

Міністерство освіти і науки України  
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

на правах рукопису

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

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата  
хімічних наук

Науковий керівник  
Пантелеймонов Антон Віталійович,  
кандидат хімічних наук,  
доцент

Харків – 2016

## ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ .....	6
ВСТУП.....	11
РОЗДІЛ 1 ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ .....	19
1.1. Загальні уявлення про органо-кремнеземні гібридні матеріали.....	19
1.2. Нітрогеновмісні органо-кремнеземні матеріали .....	22
1.2.1. Різновиди і хімічні властивості функціональних груп .....	22
1.2.2. Методи синтезу .....	24
1.2.3. Застосування в сорбції і концентруванні .....	27
1.2.3.1. Об'єкти вилучення.....	27
1.2.3.2. Рівноваги адсорбції аніонних барвників .....	29
1.2.3.3. Рівноваги сорбції та комплексоутворення за участю солей перехідних і важких металів.....	30
1.2.4. Застосування в електрохімічному аналізі .....	32
1.3. Адсорбційний (приповерхневий) шар .....	37
1.4. Методи дослідження структурно-морфологічних та фізико- хімічних властивостей приповерхневого шару .....	39
1.4.1. Хімічні та фізико-хімічні методи.....	39
1.4.2. Зондування поверхні органо-кремнеземних матеріалів бетаїновими індикаторами Райхардта.....	41
1.4.3. Кількісний фізико-хімічний аналіз .....	43
Висновки до розділу 1 .....	45
РОЗДІЛ 2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА .....	46
2.1. Реагенти .....	46
2.2. Синтез матеріалів.....	48
2.3. Прилади та методи вимірювання .....	49
2.4. Методики експерименту .....	51
2.4.1. Зондування поверхні органо-кремнеземів сольватохромними індикаторами Райхардта .....	51
2.4.2. Зондування поверхні аміновмісних ормосилів малими іонами .....	52

2.4.3. Адсорбція хлоридів важких металів кремнеземом, модифікованим 1- <i>n</i> -пропіл-3-метилімідазолій хлоридом.....	54
2.4.4. Адсорбція аніонних барвників органо-кремнеземними гібридними матеріалами.....	58
2.4.5. Електрохімічне визначення нітрит-іонів.....	59
Висновки до розділу 2.....	60
<b>РОЗДІЛ 3 ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ТА РОЗРАХУНКОВІ ПРОЦЕДУРИ ДЛЯ ОПИСУ РІВНОВАГ АДСОРБЦІЇ</b> .....	61
3.1. Основні положення моделей .....	61
3.1.1. Модель ідеальної адсорбції .....	61
3.1.2. Моделі для опису неідеальної адсорбції.....	63
3.1.2.1. Модель полідентатного зв'язування.....	64
3.1.2.2. Модель хімічних реакцій .....	67
3.1.2.3. Модель біографічної енергетичної неоднорідності поверхні.....	68
3.1.3. Опис рівноваг адсорбції іонних барвників в моделях іонного обміну	68
3.1.4. Моделі для опису кінетики адсорбції барвників.....	69
3.2. Пошук оптимальної моделі для відтворення адсорбційних рівноваг на поверхні органо-кремнеземних матеріалів .....	70
3.3. Процедура одночасного визначення констант адсорбційних рівноваг та концентрації адсорбційних центрів.....	75
Висновки до розділу 3.....	79
<b>РОЗДІЛ 4 ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ</b> .....	81
4.1. Морфологічні властивості матеріалів .....	81
4.2. Структурні властивості матеріалів .....	87
4.3. Кислотність та полярність приповерхневого шару матеріалів за даними зондування сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта.....	94
Висновки до розділу 4.....	98

РОЗДІЛ 5 ПРОТОЛІТИЧНІ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ АМІНОГРУП, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ . ВИКОРИСТАННЯ ОРМОСИЛІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ АНАЛІЗІ .....	100
5.1. Зондування поверхні матеріалів $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ іонами $\text{H}^+$ .....	101
5.2. Зондування поверхні аміновмісного ормосилу іонами $\text{Cu}^{2+}$ .....	107
5.3. Використання матеріалу $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ із сорбованими іонами $\text{Cu(II)}$ в електрохімічному аналізі .....	112
5.3.1. Електрокаталітичне окиснення нітрит-іонів на електроді $\text{SAM/Cu/C}$ .....	112
5.3.2. Дослідження впливу рН на окиснення нітрит-іонів на електроді $\text{SAM/Cu/C}$ .....	114
5.3.3. Механізм окиснення нітрит-іонів на електроді $\text{SAM/Cu/C}$ .....	115
5.3.4. Електрохімічне визначення нітрит-іонів за допомогою електрода $\text{SAM/Cu/C}$ .....	117
5.3.5. Вплив різних факторів на функціонування електрода $\text{SAM/Cu/C}$ при визначенні нітрит-іонів .....	119
5.3.6. Визначення концентрації нітрит-іонів в річковій воді за допомогою електрода $\text{SAM/Cu/C}$ .....	122
Висновки до розділу 5 .....	123
РОЗДІЛ 6 АДСОРБЦІЯ ХЛОРИДІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО 1- <i>n</i> -ПРОПІЛ-3- МЕТИЛІМІДАЗОЛІЙ ХЛОРИДОМ .....	125
6.1. Рівноваги адсорбції $\text{CuCl}_2$ матеріалом $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ .....	125
6.2. Рівноваги адсорбції $\text{CoCl}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CdCl}_2$ матеріалом $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ .....	132
6.3. Моделювання рівноваг адсорбції $\text{CoCl}_2$ та $\text{CuCl}_2$ різними нітрогеновмісних іонообмінних матеріалів .....	138

6.4. Перспективність $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ як сорбенту для очищення етанолу та метанолу від хлоридів важких металів.....	140
Висновки до розділу 6.....	140
<b>РОЗДІЛ 7 РІВНОВАГИ АДСОРБЦІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ НІТРОГЕНОВМІСНИМИ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНИМИ МАТЕРІАЛАМИ .....</b>	<b>142</b>
7.1. Адсорбція аніонних барвників кремнеземом з ковалентно закріпленим 1-н-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом.....	143
7.1.1. Рівноваги адсорбції барвників матеріалом $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ .....	143
7.1.2. Кінетика адсорбції барвників EY та RB4 .....	153
7.2. Рівноваги адсорбції аніонних барвників аміновмісними ормосилами .....	157
7.3. Перспективи використання досліджуваних органо-кремнеземних матеріалів як сорбентів для вилучення аніонних барвників.....	170
Висновки до розділу 7.....	173
<b>ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ .....</b>	<b>175</b>
<b>СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ.....</b>	<b>178</b>
<b>СПИСОК АВТОРСЬКИХ ПУБЛІКАЦІЙ.....</b>	<b>202</b>
<b>ДОДАТОК А.....</b>	<b>205</b>
<b>ДОДАТОК Б .....</b>	<b>208</b>
<b>ДОДАТОК В .....</b>	<b>216</b>

## ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$	аміновмісний ормосил, добутий без використання темплату
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$	аміновмісний ормосил, добутий з використанням темплату
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$	кремнезем, на поверхні якого закріплені катіони 1- <i>n</i> -пропіл-3-метилімідазолію, протиіонами яких виступають $\text{Cl}^-$
SAM/C	електрод на основі графіту і матеріалу $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$
SAM/Cu/C	електрод на основі графіту і матеріалу $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ з адсорбованими іонами $\text{Cu}^{2+}$
RB4	барвник Активний блакитний
EY	барвник Еозин Y
АПТЕС	3-амінопропілтриетоксисилан
ТЕОС	тетраетоксисилан
ЦТАБ	цетилтриметиламоній бромід
ХПТМС	3-хлоропропілтриметоксисилан
MeIm	1-метилімідазол
ДА	дофамін
АК	аскорбінова кислота
$\sim \text{Cat}^+$	закріплені катіонні центри
$\text{An}^-$	аніон барвника
$\sim \text{Imd}^+$	іммобілізований катіон 1- <i>n</i> -пропіл-3-метилметилімідазолію
$\sim \text{NH}_3^+$	протоновані іммобілізовані аміногрупи
$Z^-$	протиіони
ЕСДВ	електронна спектроскопія дифузного відбиття
СДВ	електронні спектри дифузного відбиття
ГДК	гранично допустима концентрація
ПАР	поверхнево-активна речовина
МВв	межа виявлення
МВз	межа визначення

БЕТ	метод Брунауера–Еммета–Теллера
БДГ	метод Баррета–Джойнера–Геленди
ЦВ	циклічна вольтамперометрія
ДІВ	диференціально-імпульсна вольтамперометрія
ХрА	хроноамперометрія
КФХА	кількісний фізико-хімічний аналіз
$\varphi$	деяка функція для опису залежності «склад-властивість»
МПЗ	модель полідентатного зв'язування
МХР	модель хімічних реакцій
МБН	модель біографічної енергетичної неоднорідності
$S$	сорбат
$Q$	іммобілізовані функціональні групи, сорбційні центри
$\overline{SQ}$	поверхневий комплекс
$q$	дентатність сорбційного центру (кількість функціональних груп $Q$ )
$t_Q$	ефективна сорбційна ємність (питома концентрація активних сорбційних центрів), моль $\text{г}^{-1}$
$\bar{t}_Q$	середньозважена сорбційна ємність, моль $\text{г}^{-1}$
$T$	питома концентрація $q$ -дентатних центрів зв'язування, моль $\text{г}^{-1}$
$\Gamma$	адсорбція за Гіббсом, моль $\text{г}^{-1}$
$X_S$	адсорбція в методі шару кінцевої товщин, моль $\text{г}^{-1}$
$V_{\text{адс}}$	об'єм адсорбційного шару
$S_{\text{пит}}$	питома площа поверхні, $\text{м}^2 \text{г}^{-1}$
$N_A$	стала Авогадро, моль <sup>-1</sup>
$d$	діаметр пор, нм
$p/p_s$	відносний тиск азоту
$m_c$	маса сорбенту, г
$V_p$	об'єм розчину, л
$n(i)$	загальна кількість речовини $i$ -го компоненту системи, моль

$[i]$	рівноважна концентрація $i$ -го компонента в розчині, моль л <sup>-1</sup>
$[\bar{i}]$	рівноважна питома концентрація $i$ -го компонента на поверхні, моль г <sup>-1</sup>
$C(i)$	загальна концентрація $i$ -го компонента розчину, моль л <sup>-1</sup>
$C_0(i)$	початкова концентрація $i$ -го компонента розчину, моль л <sup>-1</sup>
$g(S)$	експериментально визначена адсорбція сорбату, моль г <sup>-1</sup>
$D$	коефіцієнт розподілу, л г <sup>-1</sup>
$R$	ступінь вилучення сорбату, %
$K_a$	константа дисоціації
$K_b$	константа протонізації
$\sigma_i$	загальна константа стійкості метало-хлоридного комплексу в розчині
$\kappa_i$	ступінчаста константа стійкості метало-хлоридного комплексу в розчині
$K_L$	гетерогенна константа рівноваги в моделі Ленгмюра, л моль <sup>-1</sup>
$K_i^{(q)}$	ступінчаста константа зв'язування сорбату $S$ $q$ -дентатним центром зв'язування $Q_q$
$\beta_i^{(q)}$	загальна константа зв'язування сорбату $S$ $q$ -дентатним центром зв'язування $Q_q$
$\{K_i^{(q)}\}^T$	термодинамічна константа рівноваги
$K_\Gamma$	константа рівноваги реакції гомоспряження
$p(\beta)$	частка поверхневих центрів, для яких характерна константа рівноваги $\beta$
$Y_i$	статистичний фактор
$\Delta$	інтервал варіювання оцінок підгінних параметрів, визначений методом крос-валідації
$\gamma_i$ та $\alpha_i$	ступені утворення хімічних форм
$I$	іонна сила розчину, моль кг <sup>-1</sup>
$\gamma$	коефіцієнт активності



$E_T^N$	нормалізований параметр полярності Дімрота–Райхардта
$E_T$	енергія переносу заряду в молекулах бетаїнових індикаторів Райхардта, ккал моль <sup>-1</sup>
$\lambda$	довжина хвилі електромагнітного коливання, нм
$\lambda_{\text{макс}}$	значення довжини хвилі електромагнітного коливання в максимумі смуги поглинання, нм
$r$	значення дифузного відбиття, $0 \leq r \leq 1$
$F$	значення функції Гуревича-Кубелки–Мунка
$r$	коефіцієнт кореляції
$A$	властивість рівноважної системи ( $[S]$ , $g(S)$ )
$k$	номер експериментальної точки
$N$	кількість експериментальних точок
$\xi_k$	зважена нев'язка
$\chi^2_{\text{експ}}$	критеріальний функціонал
$w_k$	статистична вага
$\sigma_k^2$	дисперсія вимірювання $A_k$
$\sigma_r$	відносне стандартне відхилення $A$
$\chi^2_f(5\%)$	5%-ва точка розподілу $\chi^2$ при числі ступенів свободи $f$
$f$	число ступенів свободи
$t$	час
$g_t$	значення адсорбції в момент часу $t$
$k_1$	константа швидкості реакції псевдо-першого порядку
$k_2$	константа швидкості реакції псевдо-другого порядку
$\dot{\alpha}$	початкова швидкість адсорбції в моделі Єловича
$\delta$	константа швидкості реакції в моделі Єловича
$k_d$	константа швидкості міжчасткової дифузії в моделі Вебера–Морріса
$G$	константа в моделі Вебера–Морріса, що залежить від товщини

	дифузійного шару
$E_{па}$	значення потенціалу на робочому електроді при максимумі аналітичного сигналу на ділянці анодного струму, В
$E_{пк}$	значення потенціалу на робочому електроді при максимумі аналітичного сигналу на ділянці катодного струму, В
$E^{\theta}$	формальний потенціал, В
$I_{п}$	сила струму при максимумі аналітичного сигналу, А

## ВСТУП

**Актуальність теми.** В останні два десятиліття орґано-кремнеземні гібридні матеріали (кремнеземи з ковалентно закріпленими на поверхні модифікаторами, ормосили, отримані за золь-гель технологією), знаходять все ширше використання як адсорбенти [1–37], основа для створення оптичних [38] та електрохімічних сенсорів [39–53] і каталізаторів [54–57]. Перевагами орґано-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 [40, 58]. Важливим класом орґано-кремнеземних матеріалів є нітрогеновмісні сильно- та слабкоосновні аніонообмінники. Прикладом сильноосновного аніонообмінника є кремнезем із прищепленим на поверхню 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом (матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ ); матеріали, що містять закріплені на кремнеземному носії аміногрупи, відносяться до слабкоосновних аніонообмінників.

Барвники Активний блакитний (RB4) та Еозин Y (EY) широко використовують для фарбування тканин, паперу, гумових виробів, пластмас тощо [59], 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 орґано-кремнеземних матеріалів. Забезпечення екологічної безпеки при виробництві та застосуванні біопалива вимагає, зокрема, вилучення з біоетанолу сполук важких металів. Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  видається 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 [1–17] та занадто спрощених [18–21] 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 нанопорядкованих монолітних, 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 ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ ); кремнезем із ковалентно закріпленим 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ );

- 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  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  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  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  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 органо-кремнеземними гібридними матеріалами, побудувати і верифікувати моделі сорбційних рівноваг, встановити оптимальні умови вилучення барвників.

**Об'єкт дослідження:** реакції в приповерхневому шарі органо-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 органо-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 органо-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 органо-кремнеземними матеріалами із низкою закріплених нітрогеновмісних катіонів встановлено, що вирішальним чинником зв'язування іонів металів є утворення метало-хлоридних аніонних комплексів, а природа іммобілізованого органічного 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 слабко- 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 в 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 значення 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 Cu (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. Мchedлову-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 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 з 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.

## РОЗДІЛ 1

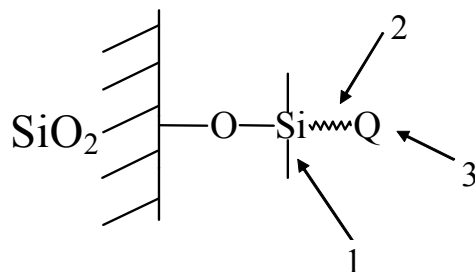
### ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ

*В першому розділі подано загальну інформацію про органо-кремнеземні матеріали, методи їх синтезу, способи встановлення їх властивостей та основні напрями використання. Особливу увагу приділено аналізу публікацій, що містять опис рівноваг сорбції та комплексоутворення за участю різних іонів і молекул на поверхні сильно- та слабкоосновних нітрогеновмісних органо-кремнеземних аніонообмінників.*

*Частина огляду літератури опублікована в роботах А1-А7.*

#### 1.1. Загальні уявлення про органо-кремнеземні гібридні матеріали

Хімія органо-кремнеземних матеріалів як наука сформувалася в другій половині ХХ століття. Вітчизняним першопрохідцем можна сміливо вважати О. О. Чуйка, який ще в 1965 році разом із колегами описав «спосіб отримання силікагелів, що містять аміноалкільну групу» в авторському свідоцтві [60]. Пік інтенсивного розвитку даної галузі хімії припадає на середину 90-х років, коли було відкрито методи синтезу мезопоруватих упорядкованих органо-кремнеземних матеріалів. Перспективність цих матеріалів в науці та технології стимулювала стрімкий розвиток як фундаментальних досліджень, так і пошук нових гібридів.



**Рис. 1.1.** Схематична будова органо-кремнеземних матеріалів: 1 – якір; 2 – ніжка; 3 – функціональна група

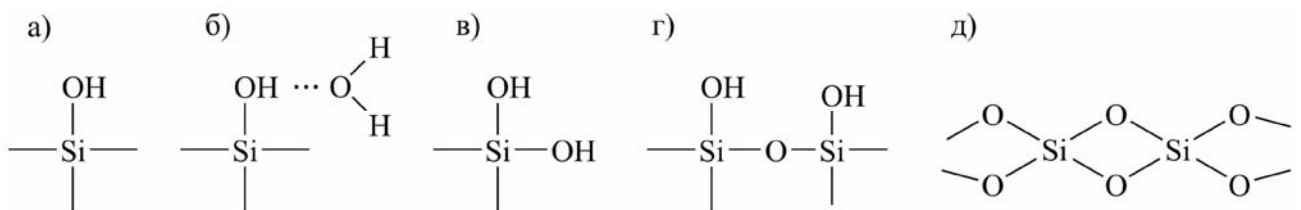
До класу органо-кремнеземних матеріалів відносять такі, до складу яких входять органічний компонент (включає функціональну групу) та кремнеземна матриця на основі полімерного оксиду  $\text{SiO}_2$  (рис. 1.1).

Основу кремнеземної матриці, або просто кремнезему, складає неорганічний полімерний тривимірний каркас, побудований із тетраедрів  $\text{Si}(\text{—O—})_4$  [23]. Саме завдяки цьому такі матеріали мають більш високу термічну та механічну стійкість у порівнянні з іншими органо-неорганічними гібридами [58]. На структурні та морфологічні характеристики матриці суттєво впливають умови та спосіб її отримання. Встановлено [23], що чим більш структуроване сполучення  $\text{Si}(\text{—O—})_4$  один з одним, тим більш упорядкованим є матеріал.

Поверхня матеріалів має складну будову, а її властивості суттєво залежать від розміру пор [23, 58]. Згідно з класифікацією на основі діаметра пор ( $d$ ), органо-кремнеземні матеріали поділяють на макропоруваті ( $d > 100$  нм), мезопоруваті ( $2 < d < 100$  нм) та мікропоруваті ( $d < 2$  нм).

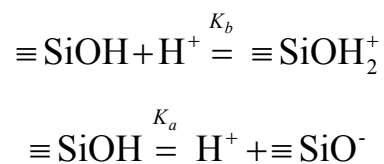
У випадку матеріалів, отриманих за золь-гель методом (див. розділ 1.2.2), в об'ємному просторі матриці може бути присутній органічний компонент, тоді як для композитів, добутих іншими способами, модифікатор локалізований на поверхні [40].

До складу кремнезему в різних співвідношеннях можуть входити декілька видів груп (рис. 1.2) [61].



**Рис. 1.2.** Поверхневі хімічні групи кремнезему: силанольні (а); силанольні, що мають водневі зв'язки із молекулою води (б); силандіольні або гемінальні (в); віцинальні (г); силосанові (д)

Згідно з даними [62], максимальна концентрація силанольних груп на поверхні становить 4–5 ОН-груп на 1 нм<sup>2</sup> та не залежить від походження та структурних особливостей кремнезему [63]. Ці групи, в порівнянні із силосановими, більш реакційно активні та легко вступають у хімічні реакції, наприклад, при закріпленні органічного компонента методом «post-synthesis grafting» (див. розділ 1.2.2). Така відмінність зумовлена слабкокислим характером атому гідрогену силанольних груп, який здатний брати участь у реакціях обміну [61]. Кисотно-основні процеси за участю силанольних груп можна описати такими хімічними рівняннями [18, 24, 25, 62–64]:



Залежно від характеру поверхні кремнезему, значення  $pK_a$  коливаються в інтервалі 6.5–7.5, а  $\lg K_b \approx 1.5$ .

У роботі [64] автори за даними рН-метричного титрування встановили наявність двох видів кислотних силанольних груп із значеннями  $pK_a$  4.9 та 8.5, відсоткове відношення яких складало 19 та 81 %, відповідно. Припускають, що силанольні групи з більш низьким значенням  $pK_a$  є не що інше, як ізольовані силанольні групи, а другий вид – це силандіольні або силанольні групи, зв'язані між собою через водневий зв'язок безпосередньо або за допомогою молекули води.

Як було показано в роботі [65], частка силандіольних груп може коливатися від 4 до 40 % залежно від типу кремнезему. На кількість віцинальних груп впливають і тип кремнеземної матриці, і спосіб отримання. Їх частка може сягати 30 %.

Органічними компонентами найчастіше виступають похідні сполук із сульфуровмісними [10, 26], фосфоровмісними [26, 65] та нітрогеновмісними [1–23, 26, 39–45, 47–49] функціональними групами. На основі останніх одержують досить важливий клас органо-кремнеземних матеріалів, що широко

використовують при виготовленні адсорбентів [1–37], оптичних [38] та електрохімічних сенсорів [39–53] і каталізаторів [54].

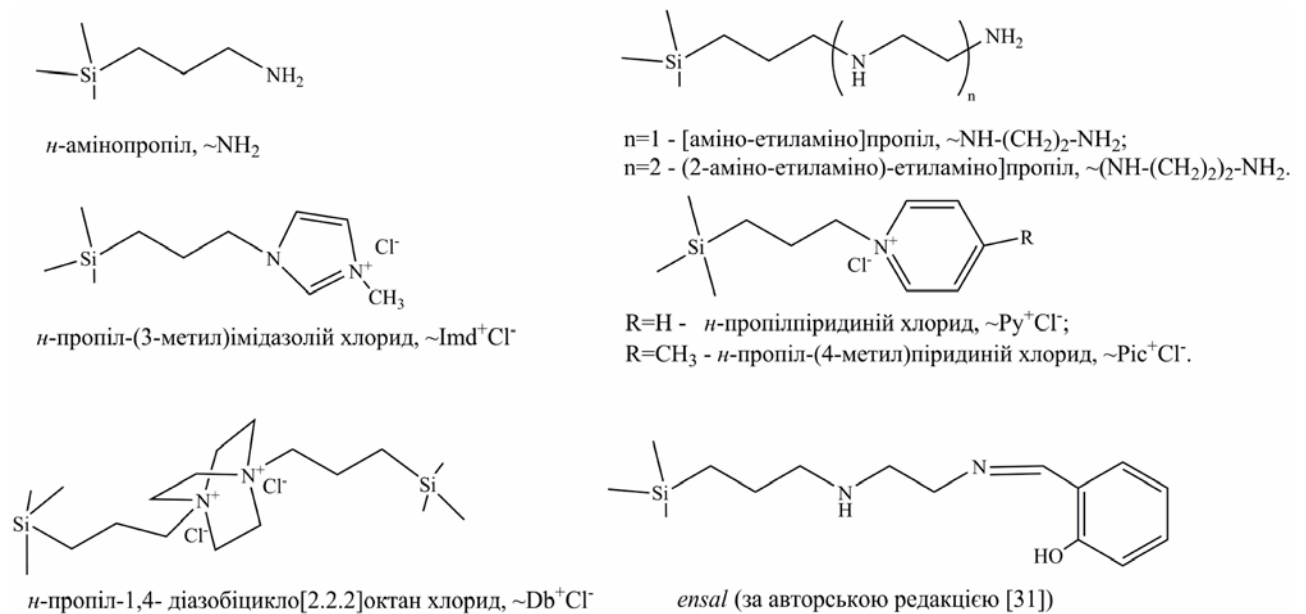
## 1.2. Нітрогеновмісні органо-кремнеземні матеріали

### 1.2.1. Різновиди і хімічні властивості функціональних груп

Основними нітрогеновмісними функціональними групами є похідні аліфатичних амінів та гетероциклічних сполук (рис. 1.3).

Найбільш широко використовують похідні аліфатичних амінів ( $\sim \text{NH}_2$ ) [5–8, 11, 12, 15, 17, 18,] або, дещо рідше, ди- та триамінів ( $\sim (\text{NH}(\text{CH}_2)_2)_n \text{NH}_2$ , де  $n = 2, 3$ ) [13, 14]. Така підвищена увага обумовлена хімічними властивостями іммобілізованих груп, а саме їх здатністю утворювати комплекси з іонами  $\text{Cu}(\text{II})$ ,  $\text{Co}(\text{II})$ ,  $\text{Cd}(\text{II})$ ,  $\text{Ni}(\text{II})$ ,  $\text{Pb}(\text{II})$  та інших металів.

При протонуванні аміногруп на поверхні матеріалів утворюються позитивно заряджені центри, що дозволяє віднести такі органо-кремнеземні гібриди до слабкоосновних аніонообмінників та використовувати їх для вилучення сполук, до складу яких входять аніони [5–8, 31].



**Рис. 1.3.** Нітрогеновмісні функціональні групи органо-кремнеземних матеріалів

Оскільки на поверхні органо-кремнеземних матеріалів наявні функціональні групи різної природи (наприклад, слабоосновні аміногрупи та слабокислотні силанольні групи), їх взаємодія впливає на хімічні властивості приповерхневого шару таких матеріалів. Залежно від способу синтезу на поверхні матеріалів можуть бути присутні декілька поверхневих видів аміногруп [65]:

а) аміногрупи, що не взаємодіють із поверхнею матриці;

б) аміногрупи, що завдяки наявності атомів нітрогену утворюють водневі зв'язки із поверхневими силанольними групами використаного силану або матриці;

в) аміногрупи, що при взаємодії з силанольними групами утворюють цвітер-іонні форми;

г) аміногрупи, що через атоми гідрогену утворюють водневі зв'язки з поверхневими силанольними групами матриці або силану;

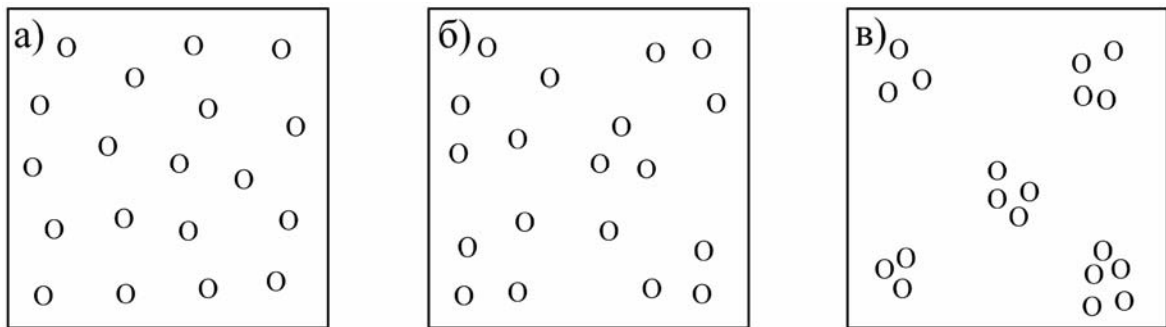
д) протоновані аміногрупи, в яких один із атомів гідрогену утворює водневий зв'язок із силанольною групою.

