоновано процедуру, що забезпечує надійне одночасне визначення ефективної сорбційної ємності орвано-кремнеземних гібридних матеріалів та констант сорбційних рівноваг.

Моделювання рівноваг адсорбції хлоридів важких металів матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  вперше здійснено з детальним урахуванням рівноваг комплексоутворення у розчинах. Із застосуванням моделі бідентатного зв'язування показано й підтверджено даними електронної та Раманівської спектроскопії, що адсорбція хлоридів металів відбувається внаслідок перетворення протиіонів  $\text{Cl}^-$  на металовмісні аніонні хлорокомплекси  $\text{MCl}_3^-$  та  $\text{MCl}_4^{2-}$ , які утримуються біля поверхні як протиіони. Показано, що позитивні ефекти кооперативності при сорбції хлоридів обумовлені зменшенням ступенів утворення продуктів дисоціації солей з підвищенням концентрації сорбатів у розчинах.

За результатами порівняння моделей адсорбції  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{CoCl}_2$  з етанольних розчинів орґано-кремнеземними матеріалами із низкою закріплених нітрогеновмісних катіонів встановлено, що вирішальним чинником зв'язування іонів металів є утворення металохлоридних аніонних комплексів, а природа іммобілізованого орґанічного катіону чи властивості носія мають другорядне значення.

Результати зондування поверхні матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  іонами  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  адекватно описано моделлю тридентатного зв'язування; встановлено, що адсорбція відбувається під впливом сильних негативних ефектів кооперативності. Із використанням побудованих моделей визначено залежність від рН ступенів утворення в сорбційних системах різних хімічних форм і показано, що при  $\text{pH} > 5.5$  поверхневі амінокомплекси  $\text{Cu}(\text{II})$  стають домінуючими  $\text{Cu}(\text{II})$ -вмісними хімічними формами, а при  $\text{pH} > 6.5$  ступінь утворення цих комплексів перевищує 95 %.

Доведено, що адсорбція аніонних барвників нітрогеновмісними слабо- та сильноосновними орґано-кремнеземними матеріалами відбувається за рахунок обміну протиіонів  $\text{Cl}^-$  на аніони барвників. Адсорбційні рівноваги адекватно описано моделлю полідентатного зв'язування, яка дозволила виявити вплив на адсорбцію ефектів позитивної кооперативності. Виявлено, що зв'язування двозарядних аніонів барвників RB4 та EY супроводжується переходом до приповерхневого шару катіонів металів, що присутні у розчині. Зв'язування двозарядних аніонів барвників парою закріплених катіонних центрів не відбувається з тієї причини, що середня відстань між прищепленими катіонами є більшою за розміри молекул барвників. Зв'язування аніонів барвників матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  є екзотермічним процесом і відбувається з певним зменшенням ентропії, тоді як адсорбція на  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  є ендотермічною і приводить до збільшення ентропії.

Виявлено, що адсорбцію барвників RB4 та EY матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  описує кінетичне рівняння псевдопершого порядку.

За результатами моделювання сорбційних рівноваг визначено та експериментально підтверджено, що за оптимальних умов ступені вилучення сорбатів досягають 75–95 %.

На основі ормосилу, що містить комплекси закріплених амінів із  $\text{Cu}(\text{II})$ , виготовлено електрод для електрохімічного визначення нітрит-іонів. Встановлено, що нітрит-іони окиснюються на поверхні електрода до нітрат-іонів за електрокаталітичним механізмом. Із використанням даних про протолітичні рівноваги та рівноваги комплексоутворення за участю іммобілізованих аміногруп встановлено, що рН розчину 5–7 є оптимальними для роботи електрода.

**Практичне значення одержаних результатів.** Встановлення хімізму вилучення сорбатів дослідженими матеріалами та визначення фізико-хімічних характеристик сорбційних процесів є надійним підґрунтям для прогнозування оптимальних умов застосування досліджених матеріалів як сорбентів і основи для виготовлення електрохімічних сенсорів.

Запропоновано спосіб отримання гібридного орґано-кремнеземного аніонообмінника для очищення стічних вод від орґанічних барвників.

Розроблено процедуру вольтамперометричного визначення нітрит-іонів у водних розчинах на рівні ГДК із використанням робочого електрода на основі аміновмісного ормосилу з адсорбованими іонами  $\text{Cu}(\text{II})$ . Процедура характеризується високою селективністю, експресністю, чутливістю та мінімальною пробопідготовкою.

Результати дослідження використано в освітньому процесі кафедри хімічного матеріалознавства Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна при оновленні змісту лекцій та лабораторного практикуму дисципліни «Кількісний фізико-

хімічний аналіз комплексоутворення, сорбції та іонного обміну» та при виконанні кваліфікаційних робіт магістрів, співкерівником яких був здобувач.

**Особистий внесок здобувача.** Мета та задачі дисертаційної роботи сформульовані за участю дисертанта. Пошук та аналіз літературних даних, основна частина експериментальних досліджень, обробка та систематизація експериментальних даних виконані безпосередньо автором. Постановку задачі й етапів дослідження, обговорення, тлумачення й узагальнення результатів при підготовці публікацій та доповідей, формулювання висновків проводили спільно з науковим керівником.

Автор глибоко вдячний проф. Ю. В. Холіну (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за повсякчасну увагу до роботи та цінні поради на всіх етапах дослідження; проф. Й. Гушикему (Університет штату Сан-Пауло в м. Кампінас, Бразилія) за можливість стажування та проведення дослідів у лабораторії хімії поверхні Інституту хімії Університету штату Сан-Пауло в м. Кампінас; проф. Е. Бенвенутті (Федеральний університет штату Ріо Гранде до Сул, м. Порто-Алегрі, Бразилія) за вимірювання морфологічних властивостей матеріалів; доц. І. В. Христенко (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за консультування та участь в обговоренні результатів зондування поверхні матеріалів сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта; проф. О. І. Коробову (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за допомогу в інтерпретації результатів кінетичних досліджень; проф. М. О. Мчедлову-Петросяну (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за поради стосовно моделювання рівноваг за участю ЕУ; доц. Р. В. Сухову (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за вимірювання методом проникної електронної мікроскопії; м.н.с. А. Ю. Барабану (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за допомогу в проведенні синтезу матеріалів та в зондуванні їхньої поверхні малими іонами; м.н.с. А. Б. Захарову (ХНУ імені В. Н. Каразіна) за визначення молекулярних розмірів барвника ЕУ; А. А. Міхралієвій та І. І. Падалко, кваліфікаційними роботами яких керував здобувач, за допомогу у виконанні експериментів із сорбції барвників на поверхні матеріалів; студенту М. О. Оніжуку за допомогу у виконанні моделювання адсорбційних рівноваг хлоридів металів.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати дисертації були представлені на наукових зібраннях всеукраїнського та міжнародного рівнів: XVIII Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках міжнародного року хімії ООН (Харків, Україна, 2011), річній сесії Наукової ради з проблеми «Аналітична хімія» НАН України (Гурзуф, Україна, 2012), П'ятій Всеукраїнській науковій конференції студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання» (Харків, Україна, 2013), XIV науковій конференції «Львівські хімічні читання» (Львів, Україна, 2013), IX Всеукраїнській конференції з аналітичної хімії (Донецьк, Україна, 2013), Київській конференції з аналітичної хімії: Сучасні тенденції, присвяченій 100-річчю від дня народження академіка А. Т. Пилипенка (Київ, Україна, 2014), XIX Українській конференції з неорганічної хімії за участю закордонних учених (Одеса, Україна, 2014), Всеукраїнській конференції з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінарі «Наноструктуровані біосумісні / біоактивні матеріали» (Київ, Україна, 2015), XIV Brazilian Materials Research Society Meeting (Rio de Janeiro, Brazil, 2015).

**Публікації.** За результатами дисертаційної роботи опубліковано 16 наукових праць (7 статей і 9 тез доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях) та отримано патент України на корисну модель.

**Структура та обсяг дисертації:** Дисертація складається із вступу, 7 розділів, загальних висновків, списку використаних джерел, що нараховує 205 найменувань публікацій вітчизняних та зарубіжних авторів, списку авторських публікацій та 3 додатків,

робота містить 80 рисунків та 26 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 218 сторінок.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** охарактеризовано сучасний стан проблеми, обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та завдання дослідження, зазначено наукову новизну та практичне значення одержаних результатів.

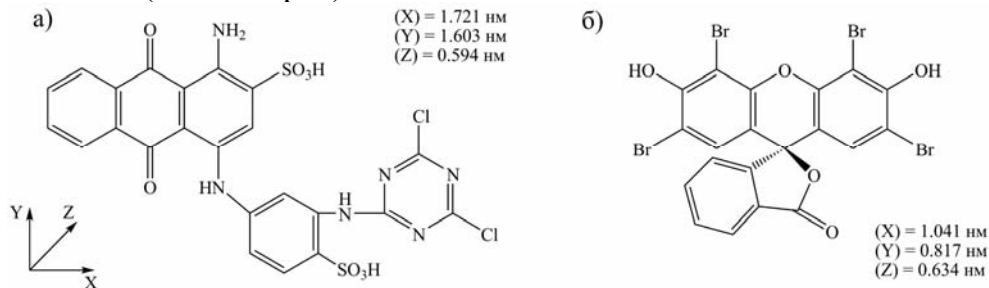
У **першому** розділі узагальнено літературні дані, наведено загальну характеристику органо-кремнеземних матеріалів, обговорено методи їх синтезу та способи характеристики їх властивостей, а також зазначено основні напрями використання. Особливу увагу приділено аналізу публікацій, що містять опис процесів сорбції різних іонів і молекул на поверхні сильно- та слабоосновних нітрогеновмісних органо-кремнеземних аніонообмінників.

У **другому** розділі представлено методи дослідження, реагенти, методики експериментів.

Аміновмісні ормосили  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  були отримані методом золь-гель синтезу із використанням тетраетоксисилану і амінопропілтриетоксисилану без додавання ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ ) та з доданням ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ ) темплату – цетилтриметиламоній бромиду. Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  синтезували методом ковалентного закріплення 3-*n*-пропілтриметоксисилан-1-метилімідазолій хлориду на поверхні силікагелю.

Морфологію синтезованих матеріалів визначали методом проникної електронної мікроскопії, а склад та будову їх структурних одиниць – методом твердотільної ЯМР-спектроскопії. За допомогою елементного аналізу визначено питому концентрацію іммобілізованих груп органічного модифікатору.

Полярність приповерхневого шару оцінювали за результатами зондування поверхні матеріалів сольватохромними індикаторами Райхардта: 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-*N*-піридиній-1)фенолятом (індикатор I) і 2,6-дихлоро-4-(2,4,6-трифеніл-*N*-піридиній)фенолятом (індикатор II).



**Рис. 1.** Структури та розміри молекул<sup>1</sup> RB4 (а) і EY (б)

Протолітичні та комплексоутворюючі властивості іммобілізованих аміногруп визначали за результатами зондування поверхні ормосилів іонами H<sup>+</sup> (при 293К та 298К) та Cu<sup>2+</sup> (при 293К).

Адсорбцію хлоридів важких металів (ZnCl<sub>2</sub>, CdCl<sub>2</sub>, HgCl<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> і CoCl<sub>2</sub> з етанольних і метанольних розчинів, а HgCl<sub>2</sub> і CuCl<sub>2</sub> – також із водних розчинів) матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  вивчали при 298К.

Для підтвердження складу утворених поверхневих комплексів за участю іонів металів використовували методи ЕСДВ та Раманівську твердотільну спектроскопію.

<sup>1</sup> Для EY розраховані напівемпіричним методом AM1; для RB4 взяті з роботи Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4 / W.J. Epolito, Y.H. Lee, L.A. Bottomley [et. al] // Dyes and Pigments. – 2005. – V. 67, No 1. – P. 35–46.

Адсорбцію аніонних барвників RB4 і EY (рис. 1) на поверхні матеріалів вивчали в інтервалі температур 293-313 К із стандартних буферних розчинів.

Для електрохімічного визначення нітрит-іонів використовували вольтамперометричні методи – циклічну вольтамперометрію (ЦВ) і диференціально-імпульсну вольтамперометрію (ДІВ) – та амперметричний метод – хроноамперометрію (ХрА). Електрохімічні вимірювання проводили при кімнатній температурі в 1 М розчині KCl з використанням трьохелектродної схеми: електроду порівняння (насичений каломельний електрод), допоміжного електроду (платиновий дріт) та робочого електроду. Робочі електроди виготовляли змішуванням та пресуванням в таблетки рівних за масою порцій порошкоподібного графіту та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  (позначимо електрод SAM/C), а також графіту та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  з адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ , питома концентрація яких становила  $1.68 \text{ ммоль г}^{-1}$  (SAM/Cu/C). Отримані диск-таблетки закріплювали на кінці скляної трубки. Електричний контакт здійснювали за допомогою мідного дроту, який розміщували всередині скляної трубки і з'єднували з таблеткою через графітовий порошок.

У **третьому** розділі на прикладах адсорбції іонів  $\text{H}^+$  на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  та  $\text{CoCl}_2$  на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  обговорено моделі, що застосовуються для опису адсорбційних рівноваг на поверхні орґано-кремнеземних матеріалів. Проведено порівняння результатів застосування цих моделей та наведено процедуру одночасного надійного оцінювання констант сорбційних рівноваг й ефективної сорбційної ємності матеріалів.

Відомо, що ефекти кооперативності<sup>2</sup> або енергетичної неоднорідності поверхні можуть суттєво впливати на адсорбцію орґанічних і неорґанічних сорбатів на поверхні орґано-кремнеземних матеріалів. Поширеним способом виявлення цих ефектів є аналіз результатів апроксимації ізотерм адсорбції лінеаризованим рівнянням ізотерми Ленгмюра:

$$\frac{1}{D} \equiv \frac{[S]}{g} = \frac{1}{t_Q \times K_L} + \frac{1}{t_Q} \times [S], \quad (1)$$

де  $D$  – коефіцієнт розподілу сорбату  $S$ , л  $\text{г}^{-1}$ ,  $[S]$  – рівноважна концентрація  $S$  в розчині моль  $\text{л}^{-1}$ ,  $g$  – адсорбція сорбату  $S$ , моль  $\text{г}^{-1}$ ,  $t_Q$  – ефективна сорбційна ємність, моль  $\text{г}^{-1}$ ,  $K_L$  – константа сорбційної рівноваги, л моль<sup>-1</sup>.

На рис. 2 наведено результати опису ізотерми адсорбції  $\text{CoCl}_2$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  з використанням рівняння (1). Залежність  $(1/D)$  від  $[\text{CoCl}_2]$  є увігнутою вниз, що тлумачать як ознаку впливу на адсорбцію позитивних ефектів кооперативності; модель ідеальної адсорбції Ленгмюра виявилася непридатною для опису адсорбційних рівноваг.

Залежності  $(1/D)$  від  $[\text{H}^+]$  для сорбції іонів  $\text{H}^+$  на матеріалах  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  є лінійними (рис. 3), проте і в цьому випадку модель Ленгмюра застосовувати не можна. Дійсно, при видаленні з масиву даних, що обробляються, експериментальних точок з найвищими дослідженими концентраціями  $[\text{H}^+]$  рівняння (1) продовжує відтворювати експериментальні залежності  $(1/D)$  від  $[\text{H}^+]$ , але параметри рівняння (1) значно змінюються:  $t_Q$  зменшується майже в чотири рази, а  $K_L$  – у сто разів. У подальших дослідженнях адсорбційних рівноваг рівняння (1) використовували лише для візуалізації експериментальних даних та попереднього аналізу ізотерм адсорбції.

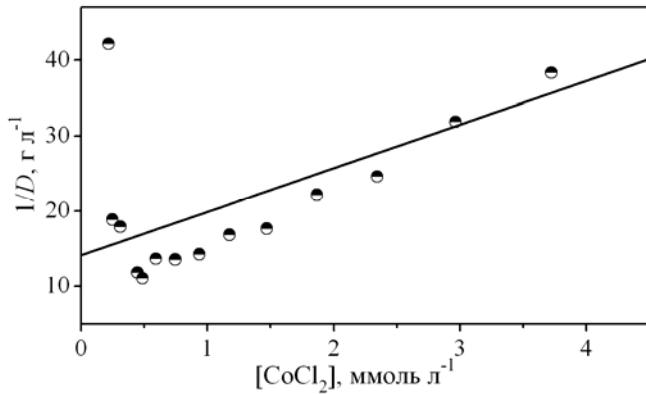
Найбільш змістовну інформацію про особливості взаємодії поверхневих груп із молекулами/іонами сорбату дає модель полідентатного зв'язування (МПЗ)<sup>3</sup>. МПЗ розглядає

<sup>2</sup> За наявності ефектів кооперативності спорідненість зондів до центрів зв'язування збільшується (при позитивній кооперативності) або зменшується (при негативній кооперативності) по мірі заповнення сорбційних центрів.

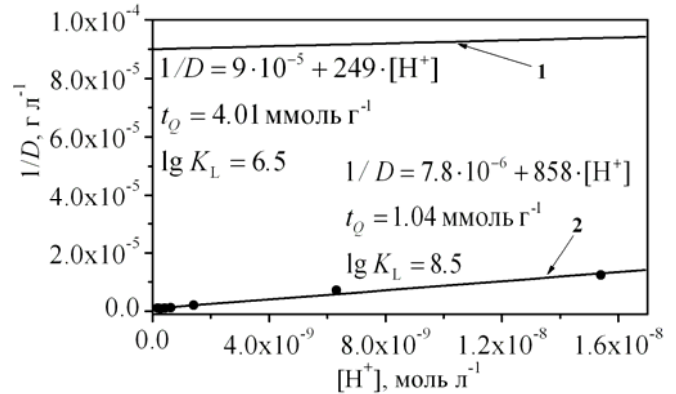
<sup>3</sup> Kholin Y. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Y Kholin., V. Zaitsev // Pure and Applied Chemistry. – 2008. – V. 80, No 7. – P. 1561 – 1592.



поверхню адсорбенту як ансамбль незалежних сорбційних центрів  $\overline{Q}_q$ , кожен з яких містить  $q$  закріплених груп  $\overline{Q}$ . Взаємодію молекул/іонів зонду з сорбційними центрами розглядаються як ступінчасте приєднання частинок зонду до центрів зв'язування  $\overline{Q}_q$  і описуються  $q$  значеннями констант рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ . Приклад моделі тридентатного зв'язування наведено на рис. 4. Підгінними параметрами МПЗ виступають дентатність сорбційного центру  $q$ , питома концентрація цих центрів  $T = t_Q/q$  (де  $t_Q$  – питома концентрація груп  $\overline{Q}$ ) та константи рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$ .