Наведені на рис 1.3 гетероциклічні нітрогеновмісні функціональні групи є катіонами, а тому кремнеземи, модифіковані ними, можна віднести до сильноосновних аніонообмінників. Такі органо-кремнеземні гібриди успішно використовують для вилучення аніонів барвників [1–4] та хлоридів важких металів, які здатні утворювати хлоридні аніонні комплекси [19–21]. При іммобілізації модифікаторів, що містять катіонні нітрогеновмісні гетероцикли, їх хімічні властивості майже не змінюються, тоді як властивості модифікаторів із слабоосновними групами залежать від взаємодій із поверхневими силанольними групами.

На хімічні властивості приповерхневого шару матеріалів суттєво впливає характер заповнення поверхні модифікатором [65]. Розрізняють три види локалізації функціональних груп на поверхні матриці (рис. 1.4).

Для отримання повної інформації про хімічні властивості іммобілізованих функціональних груп слід використовувати різні

експериментальні методи дослідження, а одержані з їх допомогою результати порівнювати та аналізувати.



**Рис. 1.4.** Схематичне представлення варіантів розміщення органічного модифікатора на поверхні кремнеземної матриці: рівномірне (а), статистичне (б) та острівцеве (в)

### 1.2.2. Методи синтезу

Закріплення органічних реагентів на поверхні матриці можна здійснити трьома способами:

- а) іммобілізація за рахунок нековалентного зв'язування [22, 27, 46];
- б) ковалентне закріплення модифікуючого реагенту на поверхні з можливою подальшою хімічною модифікацією («post-synthesis grafting») [2–5, 7, 8, 11–15, 20, 22, 23, 26, 62];
- в) золь-гель технологія [1, 6, 10, 16–19, 21, 40].

Перший спосіб є найпростішим методом іммобілізації. Шляхом імпрегнації кремнеземної матриці або простою адсорбцією наносять органічний модифікатор на поверхню. Можливість такого виду закріплення органічного реагенту обумовлена присутністю на поверхні силанольних груп  $\sim \text{SiOH}$ , які беруть участь у формуванні водневих або інших нековалентних зв'язків із модифікатором. Більшість із таких матеріалів нестійкі до вимивання органічних реагентів.

Сутність другого методу полягає в отриманні гібридного матеріалу шляхом ковалентного закріплення на кремнеземній матриці попередньо



синтезованого органічного модифікатора. Синтез проводять в органічному розчиннику, переважно в толуолі [4, 5, 7], при температурі  $\sim 373$  К. Як органічні реагенти найчастіше використовуються органотриалкоксисилани або їхні похідні. Для матеріалів, отриманих таким методом, характерна висока стійкість органічного модифікатора, оскільки він зв'язаний ковалентним зв'язком із матрицею (енергія зв'язку  $\text{Si}-\text{C} = 306$  кДж/моль [65]). Головне обмеження цього методу полягає в тому, що для деяких випадків синтез необхідних органічних реагентів є складним процесом, що потребує значних ресурсів, а інколи і взагалі неможливий [39, 66]. До недоліків цього методу можна віднести і нерівномірне розподілення модифікатора на поверхні (тип б та в на рис. 1.4), що викликане геометричною та енергетичною неоднорідністю останньої. Крім того, необхідне в багатьох випадках подальше хімічне модифікування закріплених органічних функціональних груп проходить, як правило, не кількісно, внаслідок чого зростає хімічна неоднорідність поверхні.

Золь-гель метод включає реакції гідролізу і співполіконденсації тетраалкоксисилану й органотриалкоксисилану в присутності або за відсутності температури [40]. Матеріали, отримані таким методом, називаються ормосилами [39, 40, 66]. При використанні золь-гель технології органічний модифікатор вводять на стадії утворення золю, що дозволяє молекулам органотриалкоксисиланів брати участь у формуванні кремнеземної матриці. Синтез матеріалів проводять у водно-спиртовій суміші. Іноді як каталізатори гелеутворення використовують неорганічні кислоти [6, 15, 40, 67, 68] або основи [1, 6, 40, 67], а також їх солі, наприклад, амоній гексафлуоросилікат або флуорид [40, 69]. Хімічна природа каталізаторів суттєво впливає на морфологічні та структурні властивості матеріалів [28, 67]. У кислому середовищі швидкість гідролізу вища за швидкість реакції співполіконденсації, а тому при збільшенні кількості силосанових зв'язків навколо центрального атома кремнію утворюється слабо розгалужена полімерна сітка, що сприяє утворенню частинок сферичної форми. В лужному середовищі швидкість співконденсації збільшується в порівнянні зі швидкістю гідролізу. В результаті

утворюється сильно розгалужена сітка із кільцевою структурою, а форма частинок нагадує циліндр.

Характер розподілу молекул органічного модифікатора на поверхні матеріалів, добутих цим методом, залежить від умов синтезу та може відповідати всім зазначеним на рис. 1.4 варіантам [A2, 70].

Для отримання впорядкованих структур у схему золь-гель синтезу вводять темплат. Вперше золь-гель синтез із використанням темплату здійснили дві групи вчених незалежно одна від одної в 1996 році [39, 71, 72]. Темплат є центром, навколо якого формується каркас кремнеземної матриці. Як темплат часто використовують міцели поверхнево-активних речовин (ПАР) [6, 10, 11, 58, 68, 73], молекули біологічно-активних речовин [40] (ензимів, антитіл, антиоксидантів). Після видалення темплату матеріал має пори, розміри та форма відповідають використаному темплату.

Метод золь-гель синтезу має низку переваг:

а) процес гелеутворення відбувається при низьких температурах, що дозволяє вводити до складу ормосилів біомолекули, наприклад, ензими, білки або антитіла, які при високих температурах є нестійкими [25];

б) можливість отримання матеріалів у різних морфологічних формах: волокон, монолітів, плівок, порошків [40, 67];

в) можливість контролю морфологічних властивостей шляхом варіювання умов синтезу [40, 58].

Недоліком даного методу є невеликий набір легко доступних органотриалкоксисиланів, через що часто доводиться проводити подальшу хімічну модифікацію закріплених функціональних груп (використовувати метод «збирання / складання на поверхні» [65].) Внаслідок неповноти проходження більшості з реакцій на поверхні, добутий матеріал містить різні функціональні групи, що часто негативно впливає на експлуатаційні властивості матеріалів.

### 1.2.3. Застосування в сорбції і концентруванні

Широкому використанню сорбентів на основі органо-кремнеземних матеріалів сприяє низка їх властивостей [1, 2, 7], а саме: а) висока швидкість досягнення сорбційної рівноваги; б) механічна міцність і відсутність набухання частинок матеріалів; в) легкість та повнота десорбції багатьох класів органічних та неорганічних сполук невеликими об'ємами розчинників. Ці властивості надають значну перевагу цим матеріалам порівняно з іншими органо-неорганічними гібридами.

#### 1.2.3.1. Об'єкти вилучення

Останнім часом значну увагу приділяють дослідженню адсорбції барвників із водних розчинів адсорбентами на основі органо-кремнеземних матеріалів [1–8]. Це пов'язано з пошуком нових ефективних способів очищення водних систем, які забруднюються в результаті промислової діяльності людини. Щорічно у стокові води потрапляє 100 000 т синтетичних органічних барвників [5]. Більшість із них має токсичні, мутагенні й канцерогенні властивості та проявляє стійкість до впливу мікроорганізмів [1, 5, 74]. Також присутність барвників у водоймах знижує проходження світла, що негативно впливає на фотосинтез водних рослин [1, 2, 4]. Тому очищення стокових вод від цих речовин є важливим екологічним завданням. Сорбція порівняно з іншими методами (електрокоагуляція [75], окиснення [76, 77] чи мембранне розділення [77]) є найбільш простим, економічно вигідним та ефективним способом очищення. Далі наведено декілька типових прикладів.

Вилучення аніонних барвників успішно проводять за допомогою катіонних (сильноосновних) нітрогеновмісних органо-кремнеземних матеріалів [1–4]. В роботі [4] для вилучення Активного червоного застосували кремнезем, модифікований катіонами піридинію. Ефективними сорбентами є кремнеземи із закріпленими групами *n*-пропіл-1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан хлориду [2].

У літературі [5–8] повідомлялося, що кремнеземи/ормосили з іммобілізованими нітрогеновмісними органічними основами (амінами, імінами) теж здатні вилучати аніонні барвники з водних систем. Значення сорбційної ємності аміновмісних гібридів коливається в діапазоні 0.05–5 ммоль г<sup>-1</sup> залежно від барвника, кількості іммобілізованих аміногруп і структурних особливостей матриці сорбенту.

Для збільшення ступенів вилучення аніонних барвників аміновмісними кремнеземами використовували поверхнево-активні речовини [8]. Виявлено, що введення в адсорбційну систему натрій додецилсульфату підвищує сорбційну ємність матеріалів до барвників Активного жовтого і Активного червоного майже втричі.

До небезпечних речовин, що забруднюють довкілля, відносять сполуки важких металів [9, 57]. Більшість джерел виникнення цих забруднювачів має антропогенний характер. Основними діями, що знижують рівень екологічного забруднення, є концентрування та переробка або утилізація сполук важких металів на початковій стадії потрапляння в біосферу – із стокових вод, відпрацьованих розчинів та інших об'єктів (наприклад, із біопалива на основі етанолу). Для розв'язання таких завдань високоефективним та перспективним є сорбційний метод [9]. Сорбенти на основі кремнезему із закріпленими нітрогеновмісними хелатуючими групами забезпечують високий ступінь очищення від забруднювачів. Сорбційна ємність матеріалів по відношенню до одного і того ж забруднювача залежить від хімічної природи та питомої концентрації функціональних груп [10, 17], від морфологічних властивостей матриці [11], від природи аніону солі [12]. Наведемо деякі типові приклади.

В роботах [10–18] для вилучення іонів Cu (II), Co (II), Cd (II), Pb (II) та Ni (II) із водних розчинів використовували аміновмісні кремнеземи або ормосили з іммобілізованими аміногрупами. Матеріали забезпечують ефективне очищення від забруднювачів (ступінь вилучення сягає більше 90 %), мають високу сорбційну ємність і селективність по відношенню до іонів металів та можуть повторно використовуватися. В роботах [13, 14] показано,

що введення в кремнеземну матрицю ди- та триамінопохідних суттєво підвищує сорбційну ємність матеріалів порівняно з аналогами, що модифіковані моноамінами.

Для вилучення аніонних форм Mo(VI), W(VI), As(V), P(V), N(V) та V(V) використовували аміновмісні орґано-кремнеземні матеріали, на поверхні яких був закріплений нітрогеновмісний полімер [22, 23]. Завдяки високій спорідненості такого сорбенту до вказаних аніонних форм металів, авторам вдалося розробити методики вилучення та сорбційно-рентгенофлуоресцентного і сорбційно-фотометричного методів визначення мікрокількостей металовмісних аніонів.

Кремнеземи із закріпленими гетероциклічними катіонними нітрогеновмісними групами (типові представники наведені на рис. 1.3) широко використовують для вилучення хлоридів перехідних металів із етанольних розчинів [19, 20]. Відомі також роботи, в яких ці матеріали використано і для вилучення солей із водних розчинів [21]. Сорбційна ємність матеріалів може сягати  $1 \text{ ммоль г}^{-1}$ .

### 1.2.3.2. Рівноваги адсорбції аніонних барвників

Більшість науковців процес вилучення барвників із розчинів описує, незалежно від реального механізму, за допомогою різних адсорбційних моделей (Ленгмюра, Фрейндліха, Сіпса, Темкіна, Редліха-Петерсона) [1–8], а моделі іонного обміну [78] майже не використовують. Недоліком такого підходу є те, що в даному випадку адсорбційні моделі виступають емпіричними засобами, що не надають інформації про хімізм адсорбції барвників і не дозволяють кількісно характеризувати вплив рН та іонної сили розчину на ступінь вилучення. Крім того, такий підхід виводить модель Ленгмюра [79] (та інші, більш складні моделі, розроблені на її основі) за межі, в яких вони є фізично обґрунтованими.

Адсорбцію аніонних барвників такими матеріалами декларативно пояснюють електростатичними взаємодіями між катіонними або слабкоосновними поверхневими центрами з функціональними групами барвників [1, 2, 5, 6, 8], проте при моделюванні рівноваг цього не враховують.

Доцільно було б з'ясувати, наскільки моделі іонного обміну [78] придатні для опису рівноваг адсорбції аніонних барвників сильно- та слабкоосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними матеріалами. Раніше було з'ясовано, що моделі цього типу успішно описують взаємодію аніонних барвників з поверхнею інших гібридних матеріалів, що містять основні центри [78, 80]. Також адсорбцію барвників успішно описували за допомогою моделей «комплексоутворення на поверхні» («surface complexation»), які враховують вплив електростатичних взаємодій на зв'язування сорбату [81].

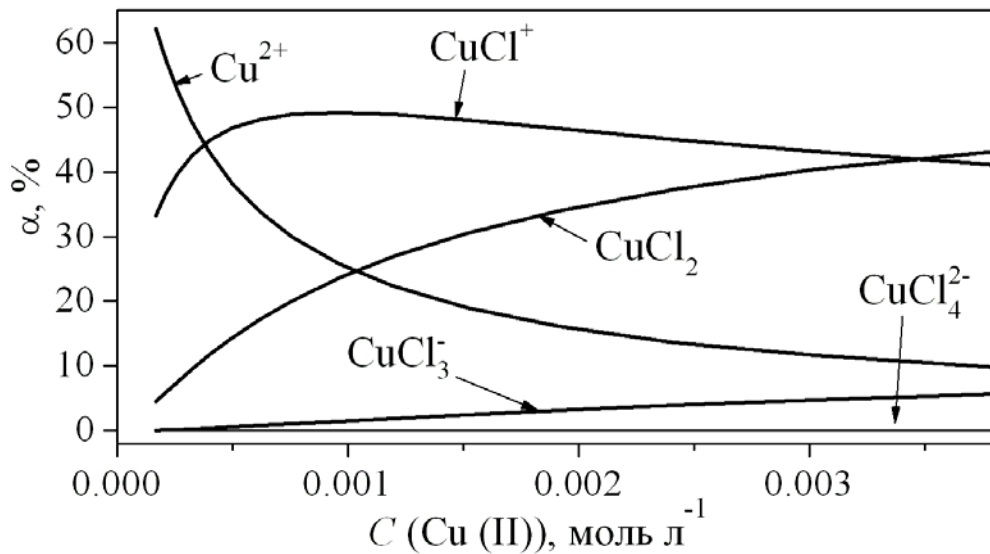
### **1.2.3.3. Рівноваги сорбції та комплексоутворення за участю солей перехідних і важких металів**

Рівноваги адсорбції іонів металів на поверхні слабкоосновних нітрогеновмісних органо-кремнеземних матеріалів, як і у випадку рівноваг за участю аніонних барвників, описують за допомогою емпіричних моделей [10–18]. Ці моделі не враховують вплив рН на хімічні форми іонів металів та іммобілізованих амінів, а тому розраховані параметри сорбційних рівноваг не можна використовувати при оцінюванні ефективності застосування сорбентів при інших умовах.

Рівноваги адсорбції хлоридів металів  $MCl_2$  (де  $M$  – Co, Cu, Zn, Cd або Hg) гібридними органо-кремнеземними матеріалами, на поверхні яких знаходяться катіонні нітрогеновмісні функціональні групи, описували з урахуванням впливу ефектів кооперативності та можливості утворення декількох поверхневих форм [19–21]. Проте апроксимацію експериментальних ізотерм сорбції проводили без урахування дисоціації хлоридів металів в етанольних розчинах та  $HgCl_2$  у водних середовищах, а дисоціацію солей

$\text{ZnCl}_2$  та  $\text{CdCl}_2$  у водних розчинах, навпаки, вважали повною. Тому отримані результати моделювання не гарантують точність інформації, необхідної для оптимізації умов вилучення.

Для встановлення реального хімізму фіксації хлоридів металів необхідно застосувати більш строгий підхід, який вимагає врахування процесів дисоціації і комплексоутворення в розчинах. Якщо відомі рівноважні концентрації іонів металу та хлорид-іонів, а також константи стійкості метал-хлоридних комплексів, то досить легко розрахувати рівноважний склад розчину.



**Рис. 1.5.** Ступені утворення хімічних форм  $\text{Cu(II)}$  в етанольних розчинах  $\text{CuCl}_2$  при 298 К

Використовуючи константи стійкості метал-хлоридних комплексів у розчинах (табл. 1.1), ми розрахували склад досліджуваних рівноважних систем, де концентрація солі становила від 0.16 до 3.8 ммоль  $\text{л}^{-1}$  (рис. 1.5, Додаток А). Як видно з отриманих даних, розрахунки в роботах [19–21] отримані з досить грубою похибкою. Так, залежно від загальної концентрації  $\text{CuCl}_2$  в етанольному розчині (рис. 1.5), в системі можуть домінувати сольватовані катіони  $\text{Cu}^{2+}$ , метал-хлоридні комплекси  $\text{CuCl}^+$  або  $\text{CuCl}_2$  (тобто припущення про невисокий ступінь дисоціації  $\text{CuCl}_2$  є досить грубим), в той час як частка аніонних хлорокомплексів є незначною у всьому дослідженому діапазоні концентрацій.

**Логарифми загальних ( $\sigma_i$ ) та ступінчастих ( $\kappa_i$ ) констант стійкості металохлоридних комплексів у розчинах при 298 К**

Розчинник	$\lg \sigma_i(M^{2+} + iCl^- = MCl_i^{(2-i)})$				$\lg \kappa_i(MCl_{i-1}^{(1-i)} + Cl^- = MCl_i^{(2-i)})$			
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
<b>Co (II)</b>								
Метанол [82]	1.2	1.7	1.4	–	1.2	0.5	–0.3	–
Етанол [82]	1.3	2.8	4.1	–	1.3	1.5	1.3	–
<b>Cu (II)</b>								
H <sub>2</sub> O [83]	0.27	–0.63	–2.44	–5.9	0.27	–0.90	–1.81	–3.46
Метанол [82]	2.5	4.2	5.4	5.7	2.5	1.7	1.2	0.3
Етанол [82]	3.3	6.0	7.8	8.3	3.3	2.7	1.8	0.5
<b>Zn (II)</b>								
Метанол [84]	3.89	8.13	10.73	12.15	3.89	4.24	2.60	1.42
Етанол [85]						7.42	2.83*	
<b>Cd (II)**</b>								
Метанол [86]	6.26	9.28			6.26	3.02		
<b>Hg (II)**</b>								
H <sub>2</sub> O [87]	6.74	13.22	14.07	15.07	6.74	6.48	0.85	1.0
Метанол [88]							1.28	

\* Домінують недисоційовані ZnCl<sub>2</sub>,  $\lg K(2ZnCl_2 = ZnCl^+ + ZnCl_3^-) = -4.59$ ;

\*\* Оскільки константи стійкості хлоридів Cd(II) в етанольних розчинах та хлоридів Hg(II) в спиртових розчинах невідомі, то рівновагами дисоціації та комплексоутворення хлоридів металів у даних середовищах нехтували.

#### 1.2.4. Застосування в електрохімічному аналізі

Електрохімічні методи аналізу, принцип роботи яких заснований на одержанні інформації про склад розчину на основі залежностей «сила струму – потенціал на робочому електроді», називаються вольтамперометрією. Залежно від способу подачі потенціалу на робочий електрод та обробки аналітичного



сигналу розрізняють декілька видів вольтамперометрії [89]. Проте в кожному із цих методів застосовують триелектродну схему, що складається із допоміжного електрода (найчастіше платиновий дріт [43–47]), електрода порівняння (насичений каломельний [43] або хлоридсрібний [44–49]) та робочого електрода.

Визначення компонентів розчину, які можливо електрохімічно відновити, зазвичай проводять за допомогою ртутного крапельного електрода як робочого [90–92]. Проте існують наукові публікації, де описано використання електродів і на основі органо-кремнеземних матеріалів [50–53].

У аналітичній вольтамперометрії для визначення речовин, що здатні окиснюватися, застосовують різноманітні електроди на основі вуглецю [41–53]. Такі електроди характеризуються широким діапазоном анодних потенціалів, низьким електричним опором та легкістю оновлення поверхні. Як зазначає Валькаріус [93], одними з найбільш ефективних способів для підвищення селективності й чутливості, зниження меж виявлення (МВв) та визначення (МВз) є: 1) зменшення площі поверхні електрода; 2) використання нанопорядкованих матеріалів для створення електродів; 3) модифікування електродів різними агентами. За допомогою нітрогеновмісних органо-кремнеземних матеріалів можна реалізувати останні два способи. Як зазначено в розділі 1.2.2, досить легко отримати такі матеріали з високовпорядкованою структурою та великою питомою площею поверхні частинок. Також органо-кремнеземні матеріали із закріпленими нітрогеновмісними хелатуючими групами можуть використовуватися і як модифікатори [40, 49], і як носії електрохімічних каталізаторів [41–48]. Каталізаторами найчастіше виступають поверхневі комплекси іонів Cu, Co, Fe та ін., або їх координаційні сполуки, наприклад, аніонні комплекси  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ . Також електроди на основі органо-кремнеземних матеріалів, синтезованих із застосуванням як темплатів біологічно-активних речовин (ферментів, антитіл, нуклеїнових кислот), є високоселективними та чутливими по відношенню до використаних темплатів [40].

Залежно від морфологічних форм гібридів модифікування можна здійснювати декількома способами. У випадку скловуглецевих електродів поверхню покривають плівками на основі органо-кремнеземних матеріалів (найчастіше із полісилсесквіоксанів [41]), а для пастових електродів модифікатор вносять у суміш графіту та клейкої речовини [42–44]. Також останнім часом спостерігається тенденція до виготовлення електродів на основі спресованих в таблетки сумішей порошків графіту та органо-кремнеземних матеріалів [45–47].

Модифіковані електроди широко використовують в аналізі біологічно важливих речовин [41, 43, 46–48], медичних препаратів [42, 48], продуктів харчування та об'єктів навколишнього середовища [45]. Розглянемо найбільш цікаві для даної роботи приклади.

У роботі [43] для електрохімічного визначення цистеїну використовували вуглецевий пастовий електрод на основі гібриду –  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ , що був модифікований плівкою *n*-пропілпіридинійсилсесквіоксан хлориду, на поверхні якої адсорбовано іони  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

В роботах [42, 47, 48] досліджено можливість вольтамперометричного визначення дофаміну (ДА) та аскорбінової кислоти (АК), які відіграють важливу роль в фізіологічних процесах [94]. Й. Гушикем та співавтори [48] для визначення АК використовували електрод на основі ормосилу з іммобілізованим аніліном та адсорбованим на поверхні аніонним барвником Конго червоним. Електроду властиві висока селективність, низька МВз та широкий інтервал лінійності залежності «сигнал–концентрація». В роботі [43] АК визначали за допомогою пастового графітового електрода, що був модифікований окта(3-амінопропіл)силсесквіоксаном із адсорбованими комплексами купрум азиду. Електрод відзначається високою стабільністю та задовільними метрологічними характеристиками ( $\text{МВв} = 6.9 \cdot 10^{-5}$  моль  $\text{л}^{-1}$ , інтервал лінійності  $1.0 \cdot 10^{-4} - 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль  $\text{л}^{-1}$ ). Для визначення дофаміну [47] використовували електрод, виготовлений шляхом пресування суміші порошків графіту та кремнезему з ковалентно закріпленими *ensal* групами і

адсорбованими іонами Cu (II). Метрологічні характеристики були такими: інтервал лінійності  $5.0 \cdot 10^{-6} - 1.3 \cdot 10^{-4}$  моль л<sup>-1</sup>, МВв =  $5.2 \cdot 10^{-7}$  моль л<sup>-1</sup>.

Нітрит-іони мають канцерогенні, мутагенні та токсичні властивості [95], тому їх концентрація є важливим показником забруднення води (ГДК коливається в інтервалі від 0.5 до 3.0 мг л<sup>-1</sup> залежно від типу води [96]). Контроль вмісту нітрит-іонів є важливим елементом моніторингу довкілля. Оскільки концентрація нітрит-іонів у природних об'єктах є невисокою і багато супутніх речовин можуть впливати на їх визначення, то аналітичні процедури повинні відзначатися простотою, швидкістю, високою чутливістю та точністю. Вольтамперометричні методи, засновані на реакції електрохімічного окиснення нітрит-іонів, можуть створити конкуренцію більш дорогим хромаграфічним та традиційним спектрофотометричним. Нітрит-іони є електроактивними формами та здатні утворювати комплекси із багатьма іонами металів, що стимулює розробку нових електродів на основі органо-кремнеземних матеріалів із адсорбованими комплексами металів. В роботі [45] нітрит-іони визначали за допомогою графітового пастового електрода, який модифікували гібридним матеріалом SiO<sub>2</sub>/SnO<sub>2</sub>, покритого плівкою пропілпиридинійсилсесквіоксан хлориду, на поверхні якої адсорбовано комплекси кобальт(II)тетрасульфонат фталоціаніну  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{HSO}_3)_4]^{4-}$ . Метрологічні характеристики становили: діапазон лінійності  $4.0 \cdot 10^{-5} - 1.7 \cdot 10^{-3}$  моль л<sup>-1</sup>, МВв =  $19 \cdot 10^{-6}$  моль л<sup>-1</sup>.

Працездатність перелічених електродів зумовлена наявністю на поверхні органо-кремнеземних матеріалів каталізаторів електрохімічних процесів – комплексів іонів Cu(II) [26, 31],  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  [43] або  $[\text{Co}(\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_2)_4(\text{HSO}_3)_4]^{4-}$  [45], молекул барвника Конго червоного [48]. Очевидно, що відтворюваність електродів буде залежати від стійкості поверхневих комплексів. Проте автори або не приділяють уваги цьому питанню, або розглядають його лише поверхнево.

Наприклад, у роботі [42] стійкість поверхневих комплексів, що містили Cu(II), охарактеризували лише декларативно, а вибір оптимального значення

pH здійснювали на основі дослідження працездатності електрода в діапазоні від 3 до 8 одиниць pH. Дана процедура є тривалою та, можливо, не гарантує постійної концентрації поверхневих комплексів при заміні одного розчину іншим. У роботі [43] стійкість матеріалів із закріпленими іонами  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$  та піридинію оцінювали за залежностями «логарифм коефіцієнту розподілу – мольна частка  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ». Проте отримані результати також не можуть бути використані для пошуку оптимального значення pH. В роботі [47] при обговоренні процесу виготовлення електрода стійкість та будова поверхневих комплексів також не підтверджували відповідними розрахунками. Також варто зазначити, що в перелічених роботах адсорбцію електроактивних реагентів проводили з метанольного або етанольного розчинів, а електроди використовували у водних розчинах. Більш ґрунтовно до визначення стійкості та складу поверхневих комплексів підійшли в роботі [45], де використали потужні методи аналізу – рентгеноструктурний аналіз, термогравіметрію та ІЧ-спектроскопію. Проте зазначені методи також не надали інформації про стійкість та хімічну поведінку поверхневих комплексів у розчинах.

Для розв'язання завдань такого типу доцільно було б дослідити рівноваги адсорбції електроактивних реагентів на поверхні органо-кремнеземних матеріалів за даними зондування поверхні матеріалів відповідними зондами і на основі отриманих ізотерм, з використанням, наприклад, моделі полідентатного зв'язування [97], розрахувати константи стійкості утворених комплексів. Оцінивши параметри сорбційних рівноваг, можна було б не лише оцінити стабільність електродів, але й спрогнозувати оптимальні умови їх використання. Це має велике значення при роботі з водними розчинами, оскільки pH може суттєво впливати на стійкість комплексів  $\text{Cu}(\text{II})$  із поверхневими аміногрупами [98].

### 1.3. Адсорбційний (приповерхневий) шар

Взаємодія іммобілізованих функціональних груп із молекулами / іонами зонду відбувається на межі розподілу «поверхня–розчин», а тому при вивченні рівноваг необхідно спиратися на концепції, що апробовані для поверхневих явищ [99]: методу надлишкових величин Гіббса або методу шару кінцевої товщини.