**Рис. 2.** Опис ізотерм адсорбції  $\text{CoCl}_2$  з етанолу на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  лінеаризованим рівнянням Ленгмюра. Умови:  $T=298\text{K}$ ;  $m_c/V_p=1 \text{ г л}^{-1}$ . Тут і на рис. 3, експеримент – символи, лінія – модель



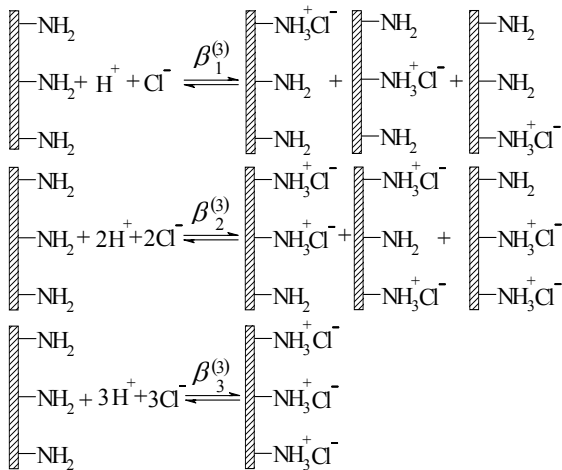
**Рис. 3.** Опис ізотерм адсорбції іонів  $\text{H}^+$  (діапазон  $[\text{H}^+]$ : (1)  $1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-3}$  та (2)  $1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-8}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{NH}_2$  лінеаризованим рівнянням Ленгмюра. Умови:  $T=293\text{K}$ ;  $m_c/V_p=5 \text{ г л}^{-1}$

Побудову МПЗ починають з малого значення  $q$  (наприклад,  $q = 1$ ). Відповідні оцінки  $\beta_i^{(q)}$  розраховують оптимізацією функціоналу  $\chi_{\text{експ}}^2 = \sum_{k=1}^N w_k \cdot (A_k^{\text{роз}} - A_k^{\text{експ}})^2$  (де  $N$  – кількість експериментальних точок  $k$ ;  $A$  – вимірювана величина ( $[S]$  або  $g$ ); статистичні ваги  $w_k = 1/(A_k^2 \cdot \sigma_r^2)$ ,  $\sigma_r$  – відносне стандартне відхилення величини  $A$ ) та оцінюють адекватність моделі. Якщо виконується нерівність  $\chi_{\text{експ}}^2 < \chi_f^2(5\%)$  (де  $f=N-q$  – число ступенів свободи), то модель визнають адекватною, у протилежному випадку величину  $q$  збільшують і знов обчислюють  $\beta_i^{(q)}$ . Процес продовжують до побудови адекватної моделі. За допомогою МПЗ легко виявити та ідентифікувати вплив ефектів кооперативності. Якщо ефекти кооперативності негативні, то виконується нерівність  $K_q^{(q)} \dots K_{i+1}^{(q)} < K_i^{(q)} < K_{i-1}^{(q)} \dots K_1^{(q)}$ , де  $K_i^{(q)} = \beta_{i+1}^{(q)} / \beta_i^{(q)}$  – ступінчасті константи рівноваги, а при впливі позитивних ефектів кооперативності – вказана нерівність порушується.

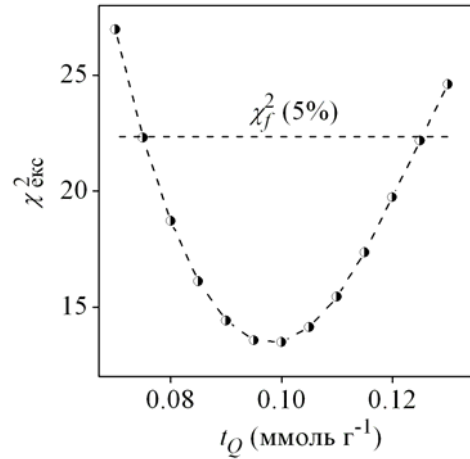
Важливим параметром МПЗ є питома концентрація сорбційних центрів  $t_Q$ . На прикладі моделювання сорбційних рівноваг  $\text{CoCl}_2$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  (рис. 5), показано, що декілька величин  $t_Q$  можуть забезпечувати адекватне відтворення експериментальних даних. Раніше<sup>4</sup> для одночасного визначення  $t_Q$  та  $\beta_i^{(q)}$  був розроблений алгоритм, оснований на поєднанні методу  $M$ -оцінювання за П. Хьюбером та теорії нечітких множин. Не зважаючи на точність алгоритму, він є складним і потребує застосування

<sup>4</sup>Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: Binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M. S. Lucho, A. Panteleimonov, Y. Kholin [et. all] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 310. – P. 47–56.

грозмізкого математичного апарату. Нами було розроблено більш просту процедуру визначення  $t_Q$  та  $\beta_i^{(q)}$ , яка забезпечує аналогічні результати.



**Рис. 4.** Модель тридентатного зв'язування для опису адсорбції іонів  $\text{H}^+$  матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$



**Рис. 5.** Залежність  $\chi_{\text{експ}}^2$  від  $t_Q$  при апроксимації моделлю бідентатного зв'язування ізотерми адсорбції  $\text{CoCl}_2$  з етанольних розчинів матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ .  $m_c/V_p = 1 \text{ г л}^{-1}$

На першому етапі знаходять припустимий інтервал варіювання  $t_Q$  (всі  $t_Q$  із цього інтервалу дозволяють будувати адекватні моделі). Для цього спочатку проводять моделювання для декількох значень  $t_Q$ , рівномірно розподілених в інтервалі  $0 < t_Q < T_Q$  ( $T_Q$  – максимально можлива ємність, визначена, наприклад, за даними елементного аналізу). Для кожного значення  $t_Q$ , що перевіряється, розраховують  $\lg \beta_i^{(q)}$  та визначають критеріальний функціонал  $\chi_{\text{експ}}^2$ . На другому етапі приймають як допустимі всі моделі, адекватні експерименту, та на підставі отриманих значень  $t_Q$  і  $\chi_{\text{експ}}^2$  розраховують середньозважену величину  $\bar{t}_Q$  за формулою  $\bar{t}_Q = \sum_{j=1}^J t_{Q_j} \times ((\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1} / \sum_{j=1}^J (\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1})$ , де  $J$  – кількість значень  $t_Q$ , для яких знайдено адекватні моделі. Зі статистичної точки зору адекватні моделі є нерозрізненими. Однак моделі, які забезпечують менші значення  $\chi_{\text{експ}}^2$ , видаються більш прийнятними, і присвоєння їм статистичних ваг  $(\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1} / \sum_{j=1}^J (\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1}$  збільшує їхній внесок у кінцеву оцінку сорбційної ємності  $\bar{t}_Q$ .

На основі отриманих результатів запропоновано підхід, що забезпечує детальне врахування стану сорбатів у розчині та на поверхні, вплив ефектів кооперативності на адсорбцію та надійне оцінювання констант сорбційних рівноваг й ефективної сорбційної ємності матеріалів. При моделюванні рівноваг слід виконати такі кроки:

1) здійснити первинний аналіз ізотерм адсорбції за допомогою рівняння (1) та отримати попередні оцінки ефективної сорбційної ємності та констант рівноваги разом з інформацією про можливий неідеальний характер адсорбції;

2) в межах моделі монодентатного зв'язування ( $q=1$ ) перевірити придатність моделі ідеальної адсорбції; прийняти гіпотезу про ідеальність адсорбції, якщо одне чи декілька значень  $t_Q$  забезпечують адекватність результатів моделювання експериментальним даним; у протилежному випадку збільшити  $q$  та повторити розрахунки;

3) для набору ідентифікованих адекватних моделей розрахувати середньозважену величину  $\bar{t}_Q$  та відповідні константи рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ ;

4) зробити висновок про вплив ефектів кооперативності.

В четвертому розділі обговорено морфологічні та структурні властивості синтезованих орґано-кремнеземних матеріалів, охарактеризовано полярність приповерхневого шару.

Синтезовані орґано-кремнеземні матеріали є мезопоруватими матеріалами з відносно високою питомою площею поверхні (табл. 1). За допомогою електронної мікроскопії встановлено, що матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  є неупорядкованим і складається з агрегатів глобулярних частинок діаметром 20-30 нм, а матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  утворений частинками розміром 400-500 нм.

Таблиця 1

### Характеристики орґано-кремнеземних матеріалів

Характеристика	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$
Питома площа поверхні, $S_{\text{БЕТ}}$ , $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$	110 (2) <sup>#</sup>	147 (2)	220 (5)
Діаметр пор*, нм	25 (4)	3.6 (0.1)	12.4 (0.6)
Об'єм пор, $\text{см}^3 \text{г}^{-1}$	0.90 (0.01)	0.21 (0.01)	0.88 (0.01)
Питома концентрація функціональних груп, ммоль $\text{г}^{-1}$	3.28 (0.05)	3.01 (0.05)	1.00 (0.02)

\*моди розподілу об'єму адсорбованого азоту за діаметрами пор розрахованого з ізотерми десорбції азоту методом БДГ.

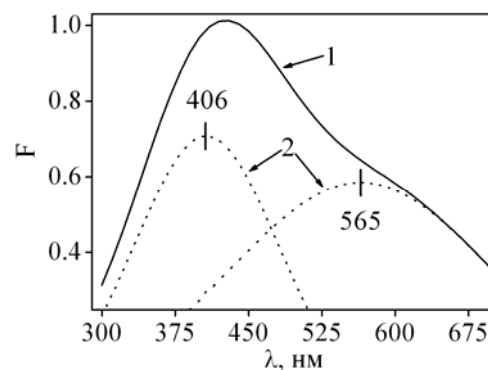
<sup>#</sup>тут і далі в дужках вказано невизначеності

Аналіз ізотерм сорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні матеріалів встановив, що: 1) аміновмісні ормосили містять щілиноподібні пори, причому для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  розміри мезопор коливаються в широкому інтервалі ( $25 \pm 4$ ), тоді як для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  пори за розмірами майже однакові ( $3.6 \pm 0.1$ ); 2)  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  складається з агломератів майже однакових за розмірами сферичних частинок.

Висока поверхнева концентрація силанольних груп підтверджується ЯМР-спектрами  $^{29}\text{Si}$  та результатами зондування поверхні орґано-кремнеземних матеріалів сольватохромними індикаторами Райхардта.

В спектрі індикатору I на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  спостерігається широка смуга поглинання (рис. 6), що вказує на неоднорідність мікрооточення зонда в приповерхневому шарі, а отже, і на присутність ділянок з різною полярністю. Розділення спектру поглинання на Гаусові складові показує наявність двох ділянок із різною полярністю, що може бути результатом острівцевої морфології розміщення аміногруп на поверхні. При зондуванні індикатором I матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  не зафіксовано забарвлення поверхні при будь-яких досяжних концентраціях індикатору. Отриманий результат, а також наявність лише однієї смуги поглинання в спектрі індикатору II на поверхні цих матеріалів вказують на 1) близький до рівномірного розподіл аміногруп серед силанольних груп на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ ; 2) відсутність на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  ділянок, що сильно відрізняються за кислотністю та полярністю.

У п'ятому розділі в рамках МПЗ охарактеризовано протолітичні та комплексоутворюючі властивості аміногруп, іммобілізованих на поверхні ормосилів,



**Рис. 6.** Спектр поглинання індикатору I на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  (1) та Гаусові криві (2). Концентрація індикатору I  $0.0064 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$

визначено умови використання електроду на основі аміновмісного ормосилу з сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  та наведено метрологічні характеристики процедур визначення нітрит-іонів.

Адекватного відтворення протолітичних рівноваг на поверхні ормосилів досягнуто в моделі тридентатного зв'язування,  $q=3$  (рис. 4). Адсорбція іонів  $\text{H}^+$  відбувається під впливом сильних негативних ефектів кооперативності (ступінчасті константи протолітичних рівноваг  $K_1^{(3)} > K_2^{(3)} > K_3^{(3)}$ ). Термодинамічні константи протолітичних рівноваг  $\{K_i^{(3)}\}^T$  (табл. 2) розраховували з експериментальних залежностей змішаних констант протонізації від іонної сили розчинів із використанням підходу, який ґрунтується на методі Пітцера для розрахунку коефіцієнтів активності електролітів у водних розчинах. Для цього було досліджено протонізацію закріплених аміногруп при різних концентраціях сильного електроліту в розчинах (від 0.25 до 1 моль  $\text{кг}^{-1}$  KCl).

Таблиця 2

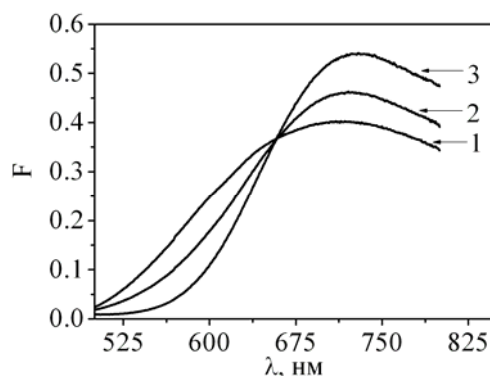
**Результати розрахунку параметрів моделі тридентатного зв'язування для опису рівноваг протонізації закріплених аміногруп при 298К**

Матеріал	Параметр			
	$t_Q$ , ммоль $\text{г}^{-1}$	$\lg\{K_1^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_2^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_3^{(3)}\}^T$
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$	2.34	8.69 (0.04)	6.198 (0.003)	4.02 (0.08)
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$	1.96	8.36 (0.18)	7.17 (0.07)	4.33 (0.03)

На підставі отриманих значень  $\{K_i^{(3)}\}^T$  встановлено, що досліджувані аміновмісні ормосили є перспективними сорбентами для вилучення аніонних барвників з розчинів, оскільки навіть у нейтральному середовищі частка протонованих аміногруп становить не нижче 40%.

Результати зондування поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$  іонами  $\text{H}^+$  використано для моделювання рівноваг адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні цього ормосилу. Модель тридентатного зв'язування дозволила описати конкурентну сорбцію іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ .

Адекватне відтворення експериментальних даних було досягнуто в моделі, яка враховувала утворення лише одного виду  $\text{Cu(II)}$ -вмісних поверхневих комплексів –  $(\sim \text{NH}_2)_3\text{Cu}^{2+}$  з  $\lg\beta_1^{(3)} = 5.5 \pm 0.1$ , тоді як  $\beta_2^{(3)}$  і  $\beta_3^{(3)}$  були дуже малими (включення до складу моделі комплексів  $(\sim \text{NH}_2)_3(\text{Cu}^{2+})_2$  і  $(\sim \text{NH}_2)_3(\text{Cu}^{2+})_3$  не впливало на якість апроксимації експериментальних даних). Висновок про утворення закріплених комплексів  $\text{Cu(II)}$  лише одного типу підтверджується результатами ЕСДВ: значення функції Гуревича–Кубелки–Мунка лінійно залежить від концентрації адсорбованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (коефіцієнт кореляції 0.995), а в спектрах поглинання (рис. 7) спостерігається лише одна смуга з максимумом при 720–735 нм. Положення максимуму поглинання вказує на такий склад координаційної сфери  $[\text{Cu}(\sim \text{NH}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (для порівняння, положення максимумів поглинання<sup>5</sup> акваамінокомплексів  $\text{Cu}^{2+}$ :  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  – 715-740 нм,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  – 660-690 нм,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  – 630-645 нм).

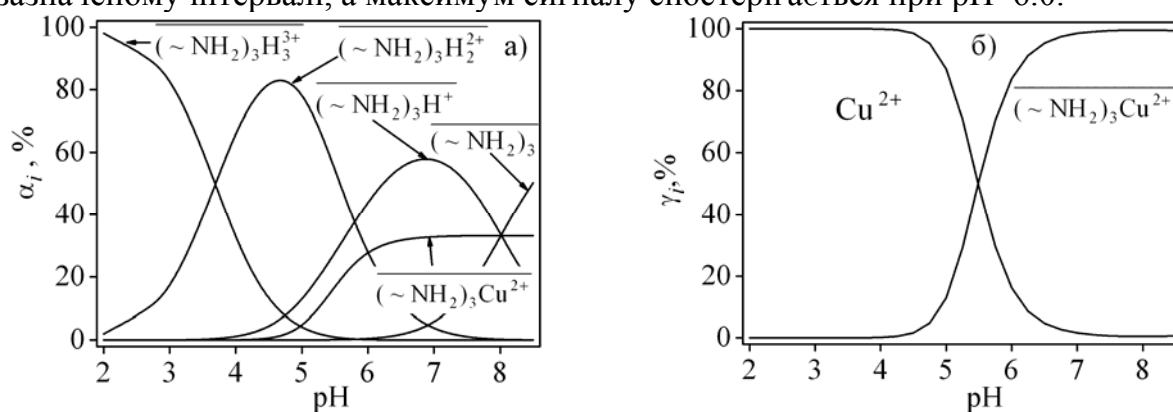


**Рис. 7.** Спектри поглинання  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$  із адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ :  $g$  – 0.75 (1); 1.24 (2); 1.68 (3) ммоль  $\cdot$   $\text{г}^{-1}$

<sup>5</sup> Волченкова И. И. Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в аквааминокомплексах / И. И. Волченкова // Теоретическая и экспериментальная химия. — 1973. — Т. 9, №5. — С. 629–634.

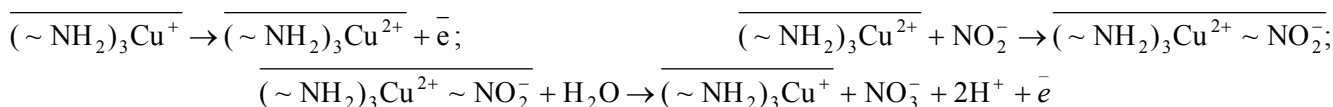
Відповідно до результатів моделювання та ЕСДВ, адсорбція іонів  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається під впливом сильних негативних ефектів кооперативності.

На основі побудованих моделей розраховано залежність складу адсорбційної системи від рН (рис. 8). Відповідно до результатів розрахунку, комплекси  $\text{Cu}(\text{II})$  з іммобілізованими аміногрупами починають утворюватися на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$  при  $\text{pH} > 4.5$ , а вже при  $\text{pH} > 6.5$  майже всі іони  $\text{Cu}^{2+}$  в адсорбційній системі зв'язані у поверхневі комплекси. Враховуючи це, а також те, що в лужному середовищі утворюється осад  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  та частково розчиняється кремнеземна матриця, оптимальними умовами для роботи електроду SAM/Cu/C є діапазон рН 5.5-6.5. Цей висновок було перевірено експериментально при його використанні для визначення нітрит-іонів у розчинах з рН 5.0-7.0. Положення максимуму піку окиснення ( $E_{\text{по}} \approx 0.70\text{В}$ ) та інтенсивність сигналу ( $I_{\text{по}} \approx 20\text{мкА}$ ) на диференціально-імпульсних вольтамперограмах для розчинів із концентрацією нітрит-іонів  $0.4\text{ ммоль л}^{-1}$  залишаються майже незмінними при варіюванні рН в зазначеному інтервалі, а максимум сигналу спостерігається при  $\text{pH} \sim 6.0$ .