В методі Гіббса (рис. 1.6) властивості реальної системи порівнюються із властивостями ідеалізованої системи, в якій термодинамічні величини є однаковими для всієї фази впритул до деякої математичної границі поділу, яка має нульову товщину. Величина адсорбції,  $\Gamma$ , може бути розрахована як

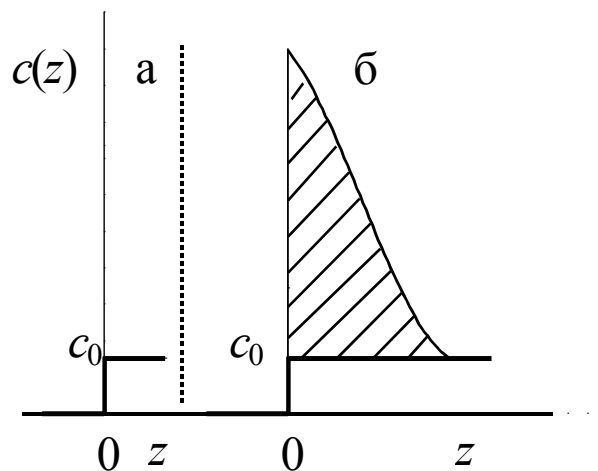
$$\Gamma_s = \frac{1}{m_c} \int_0^{\infty} [C_z(S) - C_0] dz, \quad (1.1)$$

де  $S$  – сорбат;

$m_c$  – маса сорбенту;

$C(z)$  – концентрація  $S$  в системі вздовж нормалі  $z$  до поверхні;

$C_0$  – концентрація  $S$  на межі поділу в системі порівняння.



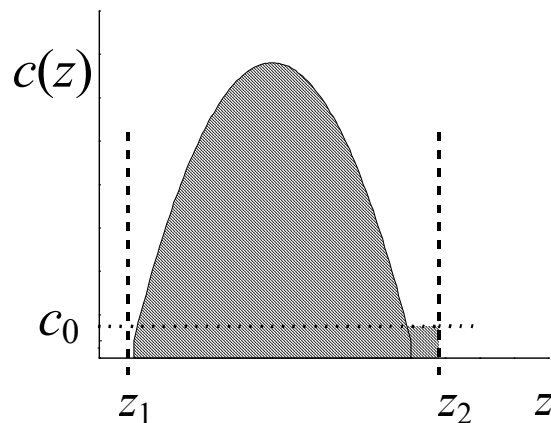
**Рис. 1.6.** Система порівняння (а) і реальна система (б) в методі надлишкових величин Гіббса. Заштрихована площа пропорційна адсорбції за Гіббсом  $\Gamma$  [99]

Проте між значеннями термодинамічних функцій в реальній системі та в системі порівняння може спостерігатися різниця (як позитивна, так і негативна), а тому метод надлишкових величин Гіббса не виключає появи негативних значень адсорбції, а тому надлишковий характер адсорбції не дозволяє використовувати абсолютний вміст сорбатів і характеризувати склад приповерхневого шару концентраціями [99].

В методі шару кінцевої товщини [99–101] вважають, що адсорбційна система складається із трьох фаз: двох однорідних – внутрішнього об'єму сорбенту і розчину сорбтиву – та третьої – неоднорідного адсорбційного (приповерхневого) шару [78]. Величина адсорбції визначається як

$$X_S = \frac{1}{m_c} \int_{z_1}^{z_2} C(z) dz, \quad (1.2)$$

де  $z_1, z_2$  – положення меж адсорбційного шару (рис. 1.7).



**Рис. 1.7.** Визначення адсорбції  $X_S$  в методі шару кінцевої товщини [99]

Суттєвих перешкод завдає неможливість визначення чітких меж трьох фаз. Значення  $X_S$  залежить від обраних меж адсорбційного шару: чим далі знаходиться від поверхні межа, тим більший об'єм адсорбційного шару ( $V_{\text{адс}}$ ) і  $X_S$ . Проте цей метод має перевагу порівняно з методом Гіббса – величина адсорбції в цьому методі дає оцінку абсолютного вмісту сорбату в приповерхневому шарі [99].

Як було вказано раніше [97, 99], «експериментально визначена адсорбція  $g(S)$  за фізичним змістом відрізняється від Гіббсовської адсорбції і повного

вмісту сорбату», але при «сорбції на поверхні органо-кремнеземних матеріалів із розведених розчинів розбіжність між чисельними значеннями незначна».

Оскільки в КФХА при визначенні складу утворених комплексів необхідно оперувати абсолютним вмістом сорбату, то величину  $g(S)$  розглядають як повний вміст  $X_S$ .

Розрахунок  $V_{\text{адс}}$  пропонують проводити різними методами [97, 99]. Найбільш поширеним є використання уявлення про мономолекулярний шар, де межі  $z_1$  і  $z_2$  вибирають таким чином, щоб товщина адсорбційного шару дорівнювала діаметру молекули сорбату. У випадку комплексоутворення на поверхні органо-кремнеземних матеріалів до складу приповерхневого шару входять іммобілізовані функціональні групи та частина розчину сорбтиву, властивості якої відрізняються від об'ємної фази розчину.

#### **1.4. Методи дослідження структурно-морфологічних та фізико-хімічних властивостей приповерхневого шару**

##### **1.4.1. Хімічні та фізико-хімічні методи**

*Ізотермічна адсорбція-десорбція азоту* – один із поширених методів дослідження морфології органо-кремнеземних матеріалів. На основі ізотерм можна отримати інформацію про характер та розмір пор, розрахувати величину питомої поверхні.

Величину питомої поверхні  $S_{\text{пит}}$  найчастіше визначають із початкового відрізка ізотерми адсорбції (десорбції) азоту ( $p/p_s=0.03-0.25$ ) за методом Брунауера–Еммета–Теллера (БЕТ) [102]. Інформацію про розмір та структуру пор надає відрізок ізотерм адсорбції (десорбції), що відповідає більш високим відносним тискам. Для розрахунку розподілу об'єму адсорбованого азоту за діаметрами пор широко використовується метод Баррета–Джойнера–Геленди (БДГ) [103]. Розрахунок можна проводити як за гілкою адсорбції, так і за гілкою десорбції. Залежно від вибору гілки відбувається не лише зміщення

максимуму, але й зміна характеру розподілу пор за радіусами. З десорбційної гілки можна отримати інформацію про розмір найвужчої частини пор, а з адсорбційної – найширшої.

*Скануючу та просвічуючу електронну мікроскопію* широко використовують для дослідження текстурних особливостей органо-кремнеземних матеріалів, встановлення форми та розмірів їх частинок [6, 29, 67, 104–106].

*Елементний аналіз* (найчастіше визначення вмісту C, H, N) дозволяє визначати кількість модифікуючого реагенту на поверхні орано-кремнеземних матеріалів. Розрахована за даними елементного аналізу питома концентрація органічних функціональних груп зазвичай значно вища за величину, знайдену адсорбційним або титриметричним методами [20]. Це пояснюють тим, що частина функціональних груп знаходиться всередині пор і не є активною в процесі сорбції або титрування.

*Методи коливальної спектроскопії* [6, 7, 13, 26, 43, 44, 107] використовують для якісного контролю введених при синтезі органічних функціональних груп. Незважаючи на широке застосування ІЧ-спектроскопії, вона має декілька обмежень: інфрачервоне випромінювання розсіюється порошкоподібними матеріалами; об'єм матриці може повністю поглинати випромінювання; можливе перекривання смуг поглинання, що відповідають коливанням різних зв'язків; пресування в таблетки з КВг може призвести до руйнування приповерхневого шару. Проте різновид ІЧ, так званий метод FTIR, у поєднанні із термогравіметриєю дозволяє ефективно оцінювати термічну стійкість органо-кремнеземних матеріалів [108].

За допомогою спектроскопії комбінаційного розсіювання можна досліджувати природу та характер зв'язку функціональних груп органічного модифікатора з молекулами або іонами неорганічних зондів [109, 110].

*Спектроскопія ЯМР* на ядрах  $^{29}\text{Si}$  і  $^{13}\text{C}$  є більш потужним та достовірним методом, ніж ІЧ-спектроскопія. Цей метод дозволяє відрізнити як структурні характеристики матеріалу, так і спосіб його отримання [111–115]. За



допомогою методу можна підтвердити факт закріплення органічного модифікатора на поверхні. Також ЯМР-спектроскопія дозволяє оцінювати ефективність вимивання темплату з пор, що можна використовувати для коригування умов синтезу [30]. Проте метод має свої недоліки. Так, на якість ЯМР-спектрів впливає час, який пройшов з моменту синтезу матеріалу. В роботі [111] було досліджено структурні перетворення на поверхні кремнезему, модифікованого амінопропілтриметоксисиланом і за спектрами ЯМР для ядер  $^{29}\text{Si}$  встановлено, що гемінальні силанольні групи перетворюються на силоксанові та ізольовані силанольні групи.

#### *Електронну спектроскопію дифузного відбиття (ЕСДВ)*

використовують при вивченні процесів комплексоутворення на поверхні органо-кремнеземних матеріалів за умови, що утворюються забарвлені комплекси [116]. ЕСДВ також застосовують для вивчення полярності матеріалів на основі результатів зондування поверхні бетаїновими індикаторами Райхардта [117, 118]. На ЕСДВ засновані методики використання твердофазних аналітичних реагентів для виявлення та кількісного визначення іонів металів та органічних речовин [119–122].

#### **1.4.2. Зондування поверхні органо-кремнеземних матеріалів бетаїновими індикаторами Райхардта**

Визначення полярності приповерхневого шару є важливим для характеристики матеріалів, які використовують як адсорбенти та каталізатори [123]. У деяких випадках, наприклад, при використанні матеріалів як основи для створення каталізаторів, сумісність реагентів і поверхні взагалі має ключове значення [124, 125].

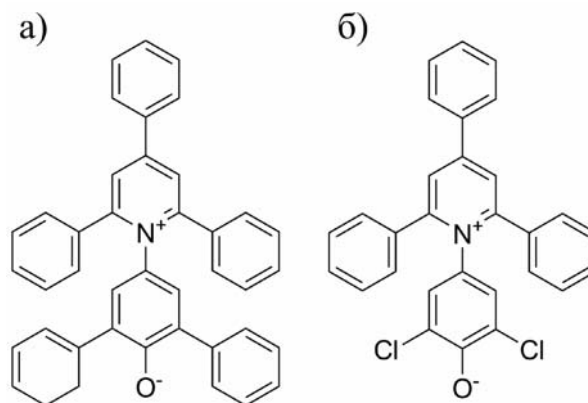
Ефективним способом визначення полярності приповерхневого шару органо-кремнеземних матеріалів є метод зондування поверхні індикаторами Райхардта [117, 118, 126]. Полярність середовища характеризують нормалізованим параметром полярності Дімрота–Райхардта,  $E_T^N$  [126].

Значення  $E_T^N$  оцінюють за мольною енергією переходу електрону  $\pi \rightarrow \pi^*$ , зумовленого внутрішньомолекулярним переносом заряду в молекулі стандартного бетаїнового індикатора Райхардта 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній-1)феноляту, індикатор I, рис. 1.8а) [127]. Параметр розраховується із положення максимуму смуги поглинання індикатора за рівнянням

$$E_T^N = \frac{E_T(\text{розчинник}) - E_T(\text{ТМС})}{E_T(\text{H}_2\text{O}) - E_T(\text{ТМС})}, \quad (1.3)$$

де  $E_T$  (ккал · моль<sup>-1</sup>) = 28591/  $\lambda_{\text{макс}}$  (нм) – енергія переносу заряду у розчиннику (на поверхні матеріалу),  $E_T(\text{H}_2\text{O}) = 63.1$  ккал моль<sup>-1</sup>,  $E_T(\text{ТМС})$  – енергія переносу заряду в тетраметоксисилані,  $E_T(\text{ТМС}) = 30.7$  ккал моль<sup>-1</sup>.

Протонована форма стандартного індикатора Райхардта не поглинає світло у видимому діапазоні, а тому не проявляє сольватохромного ефекту. А оскільки  $pK_a$  індикатору у водному розчині становить 8.64 [126], то цей індикатор може використовуватися лише для зондування нейтральних та основних середовищ.



**Рис. 1.8.** Структурні формули індикаторів Райхардта 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній-1)феноляту (а) та 2,6-дихлоро-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній)феноляту (б)

Для зондування нейтральних та кислих поверхонь можна використовувати інший індикатор Райхардта, 2,6-дихлоро-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній)фенолят (індикатор II, рис. 1.8б). Заміна фенольних груп у молекулі

стандартного індикатору Райхардта на електронооакцепторні атоми хлору призводить до зниження  $pK_a$ , яке у водному середовищі складає 4.78. Для розрахунку нормалізованого параметру полярності за даними про зондування певного розчинника індикатором II запропоновано рівняння [118]

$$E_N (\text{розчинник}) = 191 - 0.95 \cdot E_T (\text{II}) + 0.004 \cdot (E_T (\text{II}))^2, \quad (1.4)$$

де  $E_T (\text{II})$  – енергія переносу заряду в молекулі індикатора II.

Слід відзначити, що на характеристики індикаторів у приповерхневому шарі впливає не лише природа поверхні орґано-кремнеземних матеріалів, але і природа розчинника, за допомогою якого індикатор наноситься [118].

Як було показано раніше [118], нанесення індикаторів з етанольних розчинів є легким і зручним способом, який не призводить до суттєвої зміни структури приповерхневого шару.

### 1.4.3. Кількісний фізико-хімічний аналіз

Спектральні методи дослідження надають інформацію про матеріал в цілому і не є придатними для вивчення фізико-хімічних властивостей приповерхневого шару, встановлення хімізму, термодинамічних та кінетичних характеристик процесів за участю іммобілізованих поверхневих реагентів. Такі задачі можна розв'язувати за допомогою кількісного фізико-хімічного аналізу (КФХА) [97, 99]. КФХА, за визначенням Ю. Я. Фіалкова [128], – це знаходження термодинамічних характеристик хімічних і фізичних рівноваг шляхом дослідження залежностей «склад – властивість».

КФХА складається із декількох основних етапів [97, 99]:

- а) отримання первинних експериментальних даних – залежності «склад – властивість»;
- б) структурна ідентифікація моделі;
- в) параметрична ідентифікація моделі;
- г) оцінка адекватності моделі за статистичними критеріями.

Крім цього, необхідно провести верифікацію адекватної моделі на основі залучення незалежними даними. Наприклад, автори роботи [116] для підтвердження результатів моделювання процесів комплексоутворення на поверхні застосували спектральні методи дослідження.

Розглянемо принципи КФХА для вивчення рівноваг на поверхні органо-кремнеземних матеріалів. Первинними даними виступають ізотерми адсорбції сорбату  $S$  на поверхні матеріалів із іммобілізованими функціональними групами  $Q$ . Для їх опису застосовують рівняння

$$A_k = \varphi(t_{Q_k}; C_k(S); C_k(Y); \dots; m_{c_k}; V_k), \quad (1.5)$$

де  $A$  – властивість рівноважної системи (концентрація сорбату  $S$  в розчині, величина адсорбції сорбату  $S$ );

$\varphi$  – деяка функція;

$k$  – номер експериментальної точки;

$t_Q$  – питома концентрація функціональних груп  $Q$ ;

$Y$  – інший реагент, що присутній в розчині;

$V$  – об'єм розчину.

При структурній ідентифікації моделі для функції  $\varphi$  вибирають такий вигляд, щоб параметри моделі, які мають фізичний зміст, виступали як підгінні. На сьогодні запропоновано багато моделей, які дозволяють задавати вигляд функції  $\varphi$  із врахуванням особливостей поверхневих рівноваг [97].

На третьому і четвертому етапах моделювання здійснюють розрахунок підгінних параметрів та перевіряють статистичну адекватність побудованої моделі з використанням різноманітних статистичних критеріїв [129]. У випадку неадекватності моделі експериментальним даним її переглядають та повторюють процедуру до одержання задовільних результатів.

## Висновки до розділу 1

1) Нітрогеновмісні органо-кремнеземні матеріали широко використовують як сорбенти, основу для створення оптичних та електрохімічних сенсорів, каталізаторів.

2) Раціональне використання таких гібридів вимагає розгорнутої інформації про властивості середовища у приповерхневому шарі, хімізм, термодинамічні та кінетичні характеристики процесів на поверхні. Таку інформацію можливо отримати за допомогою КФХА.

3) До цього часу для опису рівноваг на поверхні нітрогеновмісних органо-кремнеземних матеріалів переважно використовували емпіричні моделі адсорбції або занадто спрощені моделі. Такі моделі не дають розгорнутої інформації про рівноваги в приповерхневому шарі та не дозволяють прогнозувати оптимальні умови використання матеріалів.

4) Визначення фізико-хімічних характеристик сорбційних процесів на поверхні нітрогеновмісних слабо- та сильноосновних органо-кремнеземних матеріалів як основи для вибору оптимальних умов використання їх у сорбції та електрохімічному аналізі є актуальною науковою задачею.

## РОЗДІЛ 2

### ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

*У даному розділі описано використані реагенти, способи та умови синтезу матеріалів, прилади та методи характеристики матеріалів, наведено методики експериментів.*

#### 2.1. Реагенти

Для синтезу орґано-кремнеземних матеріалів використовували без попереднього очищення такі реагенти: 3-амінопропілтриетоксисилан (АПТЕС), тетраетоксисилан (ТЕОС), цетилтриметиламоній бромід (ЦТАБ) (всі Merck, >98 %), 3-хлоропропілтриметоксисилан (ХПТМС, 97+%), 1-метилімідазол (MeIm, 99 %), силікагель Davisil™, ґатунок 646 (99+%, питома площа поверхні  $255 \pm 5 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , розмір частинок 20–35 мкм) (усі три Aldrich).

Під час синтезу матеріалів та проведення експериментів використовували такі розчинники: толуол, метанол (обидва Synth, 99.5%), етанол (Дубов'язівський спиртовий завод, 96% та Synth, 99.5%) та бідистильовану воду.

Кислотність та полярність приповерхневого шару матеріалів визначали за допомогою бетаїнових сольватохромних індикаторів Райхардта (Рис. 1.8) 2,6-дифеніл-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній-1)феноляту ( $\geq 95 \%$  Aldrich) і 2,6-дихлоро-4-(2,4,6-трифеніл-N-піридиній)феноляту ( $\geq 95 \%$ , синтезовано та очищено м.н.с. кафедри фізичної хімії Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна С. В. Шеховцовим). Вихідні розчини індикаторів ( $0.001 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ ) готували розчиненням точної наважки індикаторів в 96 % етанолі, а робочі розчини готували розведенням вихідних розчинів етанолом.

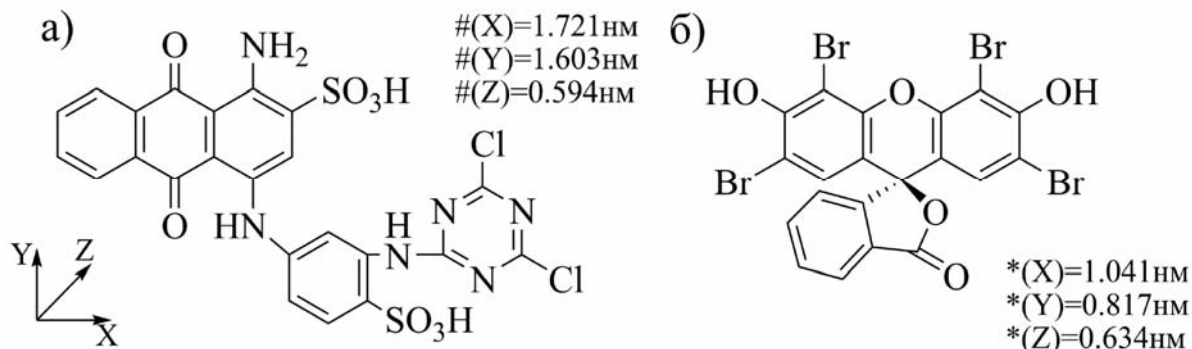
Для вивчення сорбції солей металів використовували метанольні та етанольні розчини  $\text{HgCl}_2$  (99 %),  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ , і  $\text{CdCl}_2$  (97 %, всі Aldrich),

а також водні –  $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (ХімЛаборРеактив, 98 %),  $\text{HgCl}_2$  і  $\text{CuCl}_2$ . Розчини готували розчиненням наважки солі у відповідному розчиннику, точні концентрації визначали комплексометричним титруванням розчином трилону Б (ХімЛаборРеактив, 99 %) у присутності відповідних індикаторів [130]. Робочі розчини готували розведенням вихідних.

Розчини хлоридної кислоти  $\text{HCl}$  (ХімЛаборРеактив, 99 %) готували з фіксаналів, а точну концентрацію визначали за методикою [130].

Розчин трилону Б готували з фіксаналу, а точну концентрацію визначали за металічним вісмутом (Алхім, 99 %) [130].

При вивченні сорбції барвників використовували водні розчини аніонних барвників (рис. 2.1) Активного блакитного (Reactive Blue 4, RB4, 40%) та Еозину Y (Eosin Yellowish, EY, 99 %, обидва ХімЛаборРеактив). Барвники застосовували без додаткового очищення. Розчини барвників EY ( $1 \text{ ммоль л}^{-1}$ ) та RB4 ( $0.4 \text{ ммоль л}^{-1}$ ) готували розчиненням точних наважок речовин. Робочі розчини барвників готували розведенням вихідних розчинів.



**Рис. 2.1.** Структури та молекулярні розміри молекул RB4 (а) і EY (б)

# Молекулярні розміри взято з роботи [131]

\* Молекулярні розміри розраховано напівемпіричним методом AM1

Водний розчин  $\text{NaNO}_2$  (Synth, 99 %) з концентрацією  $0.05 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  готували розчиненням точної наважки солі, а робочі розчини – розведенням вихідного. Для спектрофотометричного визначення нітрит-іонів [132] використовували реактив Грісса (99 %, Furlab).

В якості фонових електролітів для водних розчинів використовували  $\text{KNO}_3$  та  $\text{NaCl}$  (обидва 99 %, ХімЛаборРеактив),  $\text{KCl}$  (99 %, ХімЛаборРеактив та Synth). Для підтримання постійного значення рН використовували стандартні буферні розчини з рН (при 298 К) 1.68, 3.56, 4.01, 6.86 і 9.18 (всі ХімЛаборРеактив) та буферний розчин Брітона–Робінсона, що готували за методикою [133].

## 2.2. Синтез матеріалів

Матеріали  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  добули методом золь-гель синтезу, матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  отримали методом ковалентного закріплення органічного модифікатора на поверхні силікагелю.

Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  отримали за модифікованою методикою [69]: суміш із 20 мл етанолу, 2.4 мл АПТЕС та 5.6 мл ТЕОС ретельно перемішували впродовж 5 хв., потім додавали 8 мл дистильованої води і продовжували перемішування впродовж 35 хв. Отриману реакційну суміш залишали в закритому бюксі при 298 К на 24 год. Потім добутий гель відфільтровували на лійці Бюхнера, промивали етанолом (7 мл) і висушували в мікрохвильовій печі впродовж 15 хв при потужності випромінювання 70 Вт та впродовж 10 хв при потужності випромінювання 150 Вт.

Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  синтезували за модифікованою процедурою [68]: 1.77 г ЦТАБ розчиняли в 25 мл етанолу, потім одночасно додавали по 4 мл ТЕОС і АПТЕС при постійному перемішуванні за невеликої швидкості. Через 10 хв додавали 8 мл дистильованої води і продовжували перемішування впродовж 1 год, додаючи кожні 15 хв по 0.25 мл  $\text{HCl}$  (0.1 моль  $\text{l}^{-1}$ ). Отриману реакційну суміш залишали на 24 год у закритому бюксі. Далі порошок відфільтровували на лійці Бюхнера і промивали етанолом (7 мл). Екстрагування ЦТАБ з матеріалу проводили підкисленим розчином етилового спирту (90 мл етанолу та 10 мл  $\text{HCl}$ ) за допомогою зворотного холодильника при 363 К



упродовж 10 год. Систему охолоджували до кімнатної температури, а матеріал відфільтровували на лійці Бюхнера та промивали дистильованою водою. Висушування проводили в мікрохвильовій печі впродовж 10 хв при потужності випромінювання 70 Вт, а потім 5 хв при потужності випромінювання 150 Вт.

Для синтезу матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  спочатку за методикою [134, 135] синтезували органічний модифікатор 3-*n*-пропілтриметоксисилан-1-метилімідазолій хлорид: 20 мл толуолу, 4.83 мл MeIm та 11.37 мл ХПТМС перемішували при 363 К упродовж 24 год; отриманий модифікатор (жовта рідина, вихід ~60 %) відділяли від розчину за допомогою ділильної лійки. Далі до 100 мл етанолу додавали 16 г силікагелю і перемішували, нагріваючи систему до 333 К, потім додавали 4 мл синтезованого 3-*n*-пропілтриметоксисилан-1-метилімідазолій хлориду і продовжували перемішування впродовж 24 год. Отриманий продукт промивали в екстракторі Сокслета впродовж 6 год і нагрівали для видалення залишків розчинника при 323 К під вакуумом (133 мПа).

### 2.3. Прилади та методи вимірювання

Морфологію та мікроструктуру матеріалів вивчали за допомогою просвічуючого (трансмісійного) електронного мікроскопу ПЕМ-125К (ТОВ «SELMІ») та скануючого електронного мікроскопу JSM 840 (JEOL).

Питому площу поверхні матеріалів визначали за методом БЕТ [102]. Для цього вимірювали ізотерми адсорбції-десорбції рідкого азоту на поверхні матеріалів при 77.3 К, використовуючи прилад Nova Station B (Quantachrome Instruments). Перед проведенням експериментів поверхню матеріалів очищували від сорбованих газів при 353 К упродовж 4 год. Середній розмір пор матеріалів приймали рівним положенню моди розподілу об'єму адсорбованого азоту за діаметрами пор, який розраховували за методом БДГ [103], використовуючи як вихідні дані ізотерми десорбції рідкого азоту на поверхні.

Елементний аналіз (С, Н, N) проводили на приладі 2400 CHN Elemental Analyzer (Perkin Elmer). Поверхневу концентрацію модифікатора визначали за даними вмістом нітрогену.

За допомогою спектроскопії ядерного магнітного резонансу на ядрах нуклідів  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$  (CP/MAS ЯМР) при використанні спектрометра AC300/P (Bruker) підтверджували наявність модифікаторів в складі матеріалів, оцінювали співвідношення різних кремнійвмісних структурних одиниць та визначали ефективність видалення темплату з пор матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (2).  $^{13}\text{C}$  CP/MAS спектри вимірювали при використанні частоти імпульсу з часом контакту 4 мс, інтервал між імпульсами – 1 с. Спектри  $^{29}\text{Si}$  CP/MAS отримували при використанні частоти імпульсу з часом контакту 3 мс, інтервал між імпульсами – 2 с. Як внутрішні стандарти для хімічних зсувів  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$  використовували адамантан і каолінит.

Для вимірювання рН та рCu розчинів використовували коло з переносом, що містило скляний електрод ЕС-10603 з водневою функцією (для рН) або іон-селективний електрод ЕЛІС-131Cu (для рCu, обидва «Вимірювальна техніка»), хлорсрібний електрод порівняння ЕВЛ-1МЗ (Гомельський завод вимірювальних приладів) та сольовий місток, заповнений насиченим розчином  $\text{KNO}_3$  в агар-агарі. Значення рН та рCu реєстрували за допомогою лабораторного іономіру U-160 Му («Вимірювальна техніка»). Градування приладу проводили за стандартними рН-буферними розчинами (для рН) і розчинами  $\text{CuSO}_4$  ( $5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-1}$  мол  $\text{л}^{-1}$ ) в фоновому електроліті  $\text{KNO}_3$  ( $0.1$  моль  $\text{л}^{-1}$ ). Стандартні відхилення визначень не перевищували 0.03 для рН та 0.04 для рCu, величина суспензійного ефекту не перевищувала 0.1 рН або рCu для всіх вимірювань.

Світлопоглинання розчинів вимірювали на фотометрі КФК-3 (Загорський оптико-механічний завод) з товщиною кювети 0.5 см. Розчинами порівняння були розчини такого ж складу, як і досліджувані, але без вмісту аналіту.

Для перемішування суспензій та підтримування необхідної температури використовували мішалки з нагрівним елементом RCT IKAMAG (ІКА).