**Рис. 8.** Ступені утворення хімічних форм в системі «водні розчини солі  $\text{Cu}(\text{II}) - \text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$ » (а) та ступені утворення хімічних форм, що містять  $\text{Cu}(\text{II})$  (б). Умови:  $m_c/V = 5\text{ г л}^{-1}$ , загальна кількість аміногруп  $n(\sim\text{NH}_2) = 2.34 \times 10^{-4}$  моль, загальна кількість речовини  $\text{Cu}^{2+}$   $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\sim\text{NH}_2)/3 = 7.80 \times 10^{-5}$  моль

Встановлено, що комплекси іммобілізованих амінів з адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  проявляють каталітичну дію на процес окиснення нітрит-іонів, а для опису механізму окиснення іонів запропоновано таку схему:



Таблиця 3

**Метрологічні характеристики процедур визначення нітрит-іонів у воді з використанням електроду SAM/Cu/C ( $n=3$ ,  $P=0.95$ ). Умови:  $\text{pH}=5.8$ ,  $I=1\text{ моль л}^{-1}$**

Метод	Інтервал визначення, $\text{мкмоль л}^{-1}$	*МВв ( $3\sigma$ ), $\text{мкмоль л}^{-1}$	**МВз ( $10\sigma$ ), $\text{мкмоль л}^{-1}$	Чутливість, $\text{мкА л ммоль}^{-1}$	Повторюваність/ Відтворюваність, %
ЦВ	4 – 2300	1.32(0.02)	4.00 (0.03)	62.3 (0.7)	0.6/4.8
ДІВ	14 – 2300	4.62(0.04)	14.2 (0.5)	43.6 (0.3)	0.9/5.4
ХрА	9 – 700	3.08(0.05)	9.33 (0.04)	62.5 (1.4)	1.3/5.8

\*МВв – межа виявлення;

\*\*МВз – межа визначення.

Розроблено процедури, що дозволяють визначати нітрит-іони у водних розчинах на рівні ГДК ( $11\text{--}65\text{ мкмоль л}^{-1}$ ) (табл. 3). При реєструванні вольтамперограм для розчинів, що

містять 0.1 та 1 ммоль л<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, виявлено, що 100-кратні надлишки іонів K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> не впливають на аналітичний сигнал, тоді як фосфат-іони витісняють Cu (II) з амінокомплексів, що призводить до заниження результатів аналізу.

Результати визначення нітрит-іонів у річковій воді за розробленою процедурою на основі методу ДІВ корелюють із даними стандартного спектрофотометричного методу (табл. 4). Правильність процедури визначення NO<sub>2</sub><sup>-</sup> перевірили при аналізі штучних розчинів, до складу яких входили і проба, і модельний розчин NO<sub>2</sub><sup>-</sup> в 1М КСl, методом «введено–знайдено» (див. табл. 4).

Таблиця 4

**Результати визначення нітрит-іонів у річковій воді (n=3, P=0.95)**

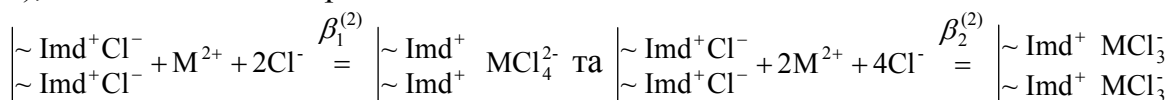
C <sub>введено</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мкмоль л <sup>-1</sup>	C <sub>істинна</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мкмоль л <sup>-1</sup>	C <sub>знайдено</sub> (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), мкмоль л <sup>-1</sup>	Правильність, %
0	–	39 (0.9)	–
0	–	39.5 (0.9)*	–
21.8	60	60.8 (0.7)	101.3 (1.2)
80.5	119.7	118.3(0.7)	98.8 (0.6)

\* визначено стандартним спектрофотометричним методом.

Перевагами розроблених процедур із використанням SAM/Cu/C порівняно з описаними в літературі електродами на основі органо-кремнеземних матеріалів є широкий діапазон концентрацій та оптимальні для аналізу значення рН розчинів, які співпадають із величинами для різних видів водних джерел.

**Шостий** розділ присвячено вивченню рівноваг адсорбції хлоридів металів Co(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) та Hg(II) зі спиртових та водних розчинів матеріалом SiO<sub>2</sub> ~ Imd<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>.

Адекватно описати адсорбцію хлоридів металів (MCl<sub>2</sub>), із урахуванням рівноваг комплексоутворення у розчинах, вдалося в межах моделі бідентатного зв'язування (табл. 5), яка включала такі реакції:



Встановлено, що адсорбція MCl<sub>2</sub> відбувається внаслідок перетворення протиіонів Cl<sup>-</sup> на металовмісні аніонні хлорокомплекси, які утримуються у приповерхневому шарі як протиіони. Згідно з результатами моделювання (табл. 5), в більшості адсорбційних систем на поверхні співіснують два види комплексів:

(Imd<sup>+</sup>)<sub>2</sub>(MCl<sub>3</sub>)<sub>2</sub> та (Imd<sup>+</sup>)<sub>2</sub>MCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

Побудовані моделі верифіковано за допомогою ЕСДВ та Раманівської спектроскопії. Наприклад, згідно з результатами моделювання, при адсорбції CuCl<sub>2</sub> з водних розчинів на поверхні матеріалу утворюються лише комплекси

Таблиця 5

**Параметри моделей рівноваг адсорбції MCl<sub>2</sub> матеріалом SiO<sub>2</sub> ~ Imd<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**

MCl <sub>2</sub>	Розчинник	$t_Q$ , ммоль г <sup>-1</sup>	$\lg \beta_1^{(2)}$ $\frac{\sim \text{Imd}^+ \text{MCl}_4^{2-}}{\sim \text{Imd}^+}$	$\lg \beta_2^{(2)}$ $\frac{\sim \text{Imd}^+ \text{MCl}_3}{\sim \text{Imd}^+ \text{MCl}_3}$
CoCl <sub>2</sub>	Метанол	0.86	8.40 (0.08)	15.36 (0.18)
CuCl <sub>2</sub>	Етанол	0.28	9.75 (0.04)	18.32 (0.16)
	Метанол	0.90	7.91 (0.05)	15.09 (0.07)
	H <sub>2</sub> O	1.00	2.73 (0.06)	–
ZnCl <sub>2</sub>	Метанол	0.78	11.21 (0.04)	21.51 (0.10)
CdCl <sub>2</sub>	Метанол	0.32	14.08 (0.07)	26.30 (0.14)
HgCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O	0.74	16.26 (0.08)	32.69 (0.03)

$(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CuCl}_4^{2-}$ , а при адсорбції з етанольних розчинів – співіснують комплекси  $(\sim \text{Imd}^+)_2(\text{CuCl}_3)_2$  та  $(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CuCl}_4^{2-}$ . В спектрі (рис. 9а) чітко виражені смуги поглинання з максимумами при 295 і 410 нм, які відповідають негідратованим аніонам  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Апроксимація спектру поглинання (рис. 9б) функцією Лоренца дозволила виявити три максимуми при 325, 390 та 435 нм. Перші два максимуми зумовлені перекриванням смуг поглинання аніонів  $\text{CuCl}_4^{2-}$  та  $\text{CuCl}_3^-$ , тоді як третій максимум відповідає поглинанню комплексу  $[\text{CuCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]^-$ , в якому окрім хлорид-іонів до координаційної сфери  $\text{Cu}^{2+}$  входить молекула етанолу.

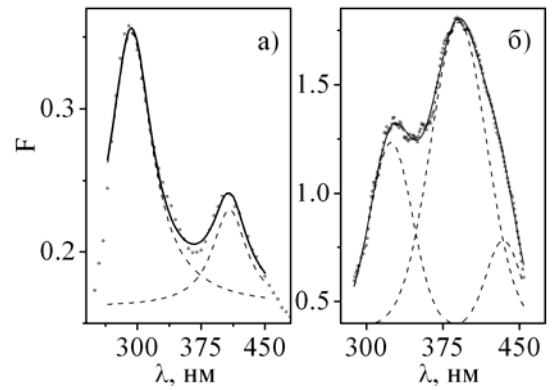
Позитивні ефекти кооперативності, що впливають на адсорбцію хлоридів, пояснюються зменшенням ступенів утворення продуктів дисоціації солей з підвищенням концентрації сорбатів у розчинах (рис. 10).

При порівнянні результатів моделювання рівноваг адсорбції  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{CoCl}_2$  з етанольних розчинів органо-кремнеземними матеріалами із низкою прищеплених нітрогеновмісних катіонів встановлено, що вирішальним чинником зв'язування металів є утворення метало-хлоридних аніонних комплексів, а природа іммобілізованого органічного катіону чи властивості носія мають другорядне значення.