Електронні спектри дифузного відбиття (СДВ) матеріалів із сорбованими солями важких металів або молекулами індикаторів I та II реєстрували на спектрофотометрі Varian Cary 5000 UV-VIS NIR (Agilent Technologies). СДВ матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із хлоридом Cu (II), сорбованим із водних розчинів, реєстрували на спектрофлуориметрі Hitachi-850 (Hitachi). В якості стандарту відбиття використовували  $\text{BaSO}_4$ . За значеннями відбиття ( $0 < r < 1$ ) розраховували значення функції Гуревича-Кубелки-Мунка

$$F = \frac{(1-r)^2}{2r}. \quad (2.1)$$

Спектри комбінаційного розсіювання (Раманівські спектри) реєстрували на приладі TXplorer (Horiba) з лазером  $\text{Ar}^+$  (514 нм).

Електрохімічні вимірювання проводили на потенціостаті / гальваностаті PGSTAT – 20 (Metrohm Autolab) з використанням трьохелектродної схеми: електроду порівняння (насичений каломельний електрод), допоміжного електроду (платиновий дріт, обидва Metrohm Autolab) та робочого електроду (див. п. 2.4.5).

## 2.4. Методики експерименту

### 2.4.1. Зондування поверхні органо-кремнеземів сольватохромними індикаторами Райхардта

Інформацію про полярність приповерхневого шару матеріалів отримували за результатами зондування поверхні матеріалів сольватохромними індикаторами Райхардта [117, 118, 126, 127]. Для цього точні наважки матеріалів (~0.3 г) суспендували в 3 мл етилового розчину індикаторів із концентраціями в інтервалі 0.1–1 ммоль л<sup>-1</sup>. Суспензії перемішували 20 хв і залишали у відкритих бюксах при 293 К на 24 год. Залишки етанолу видаляли випаровуванням при ~373 К упродовж 1 год. Частину наважки (~0.15 г) матеріалів із закріпленими на поверхні індикаторами зберігали в ексікаторі із

сульфатною кислотою при 293 К, решту – зберігали у закритих бюксах. Потім вимірювали значення дифузного відбиття  $r$  матеріалів в інтервалі 380–800 нм, за формулою (2.1) розраховували значення функції Гуревича-Кубелки–Мунка та будували залежність  $F$  від довжини хвилі ( $\lambda$ , нм). Полярність приповерхневого шару оцінювали за значенням нормалізованого параметру полярності Діброта–Райхардта  $E_T^N$  [126], який розраховували за формулою (1.8).

#### 2.4.2. Зондування поверхні аміновмісних ормосилів малими іонами

Протолітичні властивості аміногруп іммобілізованих, на поверхні матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , характеризували за даними рН-метричного титрування однієї наважки відповідного матеріалу. Точні наважки матеріалів (~0.05 г) суспендували при 298 К в 20.0 мл водного розчину фонового електроліту КСl (0.025, 0.25, 0.50 та 0.75 моль л<sup>-1</sup>) і титрували розчином НСl (0.1 моль л<sup>-1</sup>) при безперервному перемішуванні суспензій (190 об. хв<sup>-1</sup>). Адсорбцію сорбатів (в даному випадку іонів Н<sup>+</sup>; моль г<sup>-1</sup>) розраховували як

$$g = \frac{(C_0(S) - [S]) \cdot V_p}{m_c}, \quad (2.2)$$

де  $C_0(S)$  і  $[S]$  – початкова та рівноважна концентрації сорбату (моль л<sup>-1</sup>);

$V_p$  – об'єм розчину (л);

$m_c$  – маса сорбенту (г).

При зондуванні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  іонами Cu (II) використовували метод окремих наважок [99]. Точні наважки матеріалу (~0.1 г) суспендували при 293 К у визначеному об'ємі (15.0–20.0 мл) дистильованої води, потім додавали точні об'єми (1–10 мл) розчину CuSO<sub>4</sub> (0.001–0.1 моль л<sup>-1</sup>). рН суспензій (3–7) підтримували додаванням розчину НСl (0.1 моль л<sup>-1</sup>). Суспензії перемішували та залишали в закритих бюксах при 293 К на 24 год. Потім

реєстрували значення рН та рCu. Величини адсорбції сорбатів (в даному випадку іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ ) розраховували за рівнянням (2.2). Для моделювання процесів адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  використовували інформацію про стан протонуваних / депротонуваних іммобілізованих аміногруп, яку отримували з результатів зондування поверхні матеріалів іонами  $\text{H}^+$  за таких умов: точну наважку матеріалу ( $\sim 0.1$  г) суспендували в 25 мл водного розчину  $\text{KNO}_3$  ( $0.1$  моль  $\text{л}^{-1}$ ) при 293 К і титрували  $0.1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$  розчином  $\text{HCl}$  при постійному перемішуванні.

Для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  реєстрували спектри дифузного відбиття. Для цього приготували серію зразків  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  за такою процедурою:  $\sim 0.5$  г матеріалу суспендували в 20 мл водного розчину  $\text{CuSO}_4$  (концентрацію див. в табл. 2.1), рН якого підтримували на рівні  $5.8 \pm 0.2$  за допомогою розчину  $\text{HCl}$  ( $0.1$  моль  $\cdot \text{л}^{-1}$ ), перемішували впродовж 5 хв, потім систему залишали в закритих бюксах на 48 год при 293 К. Далі тверду фазу відфільтровували і висушували при кімнатній температурі, а залишкову концентрацію  $\text{Cu}^{2+}$  в розчині визначали іонометричним методом.

Експерименти із зондуванням поверхні аміновмісних ормосилів повторювали щонайменше тричі.

Таблиця 2.1

Дані про зразки матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$

Позначення зразка	$m_c$ , г	$C$ ( $\text{CuSO}_4$ ), моль $\cdot \text{л}^{-1}$	$g$ , ммоль $\cdot \text{г}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}$ , нм	F
А	0.5280	0.02	0.75	720	0.14
Б	0.5045	0.04	1.24	730	0.23
В	0.5180	0.09	1.68	735	0.31

### 2.4.3. Адсорбція хлоридів важких металів кремнеземом, модифікованим 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом

Для вивчення адсорбції хлоридів металів використали метод окремих наважок. Точні наважки (~50 мг) матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  суспендували при  $298 \pm 2 \text{ K}$  в 50 мл спиртового розчину або 30 мл водного розчину з різними концентраціями хлоридів металів  $\text{MCl}_2$  (де М – це Cu (II), Co (II), Zn (II), Cd (II) або Hg (II)). Суміш перемішували впродовж 3 год при 298 K та залишали у закритих бюксах на 48 год. Тверду фазу відфільтровували від розчину та висушували впродовж 2 год при 343 K для видалення залишків розчинника. Залишкову концентрацію хлоридів металів у розчинах (за винятком  $\text{HgCl}_2$ ) визначали за допомогою комплексометричного титрування розчином Трилону Б відповідно до методик [136]. Залишкову концентрацію  $\text{HgCl}_2$  в розчинах визначали спектрофотометричним методом із дифенілкарбазоном [137]; світлопоглинання розчинів вимірювали при 520 нм в кюветі товщиною 0.5 см. Експерименти з адсорбції  $\text{MCl}_2$  повторювали як мінімум тричі (за винятком адсорбції  $\text{CuCl}_2$  з водних розчинів). Відносне стандартне відхилення виміряних концентрацій хлоридів металів в розчинах коливалося в межах 0.5–3 %. Величину адсорбції  $g$  розраховували за рівнянням (2.2).

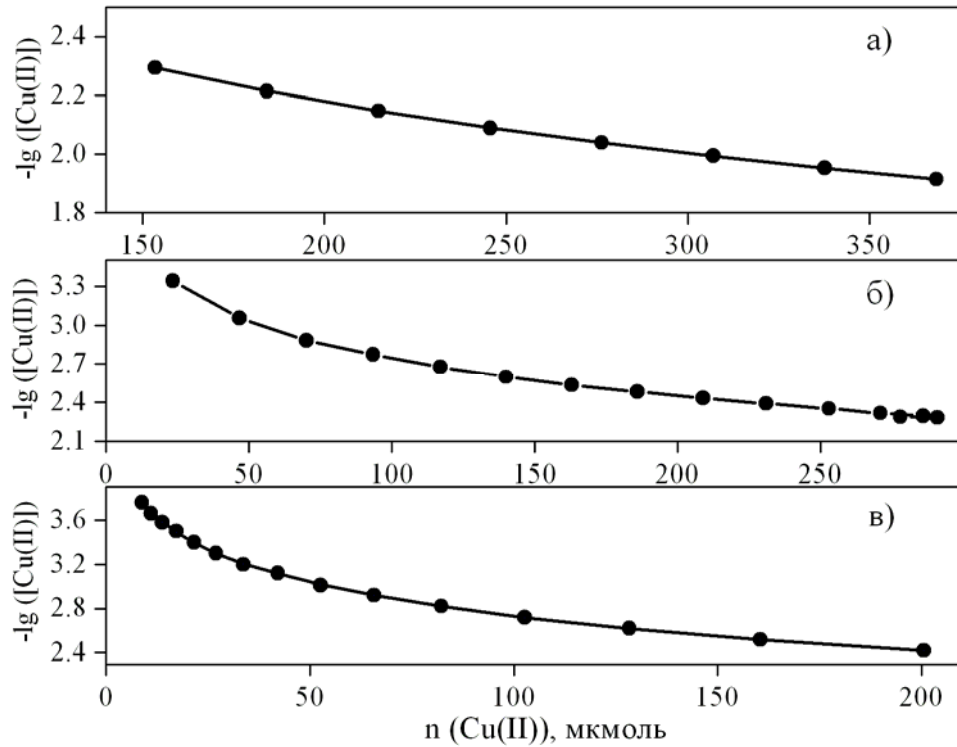
На відміну від решти досліджуваних систем, адсорбція  $\text{CuCl}_2$  з водних розчинів невелика. Це можливо пояснити низькою стабільністю хлоридних комплексів Cu (II) у водному середовищі, що приводить до зміщення рівноваги адсорбції Cu (II) у бік початкових реагентів. Відповідно до принципу Ле-Шательє, підвищення концентрації  $\text{Cl}^-$  повинно сприяти адсорбції Cu(II), тому у водному розчині  $\text{CuCl}_2$  створювали значний надлишок KCl (0.14–0.16 моль  $\text{l}^{-1}$ ). За таких умов можна було візуально (за появою жовтувато-коричневого забарвлення матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ ) спостерігати вилучення сорбентом хлоридів Cu(II). Проте, незважаючи на зсув рівноваги в бік продуктів реакції, значення  $g(\text{Cu (II)})$  залишалися

низькими. А оскільки за таких обставин у виразі (2.2) для розрахунку  $g(\text{Cu (II)})$  з'являється мала різниця великих і близьких величин (початкової та рівноважної концентрацій  $\text{Cu (II)}$ ), то значення адсорбції набуває значних похибок, що може спотворити результати моделювання. Для зниження невизначеності у значеннях  $g(\text{Cu (II)})$  експеримент проводили з використанням мірного посуду лише класу А, а адсорбційні експерименти повторювали щонайменше 9 разів. Як результат, відносна стандартна похибка визначення концентрації  $\text{Cu (II)}$  становила лише 0.2 %.

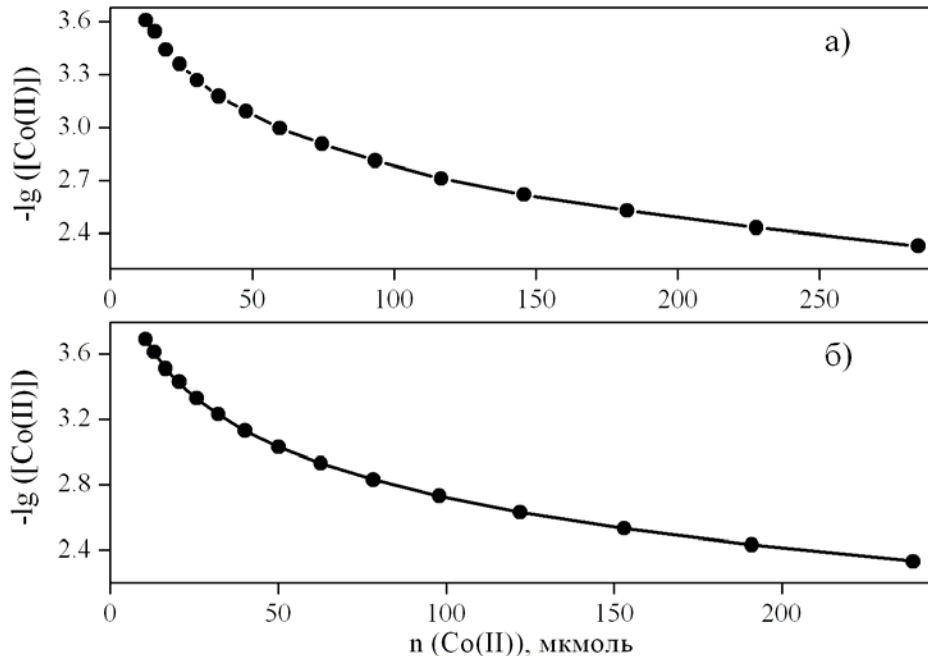
Для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  з сорбованими  $\text{CuCl}_2$  (з етанольного та водного розчинів) та  $\text{CoCl}_2$  (етанольного розчину) реєстрували спектри дифузного відбиття. Також для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  та  $\text{CdCl}_2$ , сорбованими з етанольних розчинів, реєстрували спектри комбінаційного розсіювання.

В окремих експериментах було виявлено, що досліджувані хлориди металів на поверхні немодифікованого кремнезему за умов експерименту практично не адсорбуються.

Первинні експериментальні дані – залежності рівноважної концентрації  $[\text{M (II)}]$  від початкової кількості хлоридів металів в розчинах показані на рис. 2.2 – 2.6. Аналогічні залежності були розраховані з використанням параметрів побудованих адекватних моделей (див. розділ 6).

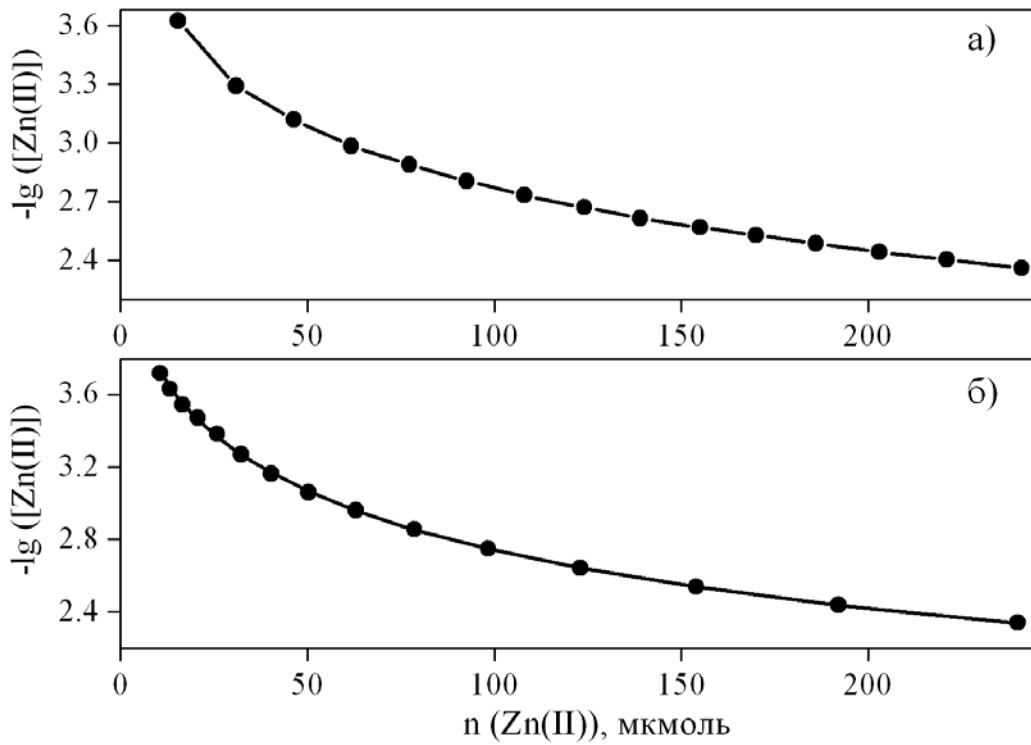


**Рис. 2.2.** Залежність  $[Cu(II)]$  від загальної кількості  $n(Cu(II))$  в адсорбційних системах «водний (а), метанольний (б) або етанольний (в) розчини  $CuCl_2$  – матеріал  $SiO_2 \sim Imd^+Cl^-$ ». Тут і далі символами позначено експериментальні дані, лініями подано результати розрахунків

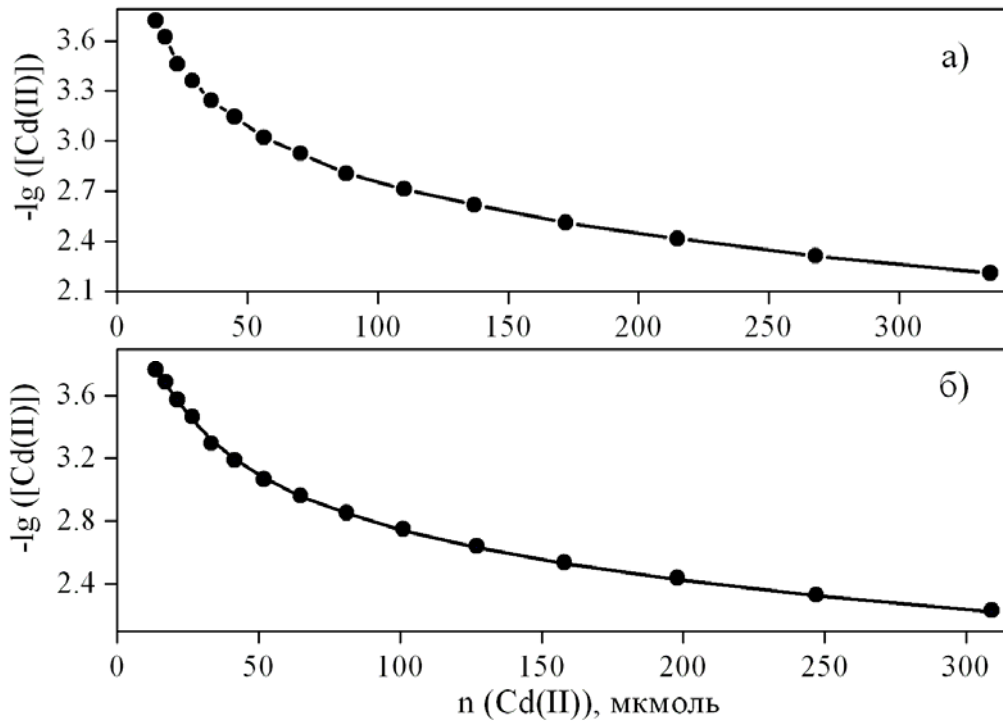


**Рис. 2.3.** Залежність  $[Co(II)]$  від загальної кількості  $n(Co(II))$  в адсорбційних системах «метанольний (а) або етанольний (б) розчини  $CoCl_2$  – матеріал  $SiO_2 \sim Imd^+Cl^-$ »

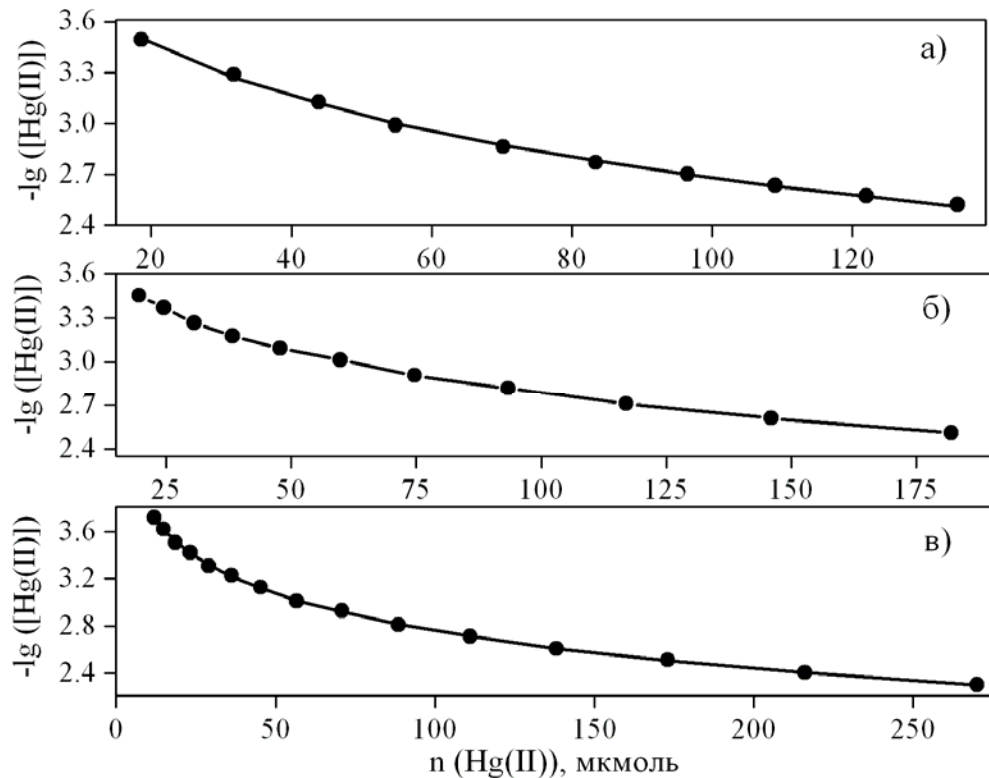




**Рис. 2.4.** Залежність  $[Zn(II)]$  від загальної кількості  $n(Zn(II))$  в адсорбційних системах «метанольний (а) або етанольний (б) розчини  $ZnCl_2$  – матеріал  $SiO_2 \sim Imd^+Cl^-$ »



**Рис. 2.5.** Залежність  $[Cd(II)]$  від загальної кількості  $n(Cd(II))$  в адсорбційних системах «метанольний (а) або етанольний (б) розчини  $CdCl_2$  – матеріал  $SiO_2 \sim Imd^+Cl^-$ »



**Рис. 2.6.** Залежність  $[\text{Hg}(\text{II})]$  від загальної кількості  $n(\text{Hg}(\text{II}))$  в адсорбційних системах «водний (а), метанольний (б) або етанольний (в) розчини  $\text{HgCl}_2$  – матеріал  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ »

#### 2.4.4. Адсорбція аніонних барвників органо-кремнеземними гібридними матеріалами

Адсорбцію барвників досліджували за методом окремих наважок в інтервалі температур 293–313 К. Точні наважки матеріалів ( $\sim 20.0$  мг) суспендували в 10.0 мл розчину ЕУ або RB4 і, підтримуючи сталу температуру системи, перемішували зі швидкістю 190 об хв<sup>-1</sup>. Тверду фазу відокремлювали центрифугуванням (при 4000 об. хв<sup>-1</sup>) впродовж 5 хв. Рівноважну концентрацію барвників у розчинах визначали спектрофотометричним методом. Світлопоглинання розчинів барвників вимірювали при довжинах хвиль 595 нм для RB4 та при 520 нм для ЕУ. Необхідні значення рН розчинів барвників забезпечували за допомогою стандартних буферних розчинів. Концентрації компонентів буферних систем були такими: для рН 1.65 – 0.025 моль л<sup>-1</sup>

$\text{KH}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ; для рН 3.56 – 0.0112 моль л<sup>-1</sup>  $\text{HOOCCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{OH})\text{COOK}$ ; для рН 4.01 – 0.025 моль л<sup>-1</sup>  $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ; для рН 6.86 – 0.0125 моль л<sup>-1</sup>  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  та 0.0125 моль л<sup>-1</sup>  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Значення рН буферних розчинів при різних температурах були взяті з [137]. В деяких випадках до системи додавали сильний електроліт:  $\text{KCl}$  (при дослідженні сорбції барвників матеріалами  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ ) та  $\text{NaCl}$  (при дослідженні сорбції матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ ). Величини адсорбції барвників розраховували за рівнянням (2.2); ступені вилучення барвників ( $R$ , %) розраховували як

$$R = \frac{C_0(S) - [S]}{C_0(S)} \times 100\% . \quad (2.3)$$

Адсорбційні експерименти повторювали щонайменше тричі.

В окремих експериментах було знайдено, що аніонні барвники  $\text{RB4}$  та  $\text{EY}$  на поверхні немодифікованого кремнезему практично не адсорбуються. Тому при моделюванні рівноваг адсорбції на поверхні матеріалів приймали, що внеском поверхневих силанольних груп у зв'язування барвників можна знехтувати.

#### 2.4.5. Електрохімічне визначення нітрит-іонів

Для електрохімічного визначення нітрит-іонів використовували вольтамперометричні методи – циклічну вольтамперометрію (ЦВ) і диференціально-імпульсну вольтамперометрію (ДІВ) – та амперметричний метод – хроноамперометрію (ХрА). Вольтамперометричні вимірювання здійснювали в діапазоні потенціалів від  $-0.2$  до  $1.0$  В відносно каломельного електрода порівняння. Для ДІВ застосовували такі характеристики імпульсу: величина імпульсу –  $50$  мВ, крок на кожному імпульсі –  $10$  мВ, тривалість імпульсу –  $0.4$  с, інтервал між імпульсами –  $0.9$  с. Робочий електрод виготовлявся таким чином. Суміш із рівних за масою порцій (по  $\sim 23$  мг) порошкоподібного графіту та чистого  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  (позначимо як  $\text{SAM/C}$ )

або  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$  (варіант В з табл. 2.1, позначимо як SAM/Cu/C) ретельно перемішували в агатовій ступці, потім спресовували в таблетки під тиском 12.13 МПа. Отриману диск-таблетку розміром 5 мм в діаметрі та  $\sim 2$  мм товщиною приклеювали на кінці скляної трубки і залишали на 24 год для висихання клею. Електрохімічний контакт здійснювався за допомогою мідного дроту, який розміщувався всередині скляної трубки і з'єднувався з таблеткою через графітовий порошок. Перед кожним експериментом поверхню робочих електродів активували шліфувальним папером. Всі вимірювання проводили при кімнатній температурі (293 К) в 1 М розчині KCl.

### Висновки до розділу 2

1) Синтезовано орґано-кремнеземні матеріали – ормосили з іммобілізованими аліфатичними амінами ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ ) та кремнезем із ковалентно закріпленим 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ ).

2) За допомогою елементного аналізу, електронної мікроскопії, твердотільної ЯМР-спектроскопії охарактеризовано властивості матеріалів.

3) Для визначення полярності приповерхневого шару матеріалів застосовано метод зондування поверхні бетаїновими індикаторами Райхардта.

4) Проведено зондування поверхні аміновмісних ормосилів іонами  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ .

5) Виміряно ізотерми адсорбції хлоридів металів  $\text{MCl}_2$  (де М – Co, Cu, Zn, Cd або Hg) із метанольних та етанольних розчинів (для  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{HgCl}_2$  – також із водних розчинів) матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ .

6) При температурах в інтервалі 293–313 К виміряно ізотерми адсорбції аніонних барвників.

## РОЗДІЛ 3

### ТЕОРЕТИЧНІ МОДЕЛІ ТА РОЗРАХУНКОВІ ПРОЦЕДУРИ ДЛЯ ОПИСУ РІВНОВАГ АДСОРБЦІЇ

*Наведено основні положення моделей для опису адсорбційних рівноваг та проаналізовано результати застосування їх для відтворення рівноваг адсорбції іонів  $H^+$  на поверхні аміновмісного ормосилу та  $CoCl_2$  на поверхні матеріалу  $\overline{SiO_2} \sim Imd^+Cl^-$ . Найбільш змістовну інформацію про особливості зв'язування сорбату на поверхні нітрогеновмісних органо-кремнеземних матеріалів надає модель полідентатного зв'язування. За допомогою моделі можна розрахувати константи сорбційних рівноваг, визначити ефективну сорбційну ємність матеріалів та оцінити вплив ефектів кооперативності на адсорбцію. Оскільки адекватного відтворення експериментальних даних можна досягти за допомогою декількох варіантів моделі полідентатного зв'язування (при фіксованому значенні розміру полідентатного центру варіюються значення ефективної сорбційної ємності), за результатами побудови сукупності адекватних моделей запропоновано процедуру визначення середньозваженої величини сорбційної ємності та відповідних констант сорбційних рівноваг.*

*Основну частину наведених результатів опубліковано в роботах А1-А17.*

#### 3.1. Основні положення моделей

##### 3.1.1. Модель ідеальної адсорбції

В моделі Ленгмюра приймають, що взаємодія сорбату  $S$  з активними центрами поверхні  $Q$  відбувається за схемою

$$S + \overline{Q} \stackrel{K_L}{=} \overline{SQ}, \quad (3.1)$$

де  $K_L$  – гетерогенна константа рівноваги (л моль<sup>-1</sup>);

$\overline{SQ}$  – поверхневий комплекс.

Якщо всі центри зв'язування є енергетично однорідними, відсутні латеральні взаємодії й утворюється лише мономолекулярний шар, то ізотерму адсорбції можна описати рівнянням ізотерми Ленгмюра

$$g \equiv [\overline{SQ}] = t_Q \times \frac{K_L \cdot [S]}{1 + K_L \cdot [S]}, \quad (3.2)$$

де квадратними дужками позначено рівноважні концентрації компонентів в розчині (моль л<sup>-1</sup>) або на поверхні (моль г<sup>-1</sup>);

$t_Q$  – питома концентрація функціональних груп / активних сорбційних центрів (ефективна сорбційна ємність, моль г<sup>-1</sup>).

Адсорбцію, що описується рівнянням (3.2), можна назвати ідеальною. Звичайно для встановлення відповідності експериментальних даних моделі (3.2) використовують лінеаризовані рівняння Ленгмюра. Лінеаризацію можна провести декількома способами [139–143].

Найбільш популярною формою лінеаризованого рівняння Ленгмюра є така:

$$\frac{1}{D} \equiv \frac{[S]}{g} = \frac{1}{t_Q \times K_L} + \frac{1}{t_Q} \times [S], \quad (3.3)$$

де  $D$  – коефіцієнт розподілу, л г<sup>-1</sup>.

Якщо залежність  $(1/D)$  від  $[S]$  є лінійною в усьому інтервалі рівноважних концентрацій сорбату, то модель Ленгмюра вважають придатною до використання, а значення підгінних параметрів  $t_Q$  і  $K_L$  розраховують із коефіцієнтів залежності  $(1/D)$  від  $[S]$ , визначених лінійним методом найменших квадратів (МНК). У випадку нелінійної залежності  $(1/D)$  від  $[S]$  роблять висновок про наявність ефектів кооперативності\* або енергетичної неоднорідності адсорбційних центрів по відношенню до зондів, та / або відхилення хімізму взаємодій сорбату з адсорбційними центрами поверхні від схеми (3.1). При негативних ефектах кооперативності спостерігається

---

\* При наявності ефектів кооперативності, спорідненість сорбатів до сорбційних центрів збільшується (при позитивній кооперативності) або зменшується (при негативній кооперативності) по мірі заповнення сорбційних центрів [145].

увігнутість вгору залежності  $(1/D)$  від  $[S]$ , а у випадку позитивних ефектів кооперативності залежність  $(1/D)$  від  $[S]$  є увігнутою вниз.

Наявність позитивних ефектів кооперативності можна також виявити при аналізі залежності  $K_L$  від ступеня заповнення поверхневих адсорбційних центрів молекулами сорбату. На наявність цього ефекту вказує систематичне зростання значень  $K_L$ , розрахованих у різних експериментальних точках ізотерми адсорбції як

$$(K_L)_k = \frac{[\overline{SQ}]_k}{[\overline{SQ}]_k \times (t_Q - [\overline{SQ}]_k)}, \quad (3.4)$$

зі збільшенням ступеня заповнення поверхні частинками сорбату.

За умов неідеальної адсорбції слід перейти від моделі Ленгмюра до більш складних моделей.

### 3.1.2. Моделі для опису неідеальної адсорбції

Неідеальний характер адсорбції може бути зумовлений наявністю декількох типів центрів зв'язування, що характеризуються різними значеннями констант рівноваги (енергетична неоднорідність) та/або ефектів кооперативності. Варто відзначити, що будь-які засоби обробки ізотерм адсорбції не дозволяють розрізнити ефекти кооперативності та енергетичної неоднорідності [144].

Для опису процесів неідеальної адсорбції рекомендують [97] використовувати два види моделей. Перший вид моделей дозволяє охарактеризувати ефекти кооперативності, тоді як другий – виявити та описати ефекти енергетичної неоднорідності.

При кількісному визначенні ефектів енергетичної неоднорідності виникають ускладнення, пов'язані з математичною некоректністю поставленої задачі. Незважаючи на довгу історію досліджень у цій царині, розробка надійних методів розрахунку розподілу поверхневих центрів за енергіями зв'язування залишається актуальною задачею. Ситуацію дещо спрощує той

факт, що для певних видів кооперативності й енергетичної неоднорідності були виведені формули, що в явному (аналітичному) виді подають зв'язки між параметрами моделей кооперативності й енергетичної неоднорідності [146].

### 3.1.2.1. Модель полідентатного зв'язування

В різних розділах хімії запропоновано декілька процедур для опису ефектів кооперативності [147–155]. Вибір придатної моделі повинен ґрунтуватися на її надійності, здатності до адекватного відтворення ізотерм адсорбції з коректним врахуванням статистичних особливостей вимірювань [140, 156], легкості в характеристикації ефектів кооперативності та можливості побудови моделі за методом «крок за кроком». Однією з таких моделей є модель полідентатного зв'язування (МПЗ) [147–149], яка є потужним інструментом для виявлення і кількісного визначення впливу ефектів кооперативності.

Дана модель – різновид загальної решіткової моделі адсорбції, яка розглядає поверхню адсорбента як ансамбль незалежних сорбційних центрів  $\overline{Q}_q$ , кожен з яких містить  $q$  закріплених активних груп  $\overline{Q}$  (для  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \overline{\text{NH}_2}$  – це іммобілізовані аміногрупи, для  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \overline{\text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  – це прищеплені на поверхню групи 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлориду). Взаємодію молекул / іонів зонду з активними центрами описують як ступінчастий процес, який характеризують  $q$  значеннями констант рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ :

$$\overline{Q}_q + S \quad \beta_1^{(q)} \quad \overline{Q}_q S, \quad (3.5)$$

$$\overline{Q}_q + 2S \quad \beta_2^{(q)} \quad \overline{Q}_q S_2, \quad (3.6)$$

...

$$\overline{Q}_q + qS \quad \beta_q^{(q)} \quad \overline{Q}_q S_q. \quad (3.7)$$



Підгінними параметрами моделі є розмір сорбційного центру  $q$ , питома концентрація центрів  $T = t_Q / q$  та константи рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ ,  $i = 1, 2, \dots, q$ .

Побудову МПЗ починають з малого значення  $q$  (наприклад,  $q = 1$  – така модель, фактично, відповідає моделі Ленгмюра). При фіксованому значенні  $t_Q$  з апроксимації залежності «склад-властивість» розраховують значення  $\beta_i^{(q)}$  ( $i = 1, q = 1$ ), мінімізуючи критерій

$$\chi^2_{\text{експ}} = \sum_{k=1}^N \xi_k^2, \quad k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.8)$$

де  $N$  – кількість експериментальних точок;

$\xi_k$  – зважені нев'язки, які розраховують як  $\xi_k = (A_k^{\text{розраховано}} - A_k^{\text{експеримент}}) \times w_k^{1/2}$ ,

$A$  – вимірювана величина (рівноважна концентрація або величина адсорбції сорбату,  $[S]$  або  $g$ , відповідно);

$w_k$  – статистичні ваги, призначені як  $w_k = 1 / \sigma_k^2$ ,

$\sigma_k^2$  – дисперсія величини  $A_k^{\text{експеримент}}$ , яку оцінюють за моделлю експериментальних похибок [129].

Найпростіша обґрунтована модель експериментальних похибок, що дозволяє урівняти вплив всіх вимірюваних величин на оцінювання підгінних параметрів, передбачає, що значення  $A$  вимірювалися з однаковими відносними стандартними відхиленнями  $\sigma_r$ . Тоді статистичні ваги розраховують як  $w_k = 1 / (A_k^2 \cdot \sigma_r^2)$ .

Одночасно зі значеннями  $\beta_i^{(q)}$  отримують матрицю їх дисперсій-коваріацій.

Модель визнають адекватною, якщо виконується нерівність  $\chi^2_{\text{експ}} < \chi^2_f(5\%)$  (де  $f = N - q$  число ступенів свободи), у протилежному випадку величину  $q$  збільшують і знов обчислюють  $\beta_i^{(q)}$ . Процес продовжують до побудови адекватної моделі.

Для МПЗ характерні декілька переваг порівняно з аналогами. По-перше, модель розроблено на основі загальної решіткової моделі адсорбції методами

статистичної термодинаміки при цілком прийнятних припущеннях [157, 158]. По-друге, інформацію про наявність та характер ефектів кооперативності легко отримати з результатів моделювання. За відсутності ефектів кооперативності для параметрів моделі  $q$ -дентатного зв'язування справедлива така рівність:

$$K_{i+1}^{(q)} / K_i^{(q)} = Y_i \equiv \frac{(q-i+1) \cdot (i+1)}{i \cdot (q-1)}, \quad (3.9)$$

де  $K_i^{(q)} = \beta_{i+1}^{(q)} / \beta_i^{(q)}$  – ступінчасті константи рівноваги;

$Y_i$  – статистичні фактори [159, 160].

За наявності позитивних ефектів кооперативності відношення ступінчастих констант перевищує статистичні фактори. Якщо ефекти кооперативності відсутні або негативні, виконується нерівність

$$K_q^{(q)} \dots K_{i+1}^{(q)} < K_i^{(q)} < K_{i-1}^{(q)} \dots K_1^{(q)} \quad (3.10)$$

Тому відхилення експериментально визначених констант  $K_i^{(q)}$  від нерівності (3.10) вказує на наявність позитивних ефектів кооперативності. По-третє, спираючись на результати Сімса [161], було показано [160–164], що якщо ізотерму адсорбції описує модель  $q$ -дентатного зв'язування (ступінчастого приєднання зондів  $S$  до центрів  $\overline{Q}_q$ ), то ту ж саму ізотерму можна описати моделлю енергетичної неоднорідності, в якій розглядають приєднання частинок  $S$  до  $q$  незалежних (не взаємодіючих) сорбційних центрів, причому між параметрами моделей існують однозначні зв'язки. Це означає, що в багатьох випадках застосування складних розрахункових процедур для характеристики енергетичної неоднорідності стає непотрібним. Нарешті, модель надає можливість оцінити  $\beta_i^{(q)}$  в статистично обґрунтований спосіб і отримати надійні оцінки значень  $t_Q$ . Крім цього, перевірка гіпотези про ідеальний характер адсорбції є невід'ємним кроком побудови моделі.

### 3.1.2.2. Модель хімічних реакцій

Модель хімічних реакцій [97, 99] (МХР), як і МПЗ, теж є різновидом загальної решіткової моделі адсорбції. Її відмінність від МПЗ полягає в тому, що крім ступінчастих процесів допускають проходження таких реакцій, як утворення поліядерних або змішаних комплексів, наприклад:



де  $q, s$  – стехіометричні індекси;

$\beta_{qs}$  – концентраційна константа рівноваги

$$\beta_{qs} = \frac{[\overline{Q}_q S_s]}{[\overline{Q}]^q \cdot [S]^s}. \quad (3.12)$$

Підгінними параметрами виступають кількість сортів продуктів реакцій, стехіометричні індекси у хімічних рівняннях та константи рівноваги.

Побудова моделі розпочинається із формулювання найпростішої гіпотези про реакції, які відбуваються на поверхні. Відтворення результатів вимірювання в межах експериментальних похибок забезпечують шляхом включення до складу моделі декількох типів хімічних форм. Для розрахунку констант рівноваг  $\beta_{qs}$  при фіксованих гіпотезах про стехіометричний склад продуктів реакції мінімізують функціонал (3.8), а адекватність моделі оцінюють за критерієм  $\chi^2$ . У випадку неадекватності моделі її доповнюють іншими реакціями. Особливості закріплених реагентів у порівнянні з нативними аналогами можуть проявлятися в аномальному складі та/або стійкості утворених комплексів. У деяких випадках утворення хімічних форм, що включені до складу моделі, не вдається підтвердити незалежними методами, а тому побудовані моделі набувають формального характеру.

### 3.1.2.3. Модель біографічної енергетичної неоднорідності поверхні

В цій моделі припускають, що внаслідок неоднорідності топографії поверхні, різної сольватації функціональних груп, різних розмірів пор та впливу інших факторів стехіометрично ідентичні адсорбційні центри  $\bar{Q}$  мають різну спорідненість до зондів і за ізотермою адсорбції знаходять функцію розподілу центрів  $\bar{Q}$  за константами рівноваги [99]. Для цього знаходять розв'язок системи рівнянь

$$\theta([S]) = \frac{g(S)_k}{t_Q} = \sum_{j=1}^J p(\beta_j) \times \frac{\beta_j \cdot [S]_k}{1 + \beta_j \cdot [S]_k}, k = 1, 2, \dots, N, \quad (3.13)$$

де  $p(\beta_j)$  – частка центрів, для яких характерна константа рівноваги  $\beta_j$ ,  $J$  – кількість центрів з різними константами  $\beta_j$ .

Одним із прийнятних способів розрахунку густини розподілу  $p(\beta_j)$  є алгоритм [99], заснований на методі максимуму ентропії [165]. Він потребує мінімальної кількості апріорних припущень про властивості розв'язку і статистичні властивості первинних експериментальних даних. Якість апроксимації ізотерми адсорбції моделлю оцінюють за значеннями стандартного відхилення  $\sigma = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N (g([S])^{\text{розр}} - g([S])^{\text{експ}})^2$  та найбільшої абсолютної величини  $\Delta = |g([S])^{\text{розр}} - g([S])^{\text{експ}}|$ .

### 3.1.3. Опис рівноваг адсорбції іонних барвників в моделях іонного обміну

Для опису рівноваг адсорбції аніонних барвників слабо- та сильноосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними аніонообмінниками використовували моделі іонного обміну [78]. У найпростішому варіанті моделі іонного обміну, що описує адсорбцію аніонів барвників матеріалами із закріпленими катіонними центрами  $\sim \text{Cat}^+$  (для

матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  – протоновані аміногрупи  $\sim \text{NH}_3^+$ , для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  – катіон 1-пропіл-3-метилметилімідазолію ( $\sim \text{Imd}^+$ ) центр зв'язування містить одну групу. Процес зв'язування аніонів барвника ( $\text{An}^-$ ) подає таке хімічне рівняння:



де  $\overline{\sim \text{Cat}^+}$  – поверхневий центр зв'язування;

$\text{Z}^-$  – протиіон (позначено всі можливі іонообмінні аніони, присутні у системі, –  $\text{Cl}^-$  та аніони компонентів буферних розчинів);

$\beta$  – константа іонообмінної рівноваги.

В даному випадку підгінними параметрами моделі є значення  $t_0$  та  $\beta$ . Якщо найпростіша модель не відтворює експериментальні дані в межах похибок експерименту, її доповнюють іншими реакціями, збільшуючи кількість підгінних параметрів.

Підгінні параметри розраховували мінімізацією функціоналу (3.8), адекватність моделі оцінювали за критерієм  $\chi^2$ . Точність оцінки  $\beta$  перевіряли із застосуванням процедури перехресного оцінювання (крос-валідації, leave-one-out cross-validation) [166], знаходячи інтервали варіювання ( $\Delta$ ) підгінних параметрів моделі при послідовному видаленні з масиву даних, що обробляються, по одній експериментальній точці.

### 3.1.4. Моделі для опису кінетики адсорбції барвників

Кінетику адсорбції барвників вивчали на прикладі матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ . Для апроксимації експериментальних залежностей величин  $g_t$  від часу ( $t$ ) застосовували декілька моделей (табл. 3.1): псевдо-першого порядку, псевдо-другого порядку, Єловича, Вебера-Морріса [167].

## Кінетичні моделі адсорбції

Модель	Рівняння моделі в інтегральній формі	Підгінні параметри моделі
псевдо-першого порядку	$g_t = g_e \cdot [1 - \exp(-k_1 t)]$	$g_t$ та $g_e$ – питома концентрація адсорбованих барвників в момент часу $t$ та максимально досяжна, $k_1$ – константа швидкості реакції.
псевдо-другого порядку	$g_t = \frac{k_2 g_e^2 t}{1 + k_2 g_e t}$	$k_2$ – константа швидкості реакції.
Словича (хемосорбція)	$g_t = \frac{1}{\delta} \ln(a \cdot \delta) + \frac{1}{\delta} \ln(t)$	$a$ – початкова швидкість адсорбції, $\delta$ – константа, яка залежить від ступеня покриття поверхні та енергії активації хемосорбції.
Вебера–Морріса (дифузія в порах)	$g_t = k_d t^{1/2} + G$	$k_d$ – константа швидкості міжчасткової дифузії, $G$ – константа, що залежить від товщини зв'язаного дифузійного шару.

### 3.2. Пошук оптимальної моделі для відтворення адсорбційних рівноваг на поверхні органо-кремнеземних матеріалів

На прикладі аміновмісного ормосилу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  розглянемо придатність деяких моделей для відтворення адсорбційних рівноваг. Основні характеристики матеріалу та експериментальні дані наведено в роботі [A1].

На першому етапі дослідження протолітичні рівноваги за участю іммобілізованих аміногруп спробували описати за допомогою моделі ідеальної

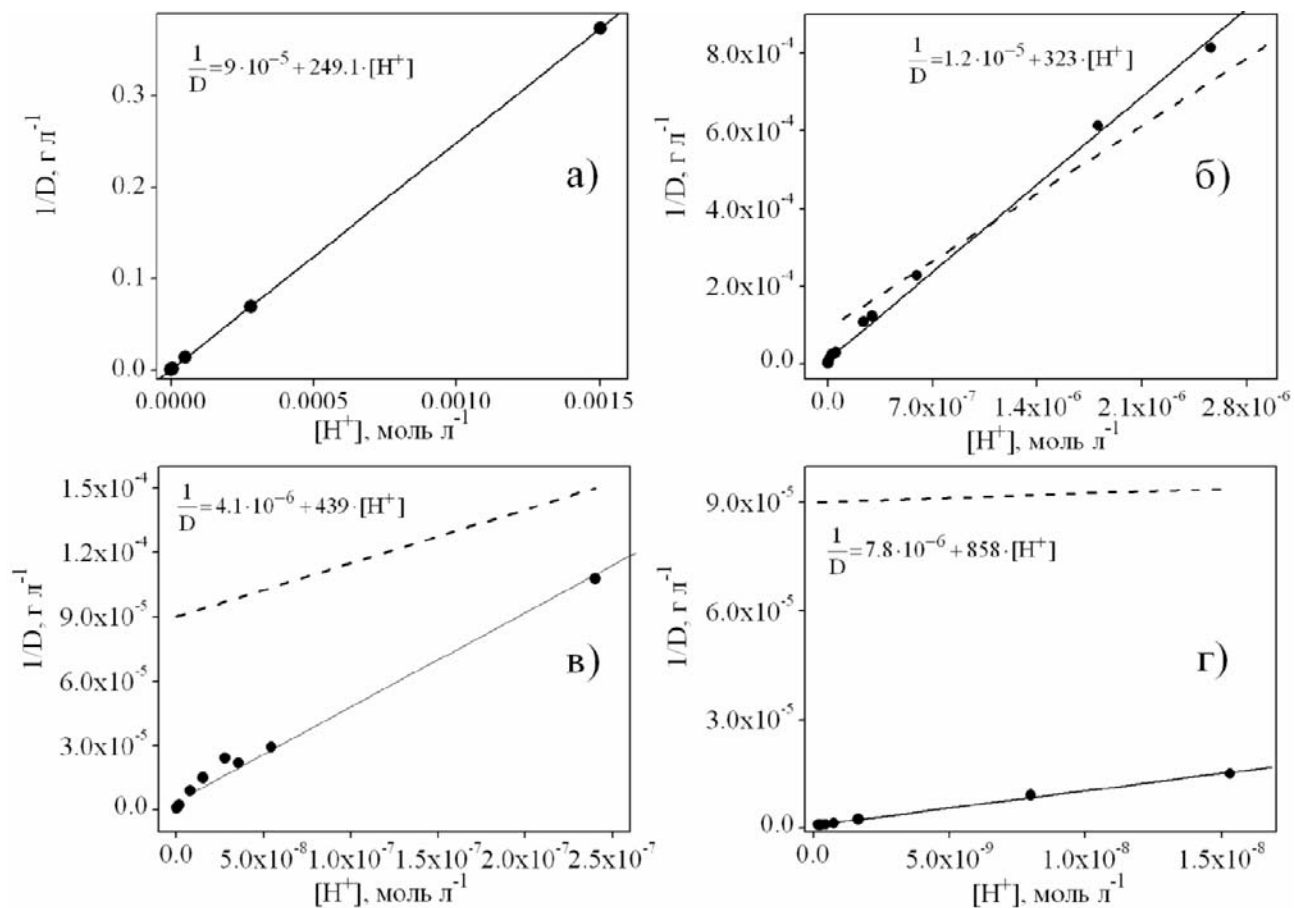
адсорбції. В рамках цієї моделі зв'язування іонів  $H^+$  поверхневими групами можна представити за допомогою реакції (3.15)



Для параметричної ідентифікації моделі застосували лінеаризоване рівняння Ленгмюра (3.3). Лінійність залежності  $(1/D)$  від рівноважної концентрації іонів гідрогену  $H^+$  (рис. 3.1а) можна розцінювати як ознаку застосовності моделі ідеальної адсорбції. Але більш ретельний аналіз експериментальних даних показує, що при зменшенні діапазону концентрацій  $[H^+]$  рівняння (3.3) продовжує відтворювати експериментальні залежності  $(1/D)$  від  $[H^+]$  (рис. 3.1б-3.1г, табл. 3.2), але параметри моделі суттєво змінюються: значення сорбційної ємності  $(t_Q)$  зменшується майже в чотири рази, а константа рівноваги  $K_L$  – у сто разів. Очевидно, що модель ідеальної адсорбції в даному випадку не може застосовуватися, а до висновків про ідеальний характер адсорбції, до яких приходять на основі лінійного характеру залежності  $(1/D)$  від  $[H^+]$ , необхідно підходити з великою обережністю. Застосування замість звичайного лінійного МНК його крос-валідаційного варіанту або використання зваженого лінійного МНК при внесенні статистичних ваг, що урівнюють внесок усіх експериментальних точок, приведе, звичайно, до статистично обґрунтованого висновку про неможливість використання моделі ідеальної адсорбції, але при цьому процедура перевірки гіпотез втрачає простоту та наочність. Також необхідно зазначити, що регресійний аналіз лінеаризованих ізотерм адсорбції є ненадійним методом оцінки параметрів ізотерм адсорбції, оскільки при перетворенні вихідних нелінійних моделей у лінійні порушується одна з основних гіпотез методу найменших квадратів [168]. В цілому, аналіз ізотерм адсорбції за допомогою лінеаризованих форм рівняння Ленгмюра допомагає визначити лише попередні оцінки значень ефективної сорбційної ємності та констант рівноваги.

Результати застосування рівняння (3.3) для апроксимації адсорбції іонів  $\text{H}^+$  матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$

Номер рисунка	Інтервал $[\text{H}^+]$ , моль $\text{л}^{-1}$	$t_Q$ , моль $\Gamma^{-1}$	$\lg K_L$	$r$
3.1.а	$1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-3}$	$4.014 \cdot 10^{-3}$ ( $2 \cdot 10^{-6}$ )	6.5 (0.3)	0.999
3.1.б	$1.8 \cdot 10^{-10} - 2.6 \cdot 10^{-6}$	$3.1 \cdot 10^{-3}$ ( $4 \cdot 10^{-4}$ )	7.4 (0.2)	0.998
3.1.в	$1.8 \cdot 10^{-10} - 2.4 \cdot 10^{-7}$	$2.3 \cdot 10^{-3}$ ( $1 \cdot 10^{-4}$ )	7.8 (0.2)	0.995
3.1.г	$1.8 \cdot 10^{-10} - 1.5 \cdot 10^{-8}$	$1.04 \cdot 10^{-3}$ ( $2 \cdot 10^{-5}$ )	8.5 (0.1)	0.998



**Рис. 3.1.** Перевірка придатності моделі ідеальної адсорбції за допомогою рівняння (3.3). Пунктирними лініями на рисунках б – г подано залежність  $(1/D)$  від  $[\text{H}^+]$ , отриману при аналізі повного масиву експериментальних даних (рисунок а)



Оскільки модель ідеальної адсорбції виявилася непридатною для опису рівноваг протонування іммобілізованих аміногруп, звернулися до більш складних моделей.

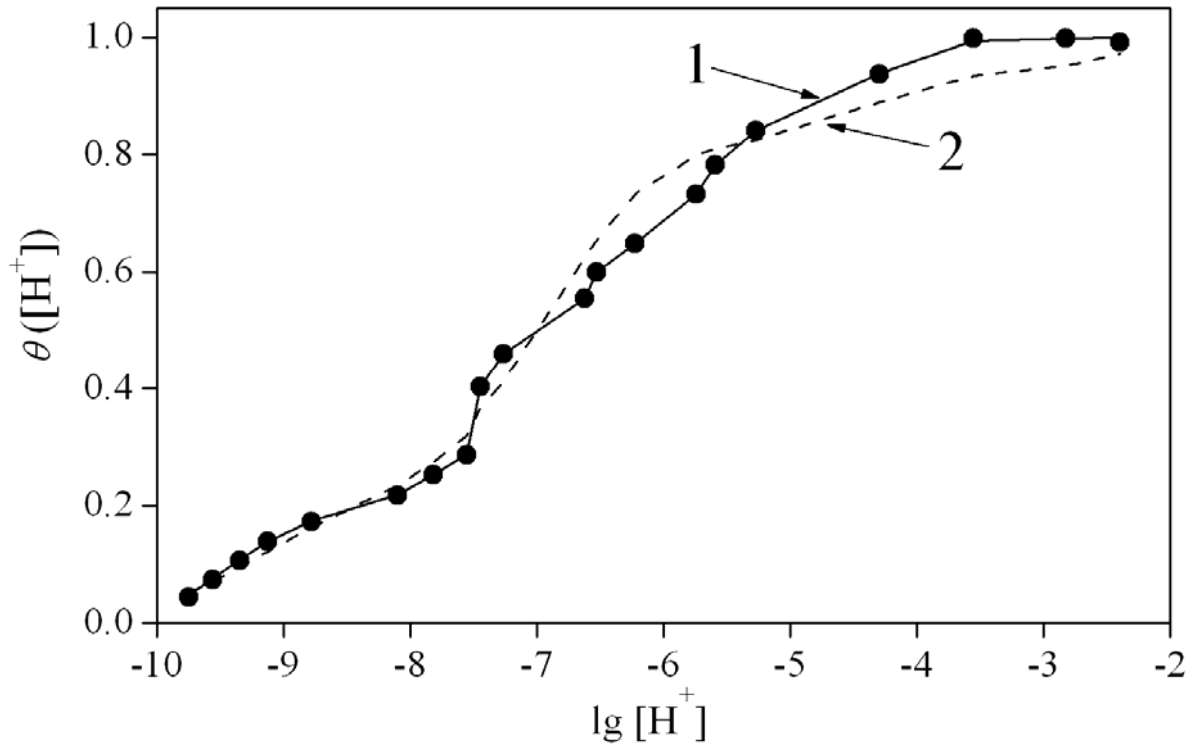
Розглянемо результати побудови МПЗ. Модель монодентатного зв'язування ( $q = 1$ ), а до неї зводиться і модель хімічних реакцій при врахуванні лише реакції (3.15), не забезпечує адекватного відтворення експериментальних даних (табл. 3.3). Моделлю бідентатного зв'язування ( $q = 2$ ) теж не вдається описати експериментальну ізотерму адсорбції,  $\chi_{\text{експ}}^2 = 55 > \chi_{f=18}^2 (5\%) = 28$ , (табл. 3.3). Адекватного опису рівноваг протонування іммобілізованих аміногруп вдалося досягти лише моделлю тридентатного зв'язування ( $q = 3$ )  $\chi_{\text{експ}}^2 = 23 < \chi_{f=17}^2 (5\%) = 28$  (табл. 3.3, рис. 3.2). Відповідно до результатів моделювання, на адсорбцію іонів  $\text{H}^+$  впливають сильні ефекти негативної кооперативності – при теоретичних значеннях  $Y_1 = 3$  і  $Y_2 = 1.5$  відношення ступінчастих констант рівноваги складають  $K_2^{(3)}/K_1^{(3)} = 0.01$  і  $K_3^{(3)}/K_2^{(3)} = 0.02$ , відповідно.