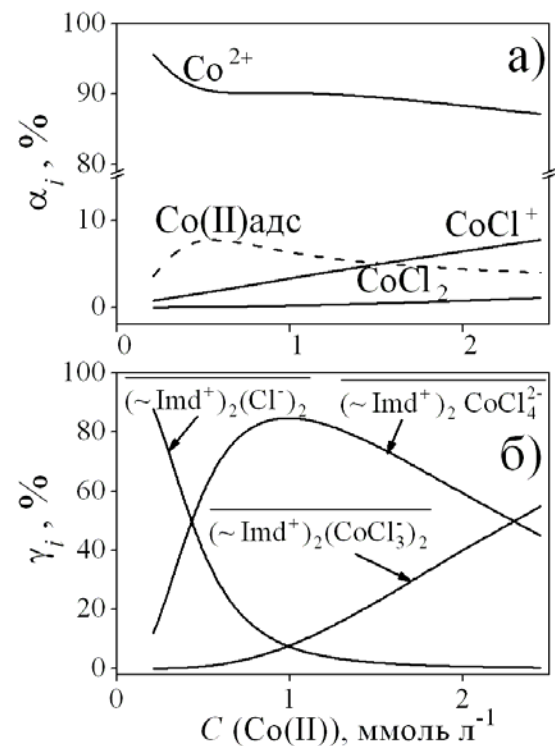
Матеріал  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$  є перспективним сорбентом для очищення етанольних та метанольних розчинів від хлоридів металів. Так, на основі побудованих моделей було показано, що матеріал масою 2 г здатний вилучати 75–90 % хлоридів металів з розчинів об'ємом 50 мл, де концентрація солей становить 1 ммоль  $\text{л}^{-1}$ .

**Сьомий** розділ присвячено вивченню рівноваг адсорбції аніонних барвників слабо- та сильноосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними аніонообмінниками.

Зважаючи на природу функціональних груп, іммобілізованих у складі органо-кремнеземних матеріалів, та реальний стан барвників у розчинах (у досліджуваному діапазоні рН  $\text{RB}4$  знаходиться у виді двозарядного аніону,  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ; а ЕУ – представлений як одно- так і двозарядними аніонами,  $\text{HR}^-$  та  $\text{R}^{2-}$ , відповідно, рис. 11), модель полідентатного зв'язування будували із урахуванням іонообмінного механізму адсорбції барвників. У найпростішому варіанті моделі процес зв'язування аніонів барвників  $\text{An}^-$  катіонними поверхневими центрами  $\text{Cat}^+$  (для  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$  це  $\sim \text{NH}_3^+$ , для  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$  –



**Рис. 9.** Спектр поглинання  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$  з  $\text{CuCl}_2$ , адсорбованими із водних (а) та етанольних (б) розчинів. Умови:  $g$  - 0.1 (а) та 0.065 ммоль  $\text{г}^{-1}$  (б)



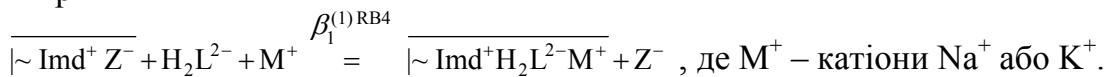
**Рис. 10.** Ступені утворення хімічних форм в системі «етанольний розчин  $\text{CoCl}_2$  –  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$ » (а) та на поверхні (б). Умови:  $m_c/V_p=1$   $\text{г} \text{л}^{-1}$ .  

$$\alpha_{(\text{Co(II)})\text{адс}} = \gamma_{(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CoCl}_4^{2-}} + \gamma_{(\sim \text{Imd}^+)_2(\text{CoCl}_3)_2}$$

$\sim \text{Imd}^+$ ) можливо подати як  $\sim \text{Cat}^+ Z^- + \text{An}^- = \sim \text{Cat}^+ \text{An}^- + Z^-$ , де  $Z^-$  – протиіон,  $\beta$  – константа іонообмінної рівноваги.

Для опису рівноваг адсорбції барвників матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$  адекватними виявилися моделі монодентатного зв'язування, а у випадку  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$  на процес адсорбції впливають ефекти позитивної кооперативності, які вдалося врахувати в моделі бідентатного зв'язування (табл. 6).

Описуючи адсорбцію RB4 матеріалами як зі слабкокислих (рН 4.0), так і з практично нейтральних (рН 6.8-6.9) розчинів при різних температурах, для адекватної апроксимації експериментальних даних довелося припустити, що один аніон RB4 взаємодіє з однією функціональною групою, при цьому зв'язування двозарядного аніону супроводжується переходом до приповерхневого шару катіонів сольового фону  $M^+$ . Зазначені рівноваги, на прикладі  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$ , можна представити хімічними рівняннями



Таблиця 6

**Параметри моделей рівноваг адсорбції барвників EY та RB4 із розчинів з рН=4.01 та іонною силою 0.025 моль кг<sup>-1</sup> при 298 К**

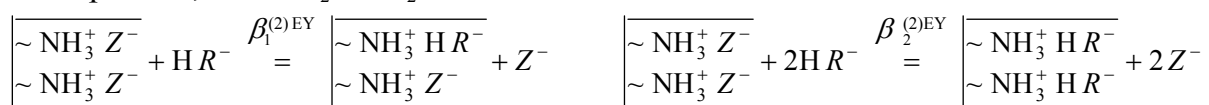
	$q$	$\lg \beta_1^{(q)\text{RB4}}$	$\Delta (\lg \beta_1^{(q)\text{RB4}})^\#$	$\lg \beta_2^{(q)\text{RB4}}$	$\Delta (\lg \beta_2^{(q)\text{RB4}})$	$t_Q, \text{ мкмоль } \Gamma^{-1}$
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$	2	4.6 (0.4)	3.9-5.0	10.56 (0.05)	10.51-10.60	49.9
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$	2	4.7(0.3)	3.7-4.4	9.20 (0.06)	9.19-9.24	38.0
$\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-^*$	1	5.13 (0.01)	5.10-5.16	–	–	21.0
		$\lg \beta_1^{(q)\text{EY}}$	$\Delta (\lg \beta_1^{(q)\text{EY}})$	$\lg \beta_2^{(q)\text{EY}}$	$\Delta (\lg \beta_2^{(q)\text{EY}})$	
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$	2	3.721 (0.005)	3.707-3728	7.508 (0.003)	7.505-7.512	69.0
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$	2	3.22 (0.10)	3.15-3.44	7.42 (0.02)	7.40-7.45	54.3
$\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$	1	4.49 (0.03)	4.48-4.50	–	–	31.3

\* параметри моделей для рівноваг адсорбції RB4 із розчинів з рН=6.86 та іонною силою 0.375 моль кг<sup>-1</sup>;

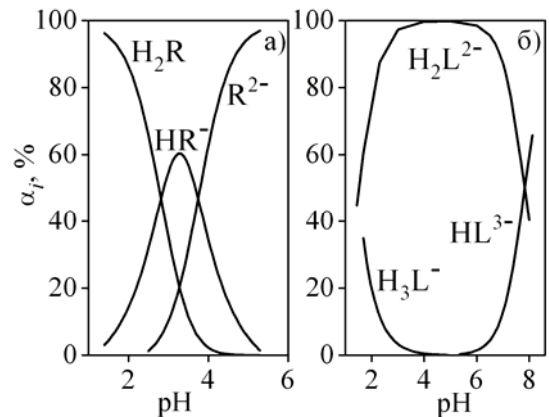
# інтервал варіювання підгінних параметрів моделі.

Зв'язування аніону  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  парою закріплених груп унеможливується значною відстанню між поверхневими катіонними центрами (середні відстані між іммобілізованими групами (~3 нм) перевищують геометричні розміри RB4 (рис. 1)).

Адекватне відтворення рівноваг адсорбції EY з слабкокислих розчинів забезпечують моделі, які враховують взаємодію із закріпленими катіонами лише однозарядних аніонів  $\text{HR}^-$ , як наприклад, для  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$ :



Реакції, що передбачають зв'язування іонів  $\text{R}^{2-}$  парою закріплених на поверхні аніонів, виявилися надлишковими. Висновок про те, що іони  $\text{R}^{2-}$  не зв'язуються



**Рис. 11.** Залежності ступенів утворення хімічних форм барвників EY (а) та RB4 (б) від рН при 298К



активними центрами поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$ , підтверджується тим фактом, що з розчинів із рН 6.86, в яких ступінь утворення іонів  $R^{2-}$  становить 90 %, вилучається не більше 3 % ЕУ. Проте при моделюванні рівноваг на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  із розчинів із різними значеннями рН виявлено, що адекватної апроксимації

даних вимірювань можна досягти лише з урахуванням зв'язування як однозарядних аніонів  $\text{NR}^-$ , так і двозарядних  $R^{2-}$ . Зв'язування  $R^{2-}$ , як і у випадку RB4, супроводжується переходом до приповерхневого шару катіонів сольового фону  $\text{M}^+$ .

Для верифікації побудованих моделей було залучено незалежні експериментальні дані про адсорбцію барвників із розчинів із різними концентраціями сильного електроліту. Розраховані на основі побудованих моделей значення ступенів вилучення барвників співпадають із експериментальними (табл. 7).

Встановлено, що підвищення температури сприяє адсорбції барвників у випадку  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$ , тоді як для  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  спостерігається зворотний ефект (табл. 8). Збільшення ентропії при адсорбції на  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$  можна пояснити частковою дегідратацією катіонів металу при переході з об'єму розчину до приповерхневого шару аміновмісних ормосилів. Виявлено, що адсорбцію барвників на  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  описує кінетичне рівняння псевдопершого порядку.

На основі побудованих моделей встановлено, що матеріали забезпечують ефективно очищення розчинів від аніонних барвників: ступені вилучення сягають 85–95 % при досяжних відношеннях  $m_c/V_p$ .

## ВИСНОВКИ

У роботі розв'язано актуальну наукову задачу визначення фізико-хімічних характеристик сорбційних процесів на поверхні нітрогеновмісних слабо- та сильноосновних органо-кремнеземних аніонітів як основи для вибору оптимальних умов використання цих матеріалів у сорбції та електрохімічному аналізі.