Адекватною експериментальним даним ( $\chi_{\text{експ}}^2 = 28 < \chi_{f=10}^2 (5\%) = 29$ ) виявилась МХР (рис. 3.2), в якій реакцію протонування аміногруп (3.15) доповнює реакція їх гомоспряження  $\overline{QH^+} + \overline{Q} = \overline{Q_2} H^+$ . Розраховані значення підгінних параметрів складають  $\lg \beta = 7.11 (0.03)$ ,  $\lg K_\Gamma = 3.76 (0.04)$ .

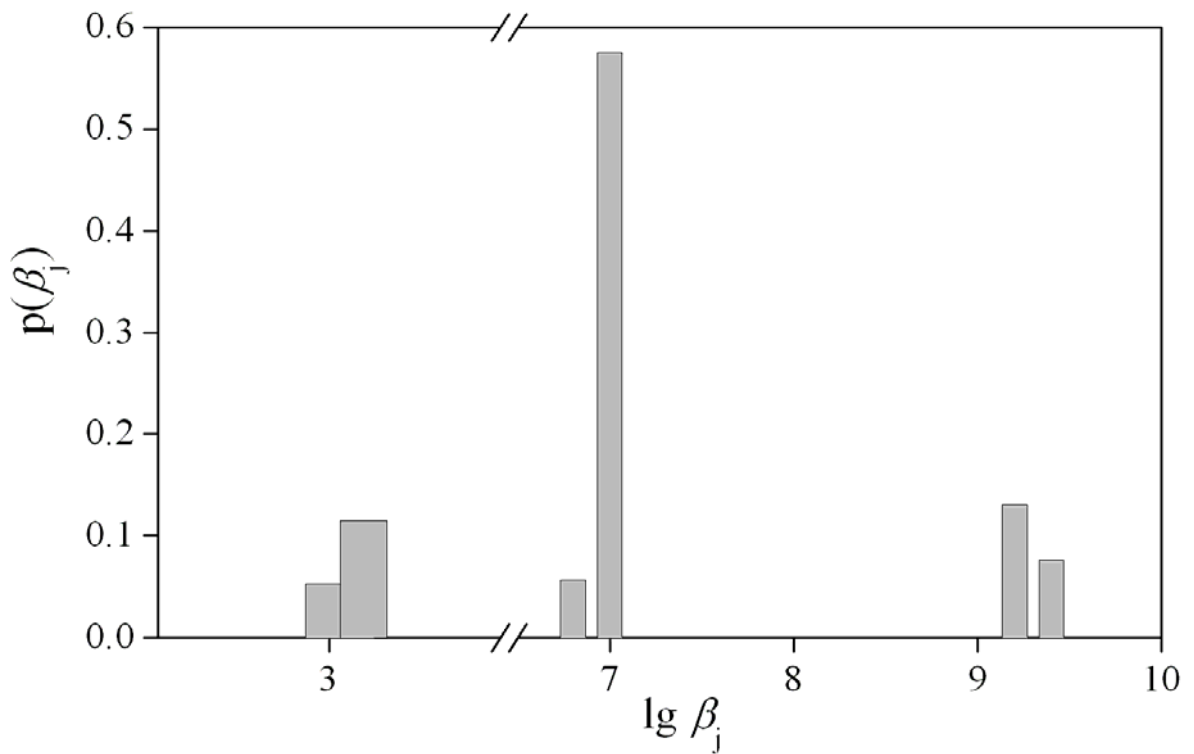
Таблиця 3.3

**Моделі полідентатного зв'язування для опису адсорбції іонів  $\text{H}^+$   
матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \overline{\text{NH}_2}$**

$q$	$\lg K_i^{(q)}$			$\chi_{\text{експ}}^2$	$f$	$\chi_f^2 (5\%)$
	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$			
1	8.37 (0.14)	—	—	182	19	30
2	8.71 (0.07)	5.78 (0.07)	—	55	18	28
3	8.96 (0.05)	6.98 (0.07)	5.30 (0.07)	23	17	28



**Рис. 3.2.** Відтворення експериментальних ступенів протонування закріплених аміногруп  $\theta([H^+])$  від  $\lg [H^+]$  моделями тридентатного зв'язування і хімічних реакцій (1) та моделлю біографічної енергетичної неоднорідності (2)



**Рис. 3.3.** Розподіл адсорбційних центрів на поверхні матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2$  за логарифмами констант протонізації аміногруп

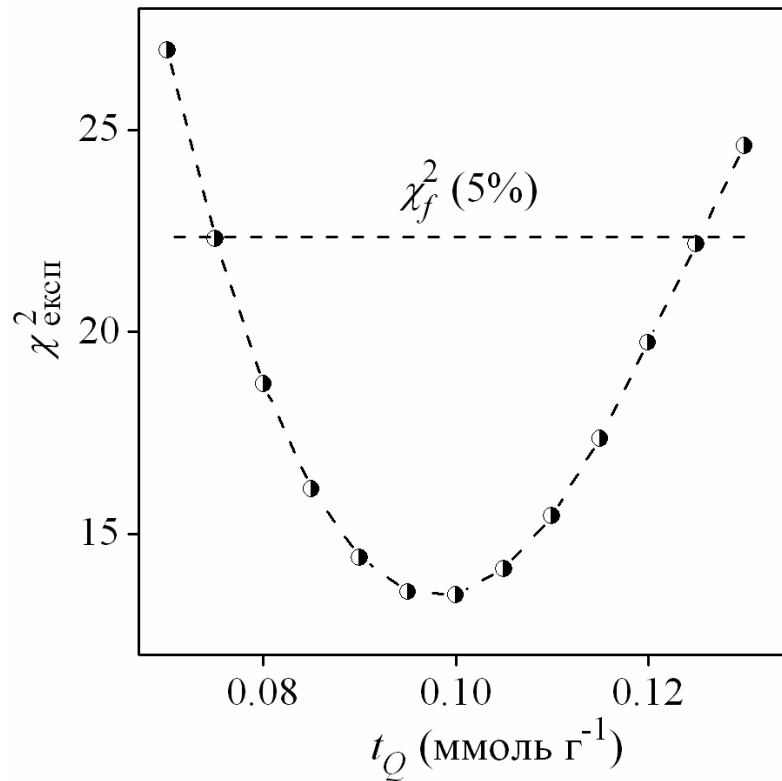
За допомогою МБН встановлено, що на поверхні аміновмісного ормосилу присутні три види адсорбційних центрів, які відрізняються за своєю основністю (рис. 3.3). Переважаюча більшість адсорбційних центрів характеризується константою протонування  $\beta = 10^7$ , що близька до константи протонування, знайденої в моделі хімічних реакцій. Крім того, присутні центри, основність яких співпадає з основністю *n*-пропіламіну в розчинах, а також невелика кількість центрів, що мають низьку спорідненість до іонів  $H^+$ . Незважаючи на досить низькі значення абсолютної величини параметра  $\Delta = 0.125$  та стандартного відхилення  $\sigma = 0.05$ , МБН за якістю відтворення експериментальних даних поступається моделям хімічних реакцій та моделі тридентатного зв'язування (рис. 3.2).

Оцінюючи результати побудови моделей, можна зробити такий висновок. Оскільки модель біографічної енергетичної неоднорідності відтворює експериментальні дані гірше, ніж інші моделі, то від її застосування для характеристики адсорбційних рівноваг можна відмовитися. Моделі хімічних реакцій і полідентатного зв'язування еквівалентні за якістю апроксимації результатів вимірювання. Проте в МХР гіпотезу про утворення продукту реакції гомоспряження аміногруп неможливо підтвердити незалежними даними, а тому вона може розглядатися лише як формальний прийом. Для МПЗ не характерний такий недолік, і ця модель видається найбільш придатною для відтворення адсорбційних рівноваг.

### **3.3. Процедура одночасного визначення констант адсорбційних рівноваг та концентрації адсорбційних центрів**

Важливим параметром МПЗ є ефективна сорбційна ємність  $t_Q$ . Одна з проблем моделювання сорбційних рівноваг полягає в тому, що декілька величин  $t_Q$  можуть забезпечувати адекватне відтворення експериментальних даних (рис. 3.4). У роботі [19] для одночасного визначення  $t_Q$  та  $\beta_i^{(q)}$  був

розроблений алгоритм, заснований на поєднанні методу  $M$ -оцінювання за П. Х'юбером та теорії нечітких множин. Незважаючи на точність алгоритму, він є складним і потребує застосування громіздкого математичного апарату. У даній роботі запропоновано більш просту процедуру визначення  $t_Q$  та  $\beta_i^{(q)}$ , яка забезпечує аналогічні результати, що й метод [19].



**Рис. 3.4.** Залежність  $\chi^2_{\text{експ}}$  від  $t_Q$  при апроксимації моделлю бідентатного зв'язування ізотерми адсорбції  $\text{CoCl}_2$  з етанольного розчину матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$

Розглянемо етапи процедури. На першому етапі знаходять припустимий інтервал варіювання  $t_Q$  (всі  $t_Q$  із цього інтервалу дозволяють побудову адекватних моделей). Для грубої оцінки  $t_Q$  можна використати дані елементного аналізу або результати застосування лінеаризованого рівняння Ленгмюра (3.3). При фіксованому значенні  $q$  проводять моделювання для декількох значень  $t_Q$ , рівномірно розподілених в інтервалі  $0 < t_Q < T_Q$  ( $T_Q$  –

максимальна оцінка питомої концентрації сорбційних центрів). 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

$$\bar{t}_Q = \sum_{j=1}^J t_{Q_j} \times \frac{(\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1}}{\sum_{j=1}^J (\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1}}, \quad (3.16)$$

де  $J$  – кількість значень  $t_Q$ , для яких знайдено адекватні моделі. Зі статистичної точки зору, всі значення  $t_Q$ , що відповідають адекватним моделям, є нерозрізненими. Проте моделі, для яких характерні менші значення  $\chi_{\text{експ}}^2$ , виглядають більш вагомими, а тому присвоєння їм статистичних ваг  $(\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1} / \sum_{j=1}^J (\chi_{\text{експ}}^2)_j^{-1}$  робить їх більш важливими.

На останньому етапі, використовуючи середньозважену оцінку  $\bar{t}_Q$ , здійснюють розрахунок остаточних значень  $\beta_i^{(q)}$  разом із коваріаційною матрицею.

На основі результатів побудови моделей для опису протолітичних рівноваг іммобілізованих аміногруп ормосилів (розділ 3.2) та алгоритму процедури для визначення параметрів  $t_Q$  та  $\beta_i^{(q)}$ , описаної вище, можна запропонувати загальну схему моделювання адсорбційних рівноваг:

1) здійснити первинний аналіз ізотерми адсорбції за допомогою рівняння (3.3) та отримати попередні оцінки ефективної сорбційної ємності та константи рівноваги разом з інформацією про можливий неідеальний характер адсорбції;

2) перевірити придатність моделі ідеальної адсорбції в межах моделі полідентатного зв'язування ( $q = 1$ ). Прийняти гіпотезу про ідеальність

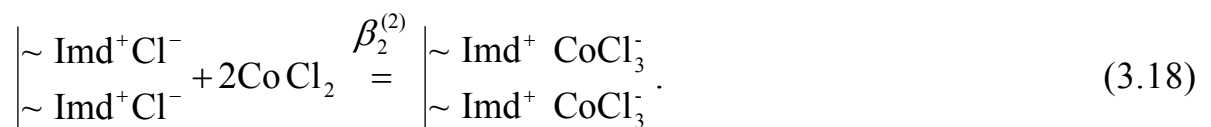
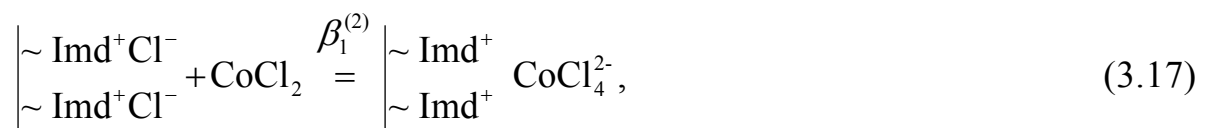
адсорбції, якщо одне чи декілька значень  $t_Q$  забезпечують адекватність результатів моделювання експериментальним даним. У протилежному випадку збільшити  $q$  та повторити розрахунки;

3) для набору ідентифікованих адекватних моделей розрахувати середньозважені величини  $\overline{t_Q}$  та відповідні константи рівноваги  $\beta_i^{(q)}$ ;

4) перевірити виконання нерівності (3.10) і зробити висновок про вплив на адсорбційні рівноваги ефектів кооперативності.

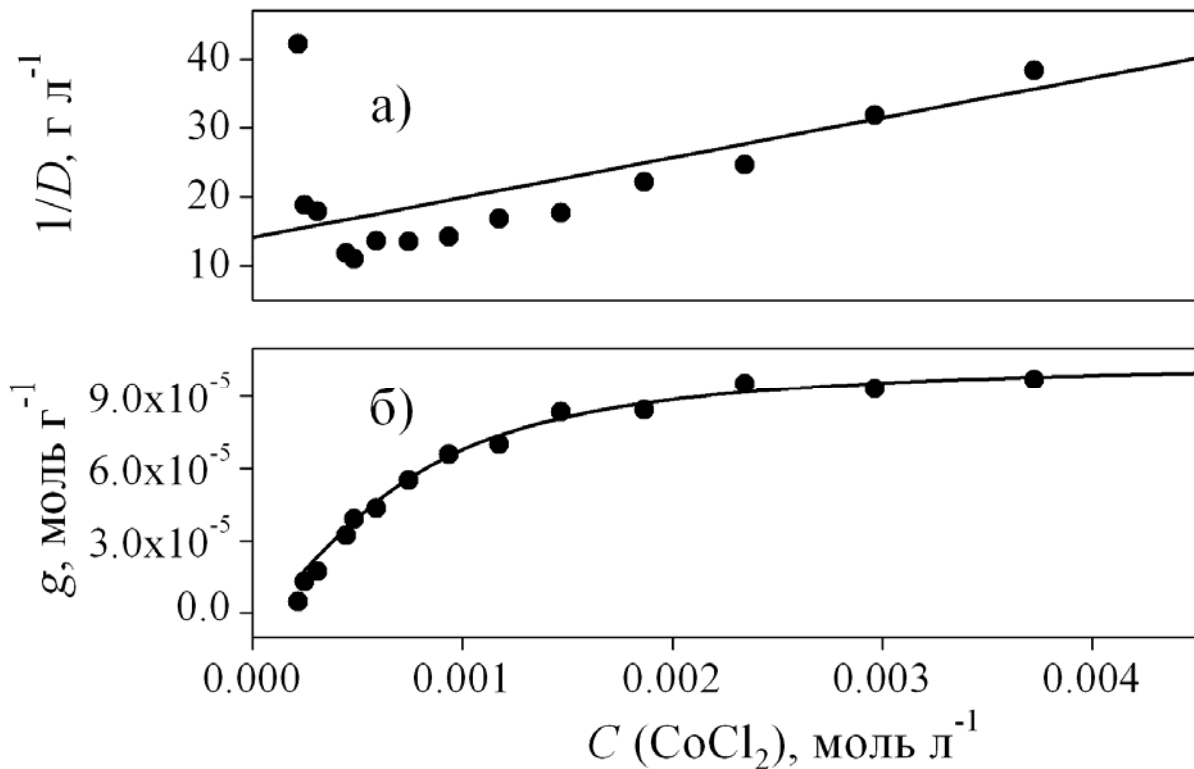
Розглянемо використання описаної схеми на прикладі моделювання рівноваг адсорбції  $\text{CoCl}_2$  з етанольних розчинів на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ . Моделювання рівноваг тимчасово проводиться без урахування процесу дисоціації солі. Застосувавши лінеаризоване рівняння Ленгмюра (3.3), можна дійти до висновку, що на адсорбцію впливають позитивні ефекти кооперативності, оскільки залежність  $(1/D)$  від  $[\text{CoCl}_2]$  є увігнутою вниз (рис. 3.5а). Для всіх можливих значень  $t_Q$  модель монодентатного зв'язування ( $q = 1$ ) не забезпечує адекватного відтворення експериментальних даних. Мінімальне значення  $\chi_{\text{експ}}^2$  становило 53.5, тоді як значення  $\chi_{f=14}^2$  (5%) = 23.7.

Адекватного відтворення рівноваг (рис. 3.5б) вдалося досягти моделлю бідентатного зв'язування, яка враховувала такі реакції:



Інтервал  $t_Q$ , що забезпечує адекватну апроксимацію експериментальних даних, становить 0.075–0.125 ммоль  $\text{г}^{-1}$  (рис.3.4). Значення підгінних параметрів моделі, визначені за описаною вище процедурою, складають:  $\lg\beta_1^{(2)} = 2.4(0.5)$ ,  $\lg\beta_2^{(2)} = 6.38(0.05)$  та  $\overline{t_Q} = 0.10$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ , тоді як за методом [19] отримали такі оцінки:  $\lg\beta_1^{(2)} = 2.3$ ,  $\lg\beta_2^{(2)} = 6.39$  та  $\overline{t_Q} = 0.11$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ . Значення параметрів

практично збігаються, й, отже, алгоритм [19] можна замінити менш складною процедурою.



**Рис. 3.5.** Апроксимація ізотерм адсорбції  $\text{CoCl}_2$  з етанольних розчинів матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  лінеаризованим рівнянням Ленгмюра (а) та моделлю бідентатного зв'язування (б)

### Висновки до розділу 3

1) Лінеаризоване рівняння Ленгмюра для апроксимації експериментальних ізотерм адсорбції сорбатів на поверхні нітрогеновмісних орґано-кремнеземних матеріалів може використовуватися лише для визначення попередніх оцінок сорбційної ємності та константи рівноваги.

2) Модель полідентатного зв'язування найбільш придатна для застосування при описі адсорбційних рівноваг на поверхні орґано-кремнеземних матеріалів. Модель забезпечує адекватне відтворення рівноваг та дозволяє виявити і кількісно оцінити вплив ефектів кооперативності на адсорбцію.

3) В рамках моделі бідентаного зв'язування запропоновано спрощену процедуру одночасного визначення констант сорбційних рівноваг та ефективної сорбційної ємності. Близькість отриманих в даній роботі значень підгінних параметрів моделі до величин, розрахованих за допомогою більш статистично обґрунтованого і в той же час більш складного методу, підтверджує доцільність використання запропонованої процедури при аналізі сорбційних рівноваг.



## РОЗДІЛ 4

### ХАРАКТЕРИСТИКА МАТЕРІАЛІВ

*Синтезовані орґано-кремнеземні матеріали є мезопоруватими матеріалами з достатньо високою питомою площею поверхні ( $\sim 100 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  та  $220 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$  для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ ). Орґанічний модифікатор зв'язується з каркасом матриці в усіх матеріалах лише через один ковалентний зв'язок Si–C. Питомі концентрації функціональних груп на поверхні ормосилів становлять  $3.28 \pm 0.05 \text{ моль}^2 \text{ г}^{-1}$  ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ ) та  $3.01 \pm 0.05 \text{ моль}^2 \text{ г}^{-1}$  ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ ), а на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  –  $1.00 \pm 0.02 \text{ моль}^2 \text{ г}^{-1}$ . Для всіх матеріалів поверхнева концентрація силанольних груп є досить високою. Зондування поверхні орґано-кремнеземних матеріалів бетаїновими індикаторами Райхардта показало, що властивості середовища у приповерхневому шарі досліджених гібридних матеріалів наближаються до характеристик водно-орґанічних сумішей та полярних орґанічних розчинників.*

*Основна частина наведених результатів опублікована в роботах A2-A17.*

#### 4.1. Морфологічні властивості матеріалів

Морфологію матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , добутих золь-гель методом, досліджено за допомогою електронної мікроскопії. Як видно із СЕМ-зображень (рис. 4.1), матеріали складаються із зернистих частинок (умовно морфологічні типи 2D, 3D – з переважанням двох та трьох розмірів [104]).

За допомогою просвітної 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  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  утворений частинками розміром 400–500 нм (рис. 4.2).

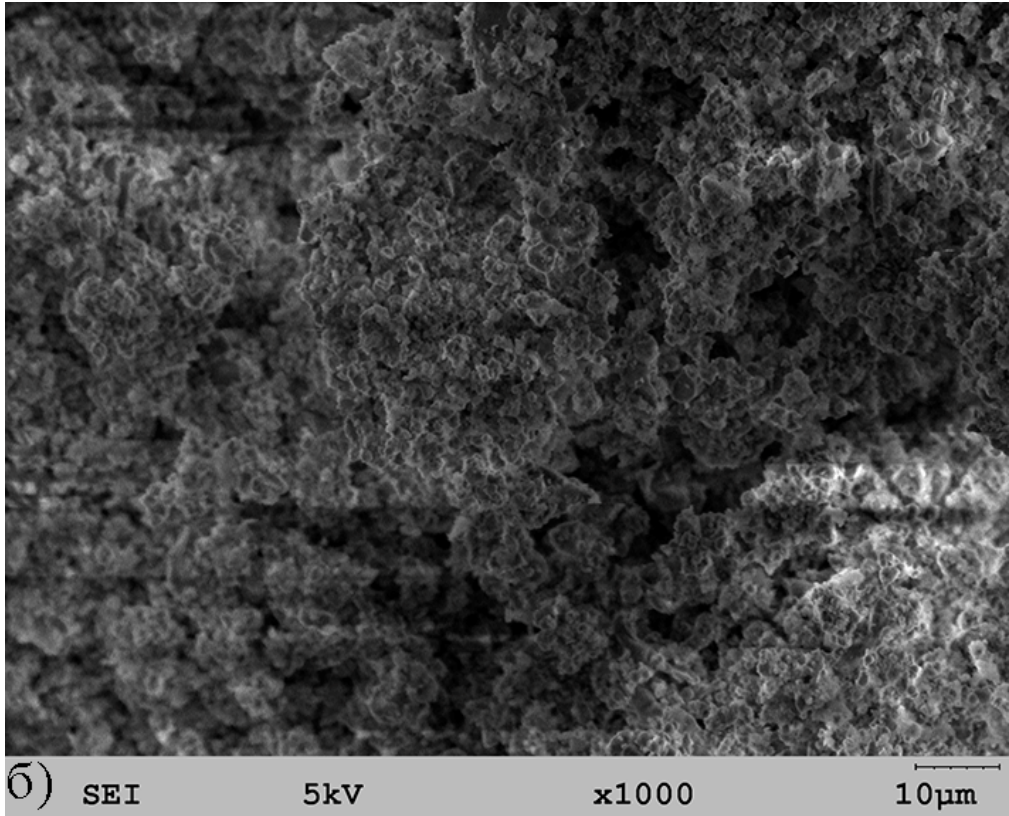
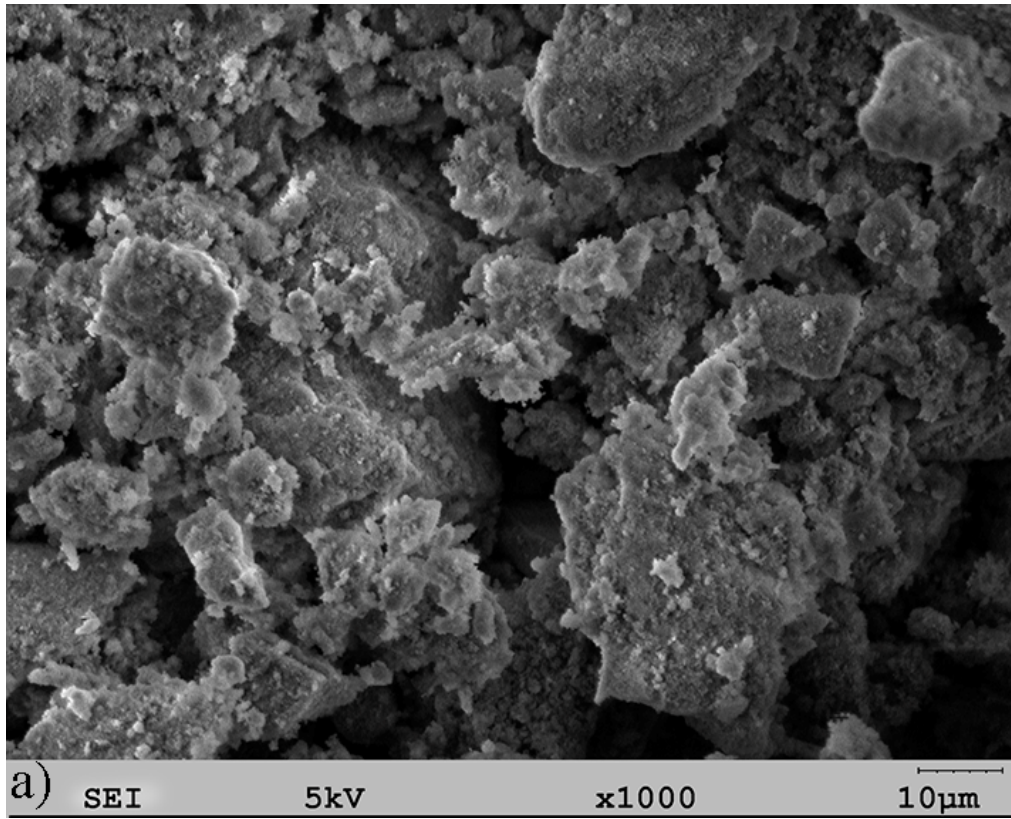
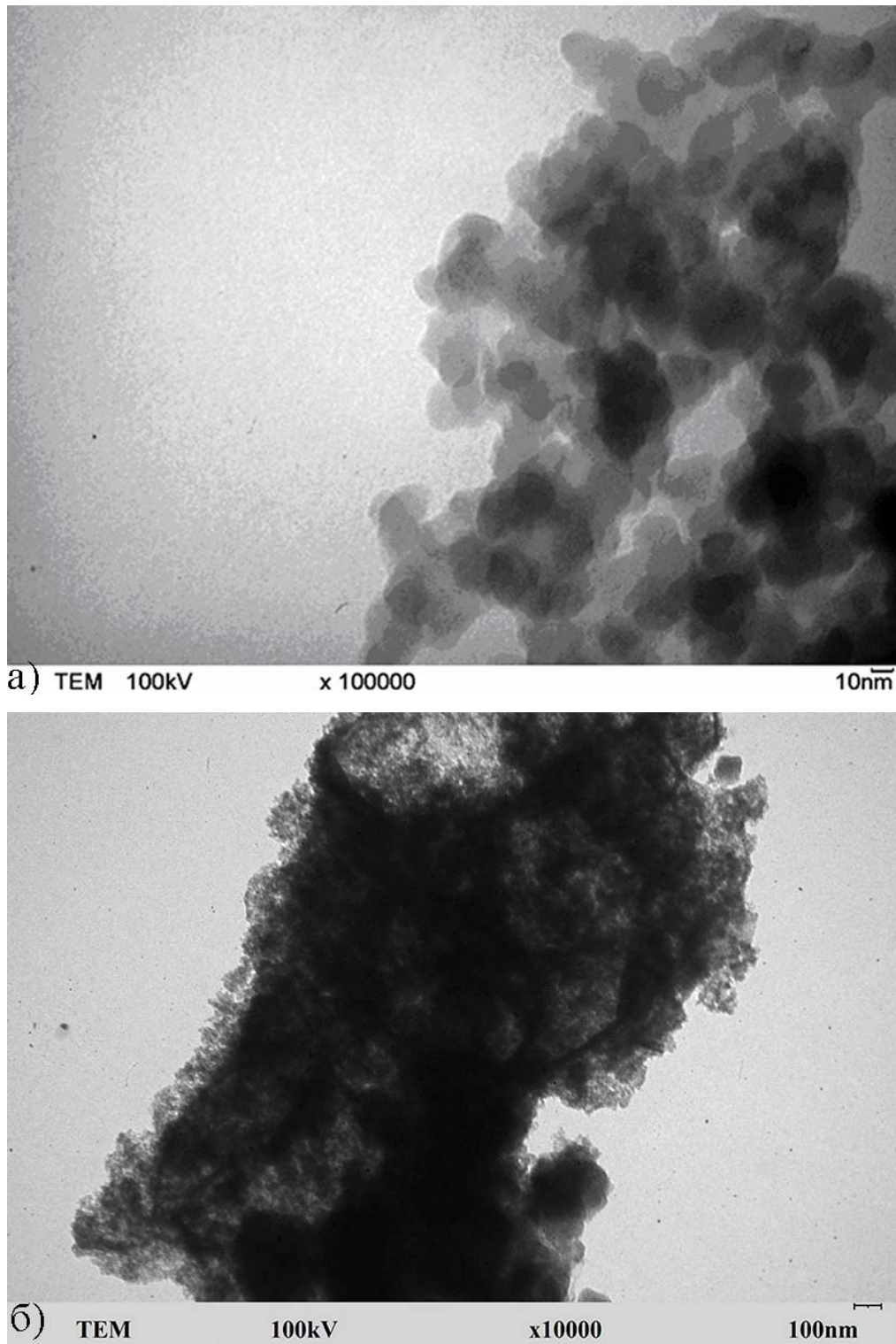


Рис. 4.1. СЕМ-зображення матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (1) (a) та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (2)

(б)

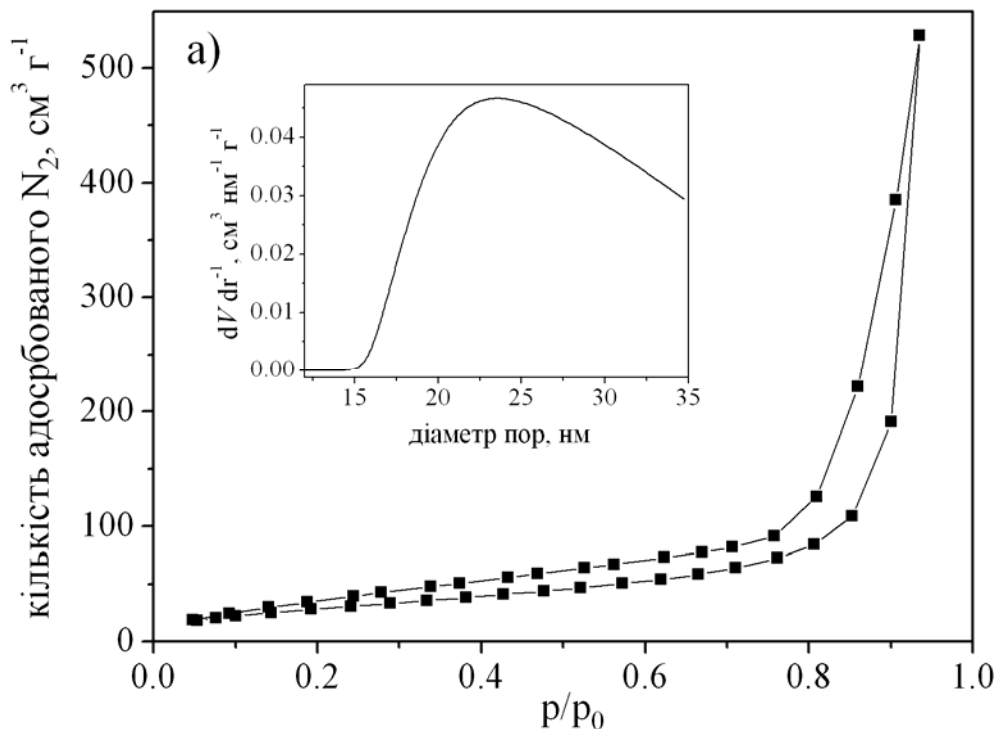


**Рис. 4.2.** TEM-зображення матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (1) (a) та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (2) (б)

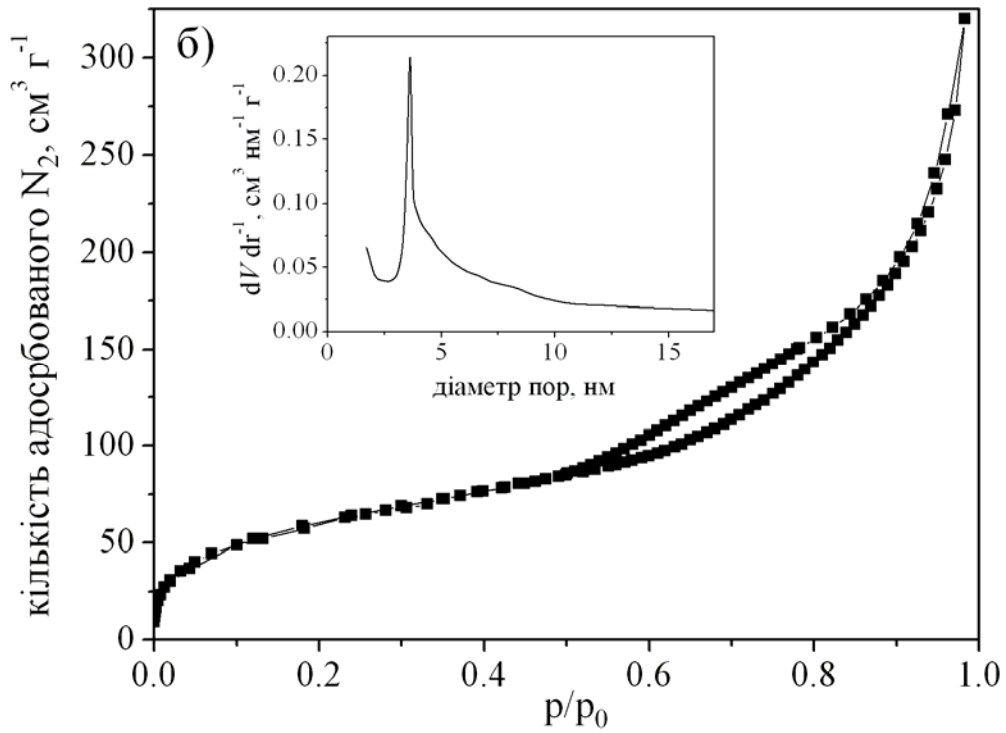
Відповідно до класифікації IUPAC [169], ізотерми низькотемпературної сорбції-десорбції азоту матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (1) (рис. 4.3а) відносяться до V типу – розміри пор для таких сорбентів характеризуються широким інтервалом

варіювання. Ізотерми адсорбції матеріалами  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  (рис. 4.3б та 4.3в) належать до IV типу, який притаманний сорбентам, що мають однорідні за розмірами пори. На ізотермах адсорбції азоту матеріалами  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  присутні ділянки в області низьких тисків, які відповідають заповненню мономолекулярного шару та переходу до полімолекулярної адсорбції.

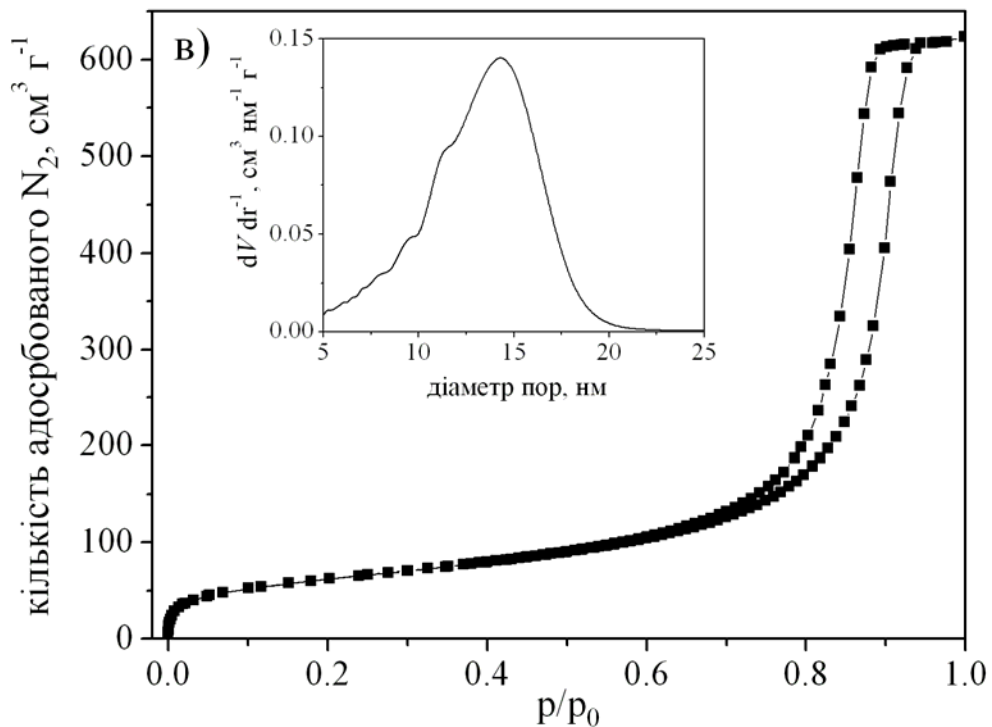
Наявність петлі гістерезису між адсорбційною і десорбційною гілками ізотерм для усіх трьох матеріалів є наслідком явища капілярної конденсації, яке характерне для мезопоруватих сорбентів. Для матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  (рис. 4.3 та 4.4) не спостерігається досягнення межі насичення при найвищому значенні  $p/p^\circ$ , тому криву гістерезису можливо віднести до типу НЗ, характерного для сорбентів із щілиноподібними порами [169]. Криву гістерезису для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  (рис. 4.5) можливо віднести до типу Н1. Ним характеризуються сорбенти, що складаються з агломератів майже однакових за розмірами сферичних частинок та мають однорідні за розмірами пори.



**Рис. 4.3.** Ізотерма сорбції-десорбції азоту при 77.4 К на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ . Вставлений рисунок – розподіл за розмірами пор



**Рис. 4.4.** Ізотерма сорбції-десорбції азоту при 77.4 К на поверхні матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$ . Вставлений рисунок – розподіл за розмірами пор



**Рис. 4.5.** Ізотерма сорбції-десорбції азоту при 77.4 К на поверхні матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ . Вставлений рисунок – розподіл за розмірами пор



**Морфологічні та структурні характеристики досліджуваних 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, $t_Q(\text{CHN}), \text{ ммоль г}^{-1}$	3.28 (0.05)	3.01 (0.05)	1.00 (0.02)

<sup>#</sup>Тут і далі в дужках вказана величина невизначеності.

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

Розраховані значення питомої площі поверхні, розміри та об'єми пор наведено в табл. 4.1. Питома площа поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , що розрахована за методом БЕТ, складає  $S_{\text{БЕТ}} = 147 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ , тоді як для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  ця величина становить  $110 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ . Така різниця зумовлена структурованістю  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , який був синтезований із використанням темплату, тоді як формування силоксанового каркасу матриці під час синтезу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  відбувалося неконтрольовано [13]. Як показано декількома авторами [6, 10, 11], використання темплату дає змогу отримувати орґано-кремнеземні матеріали із великою питомою площею поверхні ( $>400 \text{ м}^2 \text{ г}^{-1}$ ). Проте достатньо високий вміст іммобілізованих аміногруп ( $>1 \text{ ммоль г}^{-1}$ ) призводить до суттєвого зниження площі поверхні [58], що і пояснює помірно невелику питому площу поверхню  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  порівняно із іншими структурованими аміновмісними ормосилами. Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ , як і більшість ормосилів, отриманих

золь-гель методом без використання темплату, має пори, розміри яких коливаються в широкому діапазоні – від 20 до 30 нм, тоді як пори в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  переважно одного розміру – 3.6 нм.

Оскільки  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  був отриманий шляхом модифікації силікагелю, то доцільно порівняти морфологічні характеристики матеріалу та самого носія. При закріпленні органічного модифікатора на поверхні силікагелю спостерігається питома площа поверхні дещо зменшується – з 255 до 220 м<sup>2</sup> г<sup>-1</sup>. Таке явище зумовлене руйнуванням структурного порядку органічним модифікатором. Також разом з питомою площею дещо зменшується і розмір пор (від 13.5 до 12.4 нм), проте ці зміни знаходяться в межах статистичної невизначеності.

## 4.2. Структурні властивості матеріалів

Для встановлення складу і будови структурних одиниць органо-кремнеземних матеріалів використовували засоби твердотільної ЯМР-спектроскопії на ядрах нуклідів <sup>13</sup>C та <sup>29</sup>Si. Результати ЯМР-спектроскопії для <sup>13</sup>C підтверджують наявність лише одного сигналу для зв'язку Si–C між вуглецевим ланцюгом органічного модифікатора та каркасом матриці матеріалів (табл. 4.2).

В  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  присутні лише атоми C, які входять до складу амінопропільного хвоста. На це вказує наявність лише трьох сигналів для ядер <sup>13</sup>C (рис. 4.6а). Отже, процес гідролізу етоксигруп до силанольних відбувається повністю. Дещо незначний зсув сигналу для C2 в сторону слабких ppm обумовлений частковим протонуванням аміногрупи, що відбувається в результаті утворення водневих зв'язків із силанольними групами [111].

Для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  засоби ЯМР-спектроскопії дозволяють, крім визначення структури, також оцінити на якісному рівні ступінь вимивання ПАР. Як показують результати аналізу (рис. 4.7а), певна частка темплату

присутня в матеріалі. Це, головним чином, молекули, блоковані силоксановою матрицею в закритих порах і які зумовлюють зміщення хімічних зсувів для ядер  $^{13}\text{C}$  амінопропільного радикалу, але практично не впливають на властивості приповерхневого шару аміновмісного ормосилу [73].

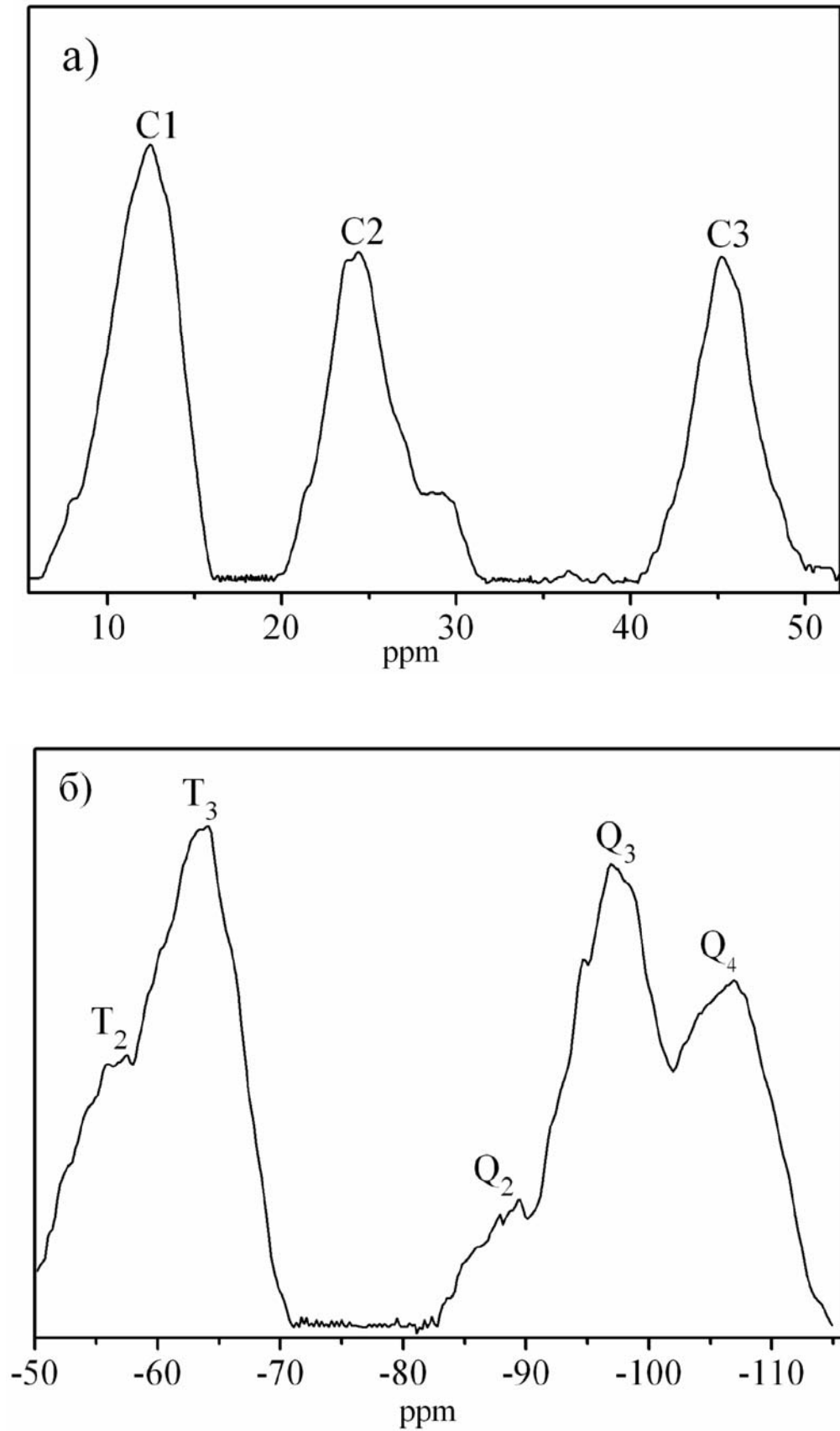
Таблиця 4.2

**Результати ЯМР-спектроскопії на ядрах  $^{13}\text{C}$  та  $^{29}\text{Si}$**

Позначення	Значення хімічного зсуву, ppm		
	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (1)	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (2)	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$
$\text{H}_2\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}$ (C1)	12.4	19.0	10.2
$\text{CH}_2\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{CH}_2$ (C2)	24.4	31.0	24.8
$\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-NH}_2$ (C3)	45.3	52.0	53.1
$\text{N-C}\underline{\text{H}}=\text{CH}$ (C4-C5)	–	–	124.7
$\text{N-C}\underline{\text{H}}=\text{N}$ (C6)	–	–	137.2
$\text{N-C}\underline{\text{H}}_3$ (C7)	–	–	37.5
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{O}$	–	–	47.2
$\underline{\text{C}}\text{H}_3\text{CH}_2\text{O}$	–	–	18.1
$\text{CH}_3\text{C}\underline{\text{H}}_2\text{O}$	–	–	59.3
* $\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{OR})(\text{OSi})_2$ (T <sub>2</sub> )	–56.7	–49.1	–56.1
$\text{C}\underline{\text{S}}\text{i}(\text{OSi})_3$ (T <sub>3</sub> )	–63.9	–57.7	–64.7
* $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{OSi})_2(\text{OR})_2$ (Q <sub>2</sub> )	–86.6	–81.0	–90.7
* $\underline{\text{S}}\text{i}(\text{OSi})_3\text{OR}$ (Q <sub>3</sub> )	–96.7	–91.1	–100.2
$\underline{\text{S}}\text{i}(\text{OSi})_4$ (Q <sub>4</sub> )	–107.0	–100.7	–109.0

\* R органічний радикал ( $\text{CH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5$ ) або атом H.





**Рис. 4.6.**  $^{13}\text{C}$  (а) та  $^{29}\text{Si}$  (б) спектри ЯМР для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$

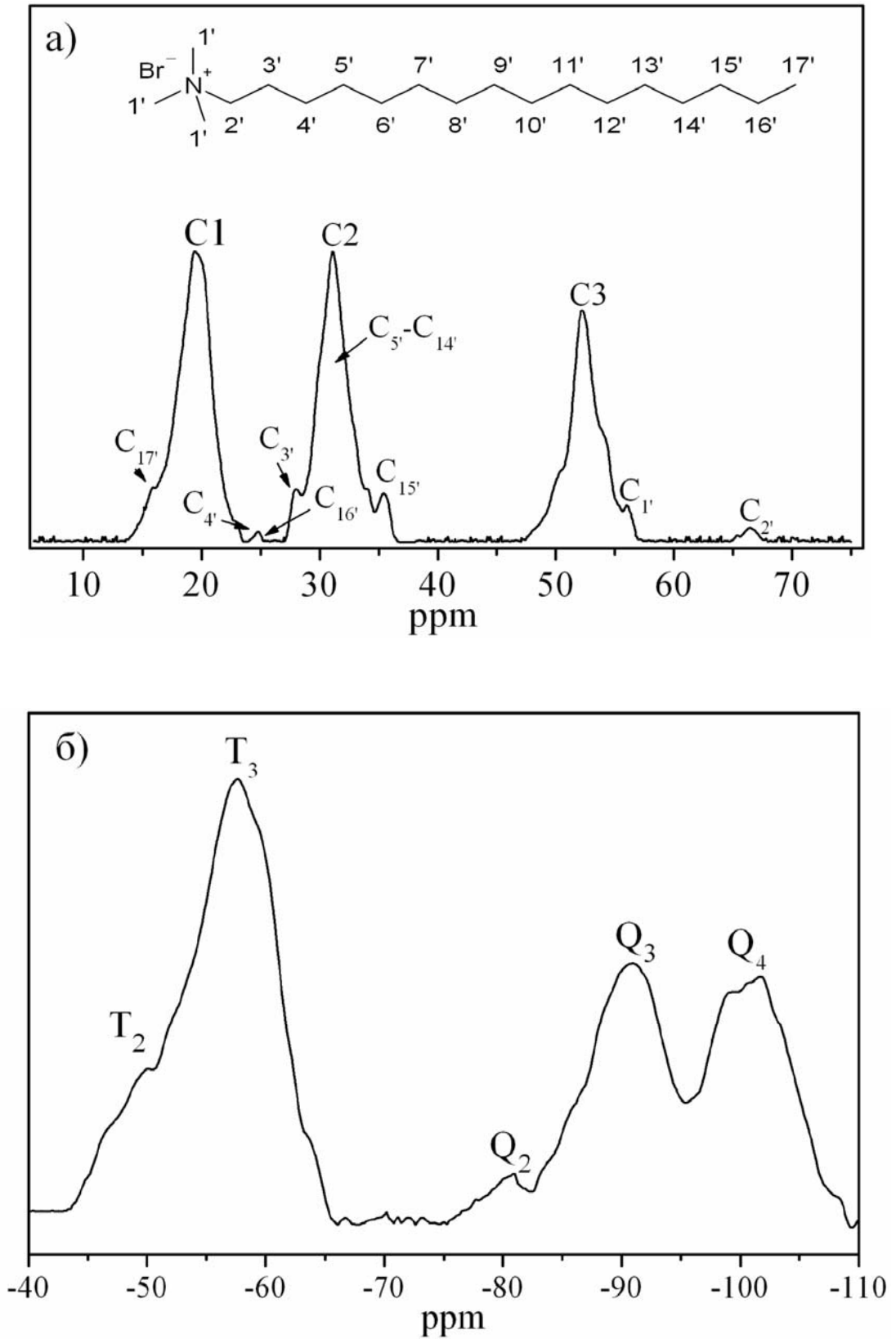


Рис. 4.7.  $^{13}\text{C}$  (а) та  $^{29}\text{Si}$  (б) спектри ЯМР для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (2)

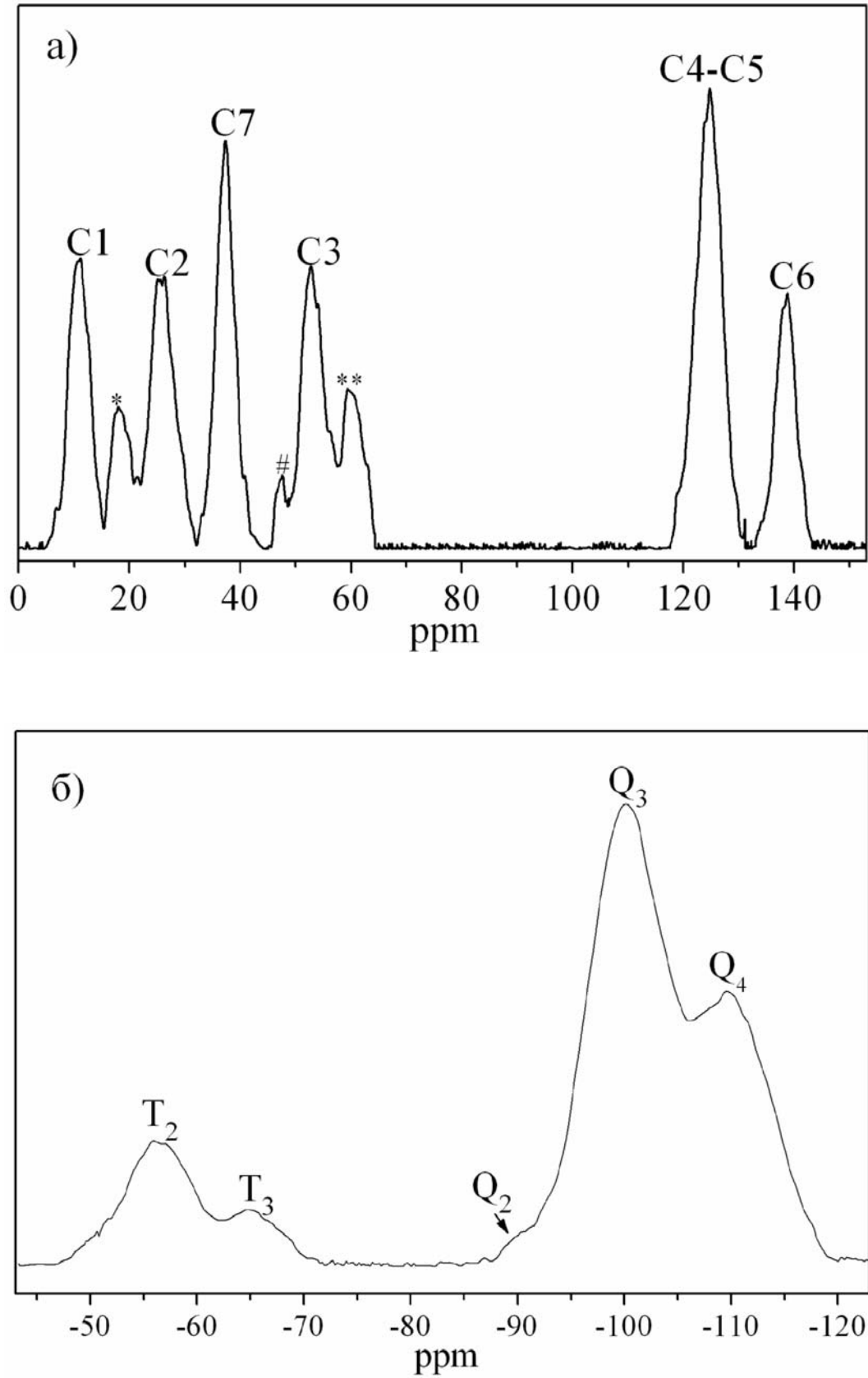


Рис. 4.8.  $^{13}\text{C}$  (а) та  $^{29}\text{Si}$  (б) спектри ЯМР для матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$

Хімічні зсуви (див. табл. 4.2) для C1, C2, C3 у  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  зміщуються на 7 ppm в область слабких полів порівняно з відповідними хімічними зсувами для цих атомів C у  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ . Оскільки хімічні зсуви атомів C<sub>5'</sub> – C<sub>14'</sub> [170] частково співпадають із зсувами атому C2, то вони значно підсилюють його сигнал, і тому можемо спостерігати майже однакову інтенсивність сигналів C1, C2, тоді як в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  інтенсивність сигналів атомів C2 менша. Ледь помітні хімічні зсуви атомів C<sub>4'</sub>, C<sub>15'</sub>, C<sub>16'</sub>, C<sub>17'</sub> (а порівняно зі зсувами атомів C<sub>5'</sub> – C<sub>14'</sub> вони середньої інтенсивності [150]) вказують на невелику кількість ЦТАБ, що не вимився. Для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , як і для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ , характерна відсутність етоксигруп в структурі.