1. На основі порівняння моделей, що описують рівноваги адсорбції компонентів розчинів гібридними матеріалами, для практичного застосування рекомендовано модель полідентатного зв'язування як таку, що забезпечує адекватне відтворення експериментальних ізотерм адсорбції та надає змістовну інформацію про особливості реакцій на поверхні. Запропонована в роботі процедура обробки ізотерм адсорбції

Таблиця 7

### Експериментальні та розраховані ступені вилучення ( $R$ , %) барвників матеріалом $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$ з розчинів (рН = 4.01, T = 298K)

$I_s$ , моль кг <sup>-1</sup>	$C_0(\text{EY}) = 47.7$ мкмоль л <sup>-1</sup>		$C_0(\text{RB4}) = 99.5$ мкмоль л <sup>-1</sup>	
	Експеримент	Розрахунок	Експеримент	Розрахунок
0.025	81 (1)	79	56 (4)	56
0.28	22 (4)	24	55 (5)	50
0.54	10 (4)	12	54 (5)	48
0.79	6 (4)	8	53 (5)	47

Таблиця 8

### Термодинамічні параметри зв'язування аніонів із розчинів з рН~4.01

RB4		EY	
$\Delta H^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>	$\Delta H^0$ , кДж моль <sup>-1</sup>	$\Delta S^0$ , Дж моль <sup>-1</sup> К <sup>-1</sup>
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$			
58 (6)	394 (21)	66 (5)	368 (17)
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$			
69 (5)	408 (17)	38 (3)	268 (9)
$\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$			
-27 (2)*	~0*	-10 (2)	-52 (10)

\* визначені для адсорбції із розчинів з рН~6.86

забезпечує надійне одночасне визначення ефективної сорбційної ємності та констант сорбційних рівноваг, а також виявлення і кількісну характеристику ефектів кооперативності.

2. На адсорбцію іонів  $H^+$  та  $Cu^{2+}$  на поверхні аміновмісних ормосилів впливають значні негативні ефекти кооперативності, які охарактеризовано за допомогою моделі тридентатного зв'язування, а у випадку сорбції іонів  $Cu^{2+}$  підтверджено засобами електронної спектроскопії дифузного відбиття.

3. Відповідно до розрахованих за моделлю тридентатного зв'язування ступенів утворення різних хімічних форм у системах «водні розчини солі  $Cu(II)$  – матеріал  $\overline{SiO_2 \sim NH_2(1)}$ », поверхневі комплекси  $Cu(II)$  стають домінуючими  $Cu(II)$ -вмісними формами при  $pH > 5.5$ , при  $pH > 6.5$  ступінь утворення цих комплексів перевищує 95 %. Прогноз, що оптимальним для використання робочого електроду на основі  $\overline{SiO_2NH_2(1)}$  із сорбованими іонами  $Cu(II)$  є інтервал  $pH$  5.5–6.5, підтверджено вивченням впливу  $pH$  розчину на електрокаталітичне окиснення нітрит-іонів на поверхні електроду.

4. Адсорбція хлоридів  $MCl_2$  ( $M = Co, Cu, Zn, Cd$  та  $Hg$ ) із водних, метанольних та етанольних розчинів матеріалом  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  відбувається внаслідок перетворення протиіонів  $Cl^-$  на металовмісні аніонні хлорокомплекси, які утримуються у приповерхневому шарі як протиіони. Дані використання моделі бідентатного зв'язування, електронної та Раманівської спектроскопії свідчать про утворення двох аніонних комплексів –  $MCl_3^-$  та  $MCl_4^{2-}$ . За оптимальних умов ступінь вилучення хлоридів металів із розчинів становлять 75–90 %.

5. Порівняння результатів моделювання рівноваг адсорбції  $CuCl_2$  та  $CoCl_2$  з етанольних розчинів матеріалами із низкою прищеплених нітрогеновмісних катіонів показало, що головним чинником зв'язування іонів металів є утворення метало-хлоридних аніонних комплексів, а природа іммобілізованого органічного катіону чи властивості носія мають другорядне значення.

6. Адсорбція аніонних барвників Активного блакитного та Еозину Y матеріалами із закріпленими основними нітрогеновмісними групами відбувається за іонообмінним механізмом. При зв'язуванні двозарядних аніонів барвників до приповерхневого шару сорбенту разом з аніонами барвників з розчину переходять катіони металів, що пояснюється нездатністю пари поверхневих катіонних центрів зв'язувати один двозарядний аніон внаслідок великої відстані між центрами. Виявлено, що у випадку сильноосновних іонообмінників ( $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$ ) вплив ефектів кооперативності на адсорбцію барвників відсутній або незначний, тоді як для слабкоосновних іонообмінників ( $\overline{SiO_2 \sim NH_2}$ ) спостерігається вплив ефектів позитивної кооперативності.

7. Зв'язування аніонів барвників матеріалом  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  є екзотермічним процесом і відбувається з невеликим зменшенням ентропії, тоді як адсорбція на  $\overline{SiO_2 \sim NH_2(1)}$  та  $\overline{SiO_2 \sim NH_2(2)}$  є ендотермічною і приводить до збільшення ентропії. Адсорбцію барвників на  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  описує кінетичне рівняння псевдопершого порядку. Досліджені органо-кремнеземні матеріали характеризуються високою сорбційною ємністю (до 100 мкмоль  $g^{-1}$ ) та проявляють високу спорідненість ( $\beta > 10^4$ ) до досліджуваних барвників. За оптимальних умов ступінь вилучення останніх досягає 85–95%.

8. Апробація розроблених процедур вольтамперометричного визначення нітрит-іонів у водних середовищах показала можливість визначення на рівні ГДК із задовільними повторюваністю та відтворюваністю.

## СПИСОК ОПУБЛІКВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Построение моделей, описывающих протолитические равновесия на поверхности аминоксерогеля / А. Ю. Барабан, И. В. Христенко, О. С. Ткаченко, Р. В. Сухов, О. И. Юрченко, Ю. В. Холин // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2012. – Т.3, No 1. – С. 45-52. *Здобувачем виконано експеримент із зондування поверхні матеріалу іонами  $H^+$  та побудову моделі тридентатного зв'язування для опису протолітичних властивостей іммобілізованих аміногруп; брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.*
2. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / О. Ткаченко, A. Rahim, A. Baraban, R. Sukhov, I. Khristenko, Y. Gushikem, Y. Kholin // Journal of Sol-Gel Science and Technology – 2013. – V. 67, No 1. – P. 145–154. *Здобувач виконав експериментальну частину, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.*
3. Вплив природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості органо-мінеральних матеріалів з іммобілізованими аміногрупами / О. С. Ткаченко, I. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. – 2013. – № 1085, Хімія, Вип. 22 (45) – С. 167–178. *Здобувач брав участь у синтезі та характеристиці досліджуваних матеріалів, зондуванні поверхні іонами  $H^+$ , в обговоренні результатів та написанні статті.*
4. Probing silica-organic hybrid materials using small probes: simulation of adsorption equilibria influenced by cooperativity effects / A. Panteleimonov, О. Ткаченко, A. Baraban, E. V. Benvenuti, Y. Gushikem, Y. Kholin // Adsorption Science&Technology. – 2014. – V. 32, No 4. – P. 305-320. *Здобувач проводив зондування поверхні та будував моделі полідентатного зв'язування, брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.*
5. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4 / О. Ткаченко, A. Panteleimonov, I. Padalko, A. Korobov, Y. Gushikem, Y. Kholin // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 254. – P. 324–332. *Здобувачем виконано експеримент по адсорбції барвників, проведено моделювання сорбційних рівноваг, знайдено модель для опису сорбційних рівноваг; здобувач брав участь в обговоренні результатів та написанні статті.*
6. Adsorption of transition metal chlorides by silica with grafted 1-*n*-propyl-3-methylimidazolium chloride / A. V. Panteleimonov, M. O. Onizhuk, I. V. Khristenko, I. I. Chuiko, О. С. Ткаченко, Y. Gushikem, Y. Kholin // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2015. – V. 26, No 6. – P. 1160–1170. *Здобувач брав участь в експериментах з вимірювання ізотерм адсорбції та моделюванні рівноваг, в обговоренні результатів та написанні статті.*
7. Рівноваги адсорбції аніонних барвників Еозину Жовтого та Активного Блакитного аміновмісними ормосилами / О. С. Ткаченко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Р. В. Сухов, Ю. В. Холін // Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2015. – Т.6, № 4. – С. 504–519. *Здобувач брав участь в експериментах з вимірювання ізотерм адсорбції та моделюванні рівноваг, в обговоренні результатів та написанні статті.*
8. Пат. 93359 Україна, МПК C02F 1/42. Спосіб отримання іонообмінного композиту / Ткаченко О. С., Пантелеймонов А. В., Холін Ю. В.; заявник та патентовласник Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна. – № u201404728; заявл. 05.05.2014; опубл. 25.09.2014, бюл. № 18/2014.
9. Зондирование приповерхностного слоя аминокремнеземов / И. В. Христенко, А. Ю. Барабан, О. С. Ткаченко, В. Н. Зайцев, Ю. В. Холин // XVIII Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених в рамках міжнародного року хімії ООН, 27 червня - 1 липня 2011р.: тези доп. – Харків, 2011. – С. 55.

10. Гибридные органокремнеземные материалы с иммобилизованными аминами: зондирование поверхности и применение в анализе / А. Ю. Барабан, И. В. Христенко, О. С. Ткаченко, В. В. Иванов, Y. Gushikem, Ю. В. Холин // Річна сесія наукової ради з проблеми „Аналітична хімія” НАН України, 3-10 червня 2012р.: тези доп. – Гурзуф, 2012. – С. 23.

11. Міхралієва А. А. Зондування малими іонами поверхні аміноксерогелю, одержаного золь-гель методом при використанні в якості темплату ЦТАБ / А. А. Міхралієва, О. С. Ткаченко // П'ята Всеукраїнська наукова конференція студентів та аспірантів «Хімічні Каразінські читання», 22-25 квітня 2013р.: тези доп. – Харків, 2013. – С. 262-263.

12. Хулап В. В. Аналіз топографії та кислотно-основних властивостей аміноксерогеля методом зондування поверхні органічними індикаторами / В. В. Хулап, О. С. Ткаченко, І. В. Христенко // XIV наукова конференція «Львівські хімічні читання», 26–29 травня 2013 р.: тези доп. – Львів, 2013. – Ф. 15.

13. Пантелеймонов А. В. Новые электрохимические сенсоры на основе органо-кремнеземных гибридных материалов / А. В. Пантелеймонов, О. С. Ткаченко, Ю. В. Холин // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16–20 вересня 2013 р.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 140.

14. Ткаченко О. С. Електрохімічні сенсори на основі органо-кремнеземних матеріалів для визначення нітрит-іонів / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холин // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції, 9–12 червня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 136.

15. Физико-химические характеристики приповерхностного слоя и сорбционные свойства гибридных материалов на основе кремнезема с закрепленными органическими реагентами / Ю. В. Холин, А. В. Пантелеймонов, О. С. Ткаченко, Р. Ю. Ильяшенко, И. В. Христенко, В. В. Иванов, А. Ю. Барабан, Н. О. Онижук, Y. Gushikem, E. V. Benvenuti // XIX Українська конференція з неорганічної хімії за участю закордонних учених, 7–11 вересня 2014 р.: тези доп. – Одеса, 2014. – С. 13.

16. Ткаченко О. С. Іонообмінні композити на основі кремнеземів із закріпленими органічними нітрогеновмісними групами / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холин // Всеукраїнська конференція з міжнародною участю «Хімія, фізика та технологія поверхні» та семінар «Наноструктуровані біосумісні/біоактивні матеріали», 13–15 травня 2015 р.: тези доп. – Київ, 2015. – С. 66.

17. Heterogeneous surface polarity and acidity of alkyl- and amine-functionalized silica-organic materials / I. V. Khristenko, R. Yu. Iliashenko, A. V. Panteleimonov, О. Tkachenko, A. O. Doroshenko, E. V. Benvenuti, Y. Kholin // XIV Brazilian Materials Research Society Meeting, September 27 – October 1 2015. – Rio de Janeiro, 2015. – K.OR6.18.

## АНОТАЦІЯ

**Ткаченко О. С. Рівноваги сорбції та комплексоутворення на поверхні нітрогеновмісних слабо- та сильноосновних органо-кремнеземних аніонообмінників. – Рукопис.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.04 – фізична хімія. – Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна Міністерства освіти і науки України, Харків, 2016.

Дисертацію присвячено дослідженню фізико-хімічних характеристик процесів у приповерхневому шарі сильно- та слабоосновних нітрогеновмісних органо-кремнеземних аніонообмінників. Запропоновано процедуру для надійного визначення параметрів сорбційних рівноваг. Доведено, що в межах моделі полідентатного зв'язування можливо

описати рівноваги сорбції та комплексоутворення із урахуванням впливу ефектів кооперативності та реального хімізму процесів.

Моделювання рівноваг адсорбції хлоридів важких металів сильноосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними аніонообмінниками вперше здійснено з детальним описом рівноваг комплексоутворення у розчинах. Показано, що позитивні ефекти кооперативності зумовлені зменшенням ступенів утворення продуктів дисоціації солей з підвищенням концентрації сорбатів у розчинах.

Доведено, що адсорбція аніонних барвників слабо- та сильноосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними аніонообмінниками відбувається за іонообмінним механізмом, знайдено та верифіковано моделі адсорбційних рівноваг.

На основі ормосилу, що містить комплекси закріплених амінів із Cu (II), виготовлено електрод для електрохімічного визначення нітрит-іонів. Показано, що інформація про протолітичні та комплексоутворюючі рівноваги за участю іммобілізованих аміногруп дозволяє визначити оптимальні умови використання електроду. Розроблено процедуру визначення нітрит-іонів у воді.

**Ключові слова:** слабо- та сильноосновні аніонообмінники, органо-кремнеземні гібридні матеріали, адсорбція, іонний обмін, рівноваги.

## АННОТАЦІЯ

**Ткаченко О. С. Равновесия сорбции и комплексообразования на поверхности азотосодержащих слабо- и сильноосновных органо-кремнеземных анионообменников. – Рукопись.**

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.04 – физическая химия. – Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина Министерства образования и науки Украины, Харьков, 2016.

Диссертация посвящена исследованию физико-химических характеристик процессов в приповерхностном слое сильно- и слабоосновных азотосодержащих органо-кремнеземных анионообменников. Предложена процедура для надежного определения параметров сорбционных равновесий. Доказано, что в пределах модели полидентатного связывания возможно описать равновесия сорбции и комплексообразования с учетом влияния эффектов кооперативности и реального химизма процессов.

Моделирование равновесий адсорбции хлоридов тяжелых металлов сильноосновными азотосодержащими органо-кремнеземными анионообменниками впервые проведено с подробным описанием равновесий комплексообразования в растворах. Показано, что положительные эффекты кооперативности обусловлены уменьшением степеней образования продуктов диссоциации солей при увеличении концентрации сорбатов в растворах.

Доказано, что адсорбция анионных красителей слабо- и сильноосновными азотосодержащими органо-кремнеземными анионообменниками происходит по ионообменному механизму, найдено и верифицированы модели адсорбционных равновесий.

С использованием ормосила, содержащего комплексы закрепленных аминов с Cu (II), изготовлен электрод для электрохимического определения нитрит-ионов. Показано, что информация о протолитических и комплексообразующих равновесиях с участием иммобилизованных аминогрупп позволяет определить оптимальные условия использования электрода. Разработано процедуру определения нитрит-ионов у воде.

**Ключевые слова:** слабо- и сильноосновные анионообменники, органо-кремнеземные гибридные материалы, адсорбция, ионный обмен, равновесия.

## SUMMARY

**Tkachenko O. S. Sorption and complexing equilibria at the surface of nitrogen containing weakly and strongly basic organo-silica anion exchangers. – Manuscript.**

The thesis for the candidate's degree, speciality 02.00.04 – physical chemistry. – V. N. Karazin Kharkiv National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Kharkiv, 2016.

The thesis offers the solution to the essential scientific problem, namely, the determination of the physico-chemical characteristics of sorption processes at the surface of weakly and strongly basic nitrogen containing organo-silica anion exchangers, as the framework for finding optimal conditions for using these materials in sorption and electrochemical analysis.

A new procedure for the reliable simultaneous determination of the effective sorption capacity and constants of adsorption equilibria has been elaborated. It was shown that the model of polydentate binding makes it possible to represent adequately both the adsorption equilibria and the real chemistry involved in the adsorption process.

The adsorption equilibria of transition and heavy metal chlorides ( $MCl_2$ , where  $M = Co, Cu, Zn, Cd$  and  $Hg$ ) adsorption from aqueous, methanol and ethanol solutions by the  $SiO_2 \sim Imd^+Cl^-$  material have been simulated within the model of bidentate binding. The model takes into account both dissociation and auto-complexation of metal chlorides in solutions. The adsorption was shown to proceed via the formation of metal-chloride anionic complexes,  $MCl_3^-$  and  $MCl_4^{2-}$ , detained near the grafted organic cations as counter-ions. The results of simulation were corroborated by spectroscopic results. Also, the equilibrium constants for the  $CoCl_2$  and  $CuCl_2$  adsorption by several materials with grafted nitrogen containing organic cations and carrying chloride ions as counter-ions were recalculated in the framework of the constructed model. The weak dependence of the equilibrium constants on the nature of immobilized cations and carriers agrees with the established chemistry of the metal chlorides fixation.

The results of surface probing of the  $SiO_2 \sim NH_2$  materials with the  $H^+$  and  $Cu^{2+}$  ions have been described with the aid of the model of tridentate binding, and the influence of strong negative cooperativity on the adsorption equilibria was detected. Based on the constructed models, it was found that surface complexes of Cu (II) and amino groups are the dominant chemical species of Cu (II) at  $pH > 5.5$ , and the formation degree of the complexes exceeds 95 % at  $pH > 6.5$ . Accordingly, the pH range from 5.5 to 6.5 was concluded to be optimal for the use of the electrode prepared from the  $SiO_2NH_2(l)$  material with sorbed  $Cu^{2+}$  ions. This was confirmed by the experiments of electrochemical determination of nitrite-ions at various conditions. The developed procedures for the determination of nitrite ions have a broad analytical range, good repeatability and reproducibility.

It was shown that the adsorption of anionic dyes RB4 and EY by hybrid silica-organic materials with immobilized basic nitrogen groups occurs according to the ionic exchange mechanism. The binding of double-charged dye anions is accompanied by the inflow of metal cations towards the surface of materials because two neighboring surface cationic centers are located at a large distance and are unable to bind the same dye anion. The positive cooperativity effects were found to be expressed in the case of the adsorption at the surface of weakly basic anion exchangers, whereas in the case of strongly basic anion exchangers they are negligibly small or absent.

The equilibrium compositions of adsorption systems were calculated to estimate the influence of the material dosage on the sorbate removal, and high degrees of removal (75-95%) were shown to be easily reachable.

**Key words:** weakly and strongly basic anion exchangers, silica-organic hybrid materials, adsorption, ion-exchange, equilibria.