Структура модифікатору в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  дещо складніша, ніж в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ , тому спектри ЯМР для ядер <sup>13</sup>C в цьому випадку мають більшу кількість сигналів (рис. 4.8а). Також для цього матеріалу, на відміну від попередніх, спостерігається неповний процес гідролізу алкоксигруп – метоксигруп (наявність сигналу при 47.2 ppm), – які вносяться на поверхню силікагелю разом із ковалентним закріпленням 3-*n*-пропілтриметоксисилану-1-метилімідазолій хлориду. Під час синтезу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  в матрицю також потрапляють домішки етанолу, які залишаються там після висушування. На це вказує наявність сигналів при 18.1 та 59.3 ppm, які відповідають атомам C в молекулі етанолу.

З ЯМР-спектрів для ядер <sup>29</sup>Si можна отримати інформацію про два різні види груп, що містять атоми кремнію (рис. 4.6б, 4.7б, 4.8б). До першого виду, який позначають Q, відносять всі групи, які утворюють лише неорганічну частину матриці кремнезему: Q<sub>4</sub> або силосанові (Si(OSi)<sub>4</sub>), Q<sub>3</sub> або ізольовані силанольні (Si(OSi)<sub>3</sub>OR) та Q<sub>2</sub> або гемінальні силанольні (Si(OSi)<sub>2</sub>(OR)<sub>2</sub>) групи. Групи, до складу яких входить атом Si, зв'язаний ковалентним зв'язком із атомом C вуглецевого ланцюга модифікатора, утворюють другий вид: T<sub>1</sub> або ~C-Si(OR)<sub>2</sub>(OSi), T<sub>2</sub> або ~C-Si(OR)(OSi)<sub>2</sub>, T<sub>3</sub> або ~C-Si(OSi)<sub>3</sub> групи. Значення

хімічних зсувів та групи Si, яким ці сигнали відповідають, представлені в табл. 4.2. Із інтенсивності сигналів на спектрах ЯМР розраховано мольні частки різних груп, що містять атоми Si (табл. 4.3).

Таблиця 4.3

**Мольні частки ( $\alpha$ , %) різних форм Si в матеріалах**

	T <sub>2</sub>	T <sub>3</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	Q <sub>4</sub>
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$	22	22	9	25	22
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$	18	29	9	16	28
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$	13	4	2	48	33

Як бачимо, концентрація різних форм Si в матеріалах коливається в широкому діапазоні, що можна пояснити впливом умов та методів синтезу матеріалів [65, 111].

Частка гемінальних силанольних груп в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  з часом може зменшуватися за рахунок еволюції у силоксанові та ізольовані силанольні групи [111]. В матеріалі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  органічний модифікатор ковалентно зв'язаний з кремнеземною матрицею через конфігурації T<sub>2</sub> та T<sub>3</sub>, тоді як в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  амінопропільні групи закріплені через конфігурацію T<sub>3</sub> більшою мірою (табл. 4.3). Це можна пояснити присутністю ЦТАБ та HCl в реакційній суміші під час синтезу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , які каталізують утворення силоксанової матриці.

1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  закріплений переважно через конфігурацію T<sub>2</sub>, що обумовлено методом отримання матеріалу. Під час ковалентного закріплення на поверхні силікагелю модифікатора 3-*n*-пропілтриметоксисилан-1-метилімідазолій хлориду значна частина метоксигруп біля атому Si в молекулі модифікатора залишається без

змін (на це вказує висока інтенсивність відповідного сигналу на рис. 4.8б), тим самим призводячи до конфігурації  $T_2$ .

На відміну від спектроскопії ЯМР, яка дозволяє якісно оцінити наявність органічного модифікатора на поверхні матеріалів, елементний аналіз надає кількісні дані щодо іммобілізованих функціональних груп.

Використовуючи результати елементного аналізу, розраховали питому концентрацію функціональних груп на поверхні матеріалів (табл. 4.1). Загалом, матеріали  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  характеризуються значно вищою концентрацією іммобілізованих аміногруп, ніж їхні аналоги, отримані і досліджені раніше [30, 55, 68]. Незважаючи на те, що при синтезі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  частка АПТЕС в реакційній суміші більша, ніж при синтезі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ , концентрація іммобілізованих аміногруп вища у випадку матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ . Це можна пояснити тим, що частина АПТЕС при синтезі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  не прореагувала з ТЕОС і залишилася в розчині (на що вказувала наявність характерного запаху АПТЕС в реакційній системі після 24 год дозрівання). Відповідно до отриманих результатів елементного аналізу, концентрація модифікатора 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлориду на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  складає  $1.00 \pm 0.02$  ммоль  $\text{г}^{-1}$

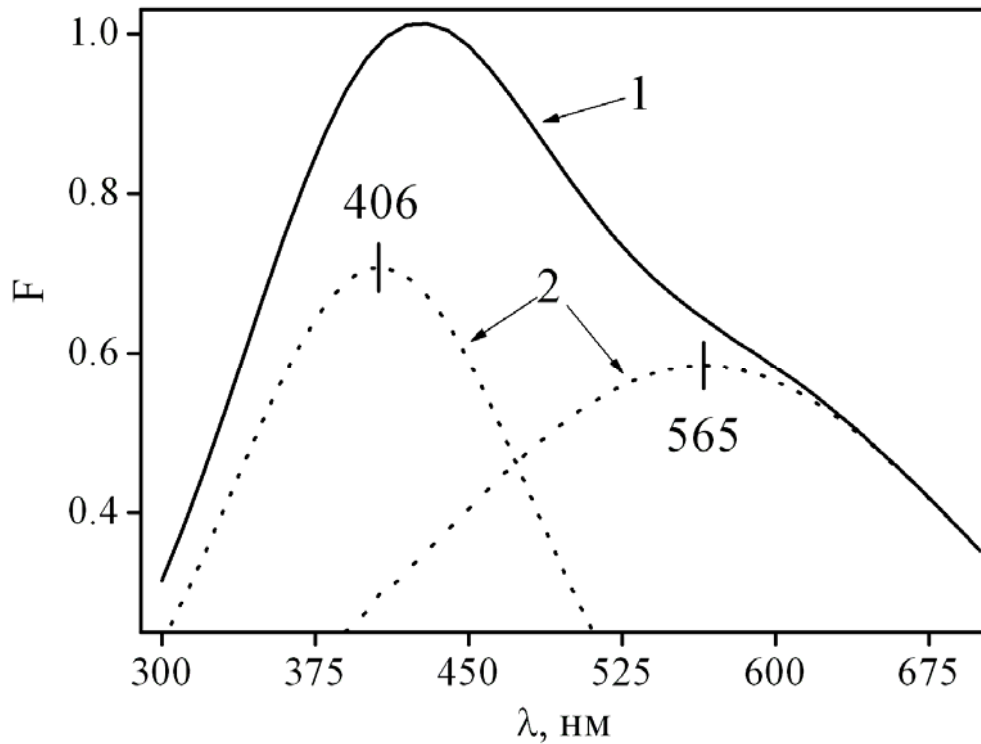
#### **4.3. Кислотність та полярність приповерхневого шару матеріалів за даними зондування сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта**

Зондування матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  індикатором I показало, що при будь-якій досяжній поверхневій концентрації індикатора забарвлення поверхні не виникає. Відомо, що молекула індикатора I не поглинає світло у видимому діапазоні, якщо знаходиться в протонованому стані. Тому, виходячи з отриманих результатів, можна зробити висновок, що

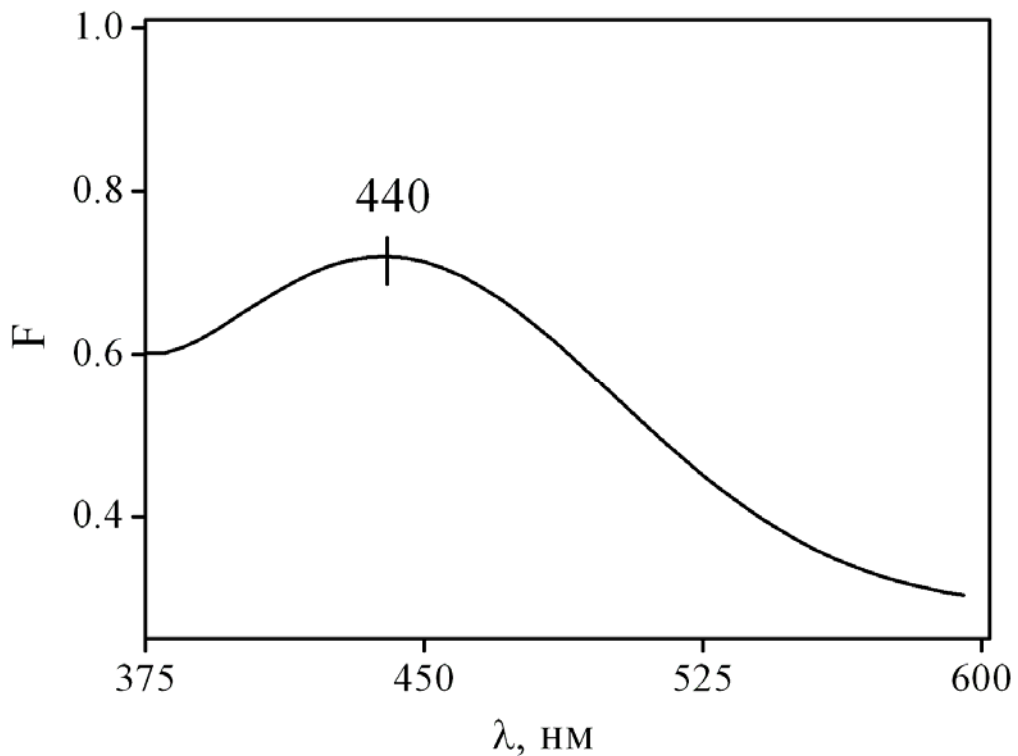
силанольні групи матеріалів створюють у приповерхневому шарі таке кисле середовище, яке дозволяє молекулі індикатора I перейти в протоновану форму. Така досить висока концентрація силанольних груп також підтверджується і  $^{29}\text{Si}$  ЯМР-спектрами (табл. 4.3).

При зондуванні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  індикатором I виникає забарвлення поверхні ормосилу. В спектрі поглинання індикатора спостерігається широка смуга поглинання з плечем в інфрачервоному діапазоні (рис. 4.9), що вказує на різноманітність мікрооточення зонда в приповерхневому шарі, тобто на присутність ділянок з різною полярністю. Смугу поглинання розклали на дві Гаусові криві, максимумами яких припадають на 406 та 565 нм. Положення максимуму першої кривої виходить за допустимий інтервал довжин хвиль, що можуть бути використані для розрахунку  $E_T^N$ , тому полярність ділянки приповерхневого шару  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , якій відповідає максимум поглинання індикатора I 406 нм, за допомогою цього індикатора оцінити неможливо. Виходячи із положення максимуму другої Гаусової кривої, за рівнянням (1.3) (див. розділ 1.4.2.) розрахували величину нормалізованого параметра полярності середовища в приповерхневому шарі  $E_T^N = 0.61$ . Наявність двох ділянок з різко відмінними полярностями вказує на нерівномірний розподіл органічного модифікатора по поверхні та, вірогідно, острівцевий поверхневий розподіл аміногруп.

При зондуванні матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  індикатором II в спектрах поглинання спостерігалася лише одна широка смуга з максимумами при  $\sim 440$  та  $\sim 460$  нм, відповідно (рис. 4.10 та 4.11). Розраховані за рівняннями (1.4) і (1.3) величини  $E_T^N$  становлять 0.64 та 0.74 для матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , відповідно. Визначені значення параметрів полярності  $E_T^N$  показують, що властивості середовища у приповерхневому шарі досліджених гібридних матеріалів наближаються до характеристик водно-органічних сумішей та полярних органічних розчинників.

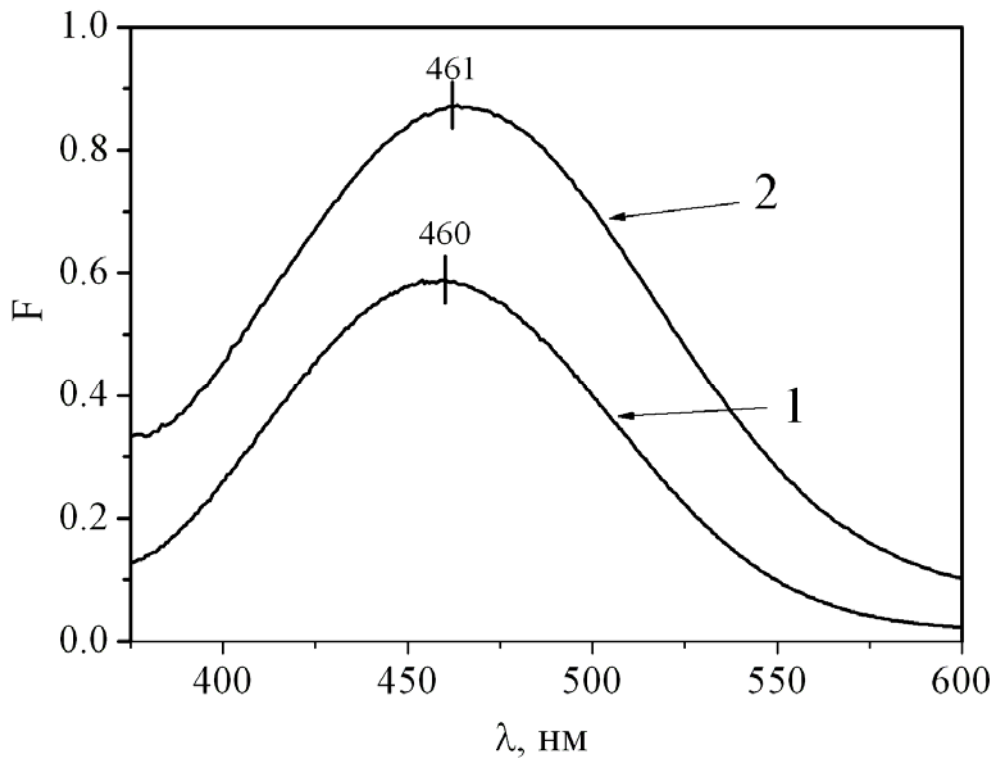


**Рис. 4.9.** Спектр поглинання індикатора I на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  (1) та Гаусові криві (2). Концентрація індикатора I  $0.0064 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$



**Рис. 4.10.** Спектри поглинання індикатора II на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ . Концентрація індикатора II  $0.0045 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$





**Рис. 4.11.** Спектри поглинання індикатора II на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1) до (1) та після (2) витримування матеріалу впродовж 48 год в ексикаторі із концентрованою сульфатною кислотою. Концентрація індикатора II  $0.0064 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-2}$

Відсутність непротонованих молекул індикатора I на поверхні матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1), а також наявність в спектрі поглинання індикатора II на поверхні цього матеріалу лише однієї смуги вказують на досить рівномірний розподіл значної кількості аміногруп серед силанольних груп. Зауважимо, що у випадку кремнеземів із ковалентно закріпленими на поверхні аміногрупами [118] та ормосилу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (2), синтезованого з використанням темплату, на поверхні присутні острівці з високими локальними концентраціями аміногруп, що призводить до вираженої неоднорідності поверхні за полярністю та кислотністю.

Різниця в характері розподілу аміногруп на поверхні ормосилів зумовлена використанням при синтезі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (2) темплату ЦТАБ. Навколо молекули темплату формується упорядкована структура каркасу кремнеземної матриці,

що орієнтована силанольними групами до молекул ПАР, а аміногрупи локалізуються на певних ділянках. Оскільки побудова каркасу матриці  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  проходить неконтрольовано, аміногрупи розміщуються хаотично і рівномірно по всьому матеріалу, не утворюючи острівків.

На прикладі матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із нанесеним на поверхню індикатором II дослідили вплив адсорбованої води на спектр поглинання індикатора. Порівнюючи спектри поглинання матеріалу з індикатором до і після витримання матеріалу в ексикаторі з концентрованою сульфатною кислотою (рис. 4.11), встановили, що присутність фізично зв'язаної води не впливає на положення максимуму смуги поглинання, а лише знижує її інтенсивність.

#### Висновки до розділу 4

1) Аміновмісні ормосили утворені з лускоподібних та зернистих частинок.  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  є неупорядкованим матеріалом і складається із агрегатів глобулярних частинок діаметром 20–30 нм.  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  утворений частинками розміром 400–500 нм, з певним упорядкованим розташуванням однорідних пор.

2) Досліджувані матеріали мають досить високу питому поверхню. Розміри пор в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  коливаються в широкому діапазоні – від 20 до 30 нм та мають щілиноподібні форми. Пори в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  теж мають щілиноподібні форми, проте вони переважно одного розміру – 3.6 нм.  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  складається з агломератів однакових за розмірами сферичних частинок та має гомогенні за розмірами пори – 12.4 нм.

3) За результатами елементного аналізу встановлено, що концентрації органічного модифікатора в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  становлять  $3.28 \pm 0.05$  і  $3.01 \pm 0.05$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ , відповідно, тоді як в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  –

$1.00 \pm 0.02$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ . За допомогою спектроскопії ЯМР на ядрах  $^{13}\text{C}$  встановили, що молекула органічного модифікатора зв'язується з каркасом матриці в усіх матеріалах лише через один ковалентний зв'язок Si–C. В  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  всі етоксигрупи гідролізовані до силанольних, а в  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  присутня деяка кількість метоксигруп. Певна частка молекул темплату не вимивається з пор матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , але ці молекули заблоковані всередині закритих пор матриці і не впливають на сорбційні властивості матеріалу. Для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , на відміну від матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , характерна присутність певної кількості етанолу, який потрапляє в пори матеріалу під час однієї із стадій синтезу і не видаляється звідти.

4) Спектроскопія ЯМР на ядрах  $^{29}\text{Si}$  показала присутність досить значної кількості силанольних груп, що є однією з причин високої кислотності та полярності приповерхневого шару матеріалів.

5) За даними зондування поверхні орґано-кремнеземних гібридних матеріалів сольватохромними бетаїновими індикаторами Райхардта встановлено, що органічний модифікатор рівномірно розподілений по поверхні матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , в той час як матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  притаманна неодноріна топографія поверхні, що зумовлює наявність ділянок із різною кислотністю та полярністю. Властивості середовища в приповерхневому шарі досліджуваних орґано-кремнеземних матеріалів близькі до характеристик водно-орґанічних сумішей та полярних орґанічних розчинників.

**РОЗДІЛ 5**

**ПРОТОЛІТИЧНІ ТА КОМПЛЕКСОУТВОРЮЮЧІ ВЛАСТИВОСТІ**

**АМІНОГРУП, ІММОБІЛІЗОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ МАТЕРІАЛІВ**

**$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ . ВИКОРИСТАННЯ ОРМОСИЛІВ В ЕЛЕКТРОХІМІЧНОМУ**

**АНАЛІЗІ**

*Протолітичні рівноваги за участю іммобілізованих амінів охарактеризовано за результатами зондування поверхні ормосилів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  іонами  $\text{H}^+$ . Протонування аміногруп відбувається під впливом ефектів негативної кооперативності, які вдалося виявити за допомогою моделі тридентатного зв'язування. На підставі розрахованих термодинамічних констант протолітичних рівноваг встановлено, що досліджувані ормосили  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  є перспективними слабкоосновними аніонообмінниками, оскільки навіть у нейтральному середовищі частка протонованих аміногруп перевищує 40 %.*

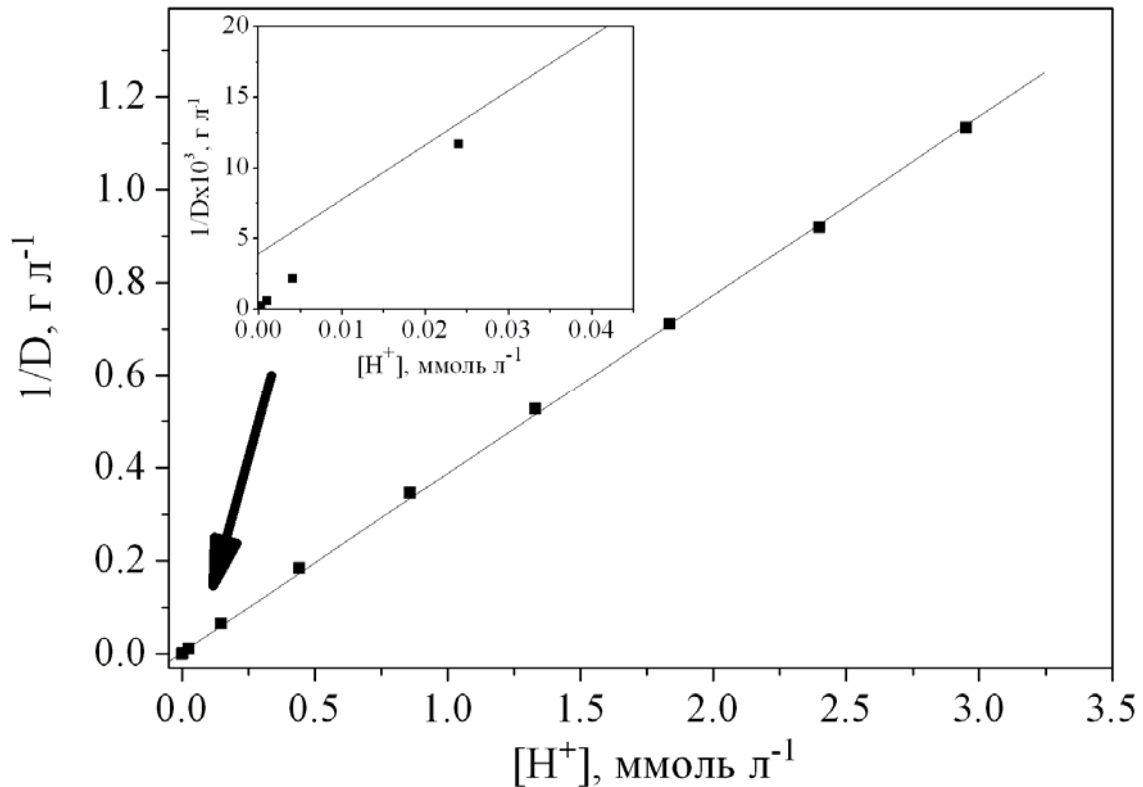
*За допомогою моделі тридентатного зв'язування описано конкуруючу сорбцію іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ . Виявлено, що на адсорбцію іонів  $\text{Cu}^{2+}$  впливають сильні негативні ефекти кооперативності. Утворення лише одного виду  $\text{Cu}$  (II)-вмісних амінокомплексів підтверджено електронними спектрами поглинання. На підставі отриманих кількісних характеристик сорбційних рівноваг встановлено, що поверхневі комплекси  $\text{Cu}$  (II) є стійкими та стають домінуючими  $\text{Cu}$  (II)-вмісними формами при  $\text{pH} > 5$ . Виготовлений з використанням матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  з сорбованими іонами  $\text{Cu}$  (II) робочий електрод виявився придатним для вольтамперометричного та хроноамперометричного визначення нітрит-іонів. Розроблена процедура дозволяє визначати концентрацію нітрит-іонів на рівні ГДК.*

*Основну частину наведених результатів опубліковано в роботах A2, A7, A10, A13, A14–A16.*

### 5.1. Зондування поверхні матеріалів $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ іонами $\text{H}^+$

Для опису протолітичних рівноваг за участю іммобілізованих аміногруп застосували описану в розділі 3.3 схему.

Розглянемо побудову моделі, що адекватно описує адсорбцію матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1) іонів  $\text{H}^+$  при 298 К з розчину з іонною силою ( $I$ ) 0.252 моль  $\text{кг}^{-1}$ .



**Рис. 5.1.** Апроксимація ізотерми сорбції іонів  $\text{H}^+$  на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1) лінеаризованим рівнянням Ленгмюра. Умови:  $I = 0.252$  моль  $\text{кг}^{-1}$ , 298 К

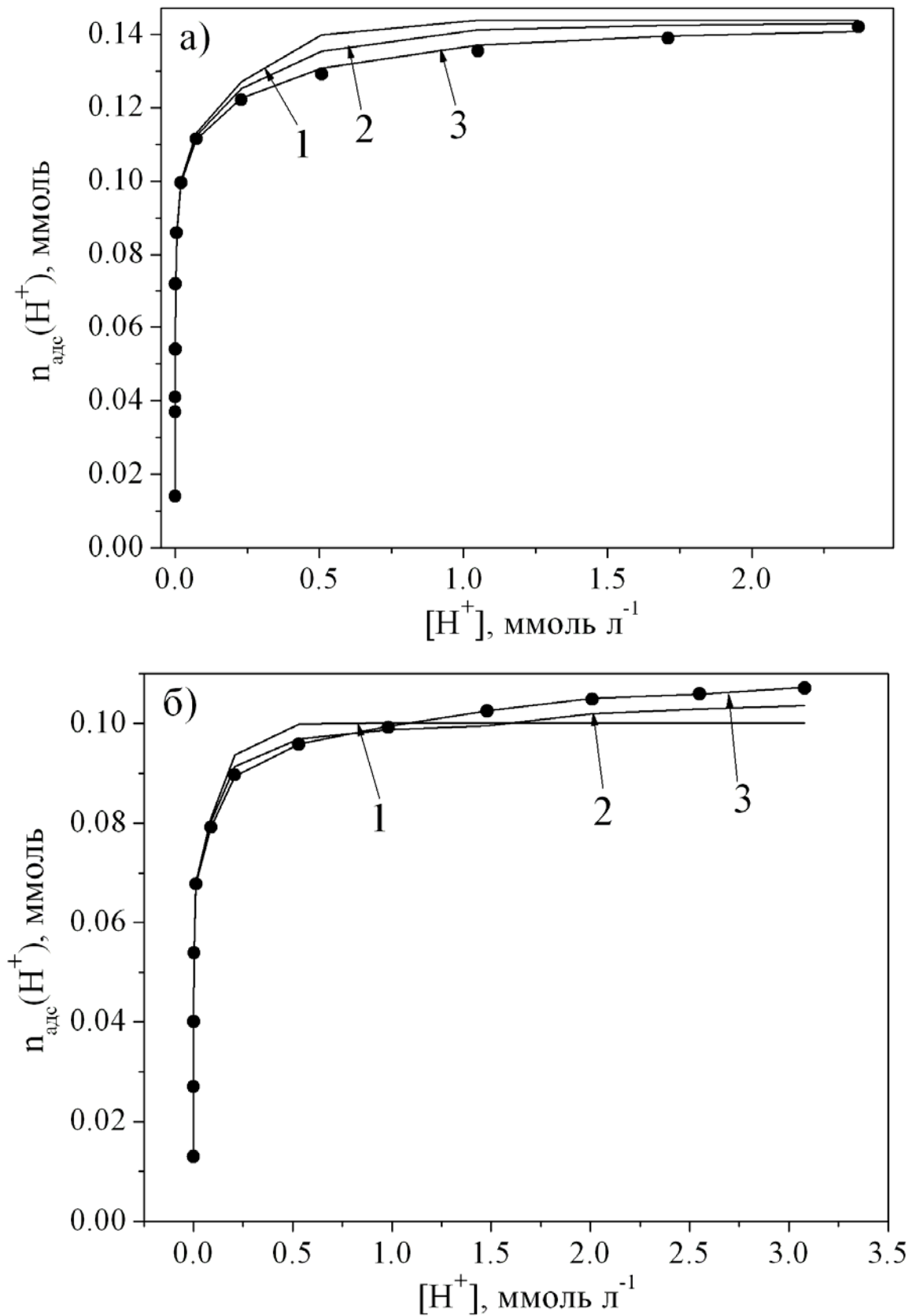
Для апроксимації ізотерми сорбції спочатку використали лінеаризоване рівняння Ленгмюра (3.3). Як видно з рис. 5.1, при невисоких концентраціях  $[\text{H}^+]$  значення  $(1/D)$  розраховані за рівнянням (3.3) перевищують експериментально визначені величини. Можна припустити, що на адсорбцію впливають негативні ефекти кооперативності, а модель Ленгмюра в даному випадку використовувати не можна.

Розглянемо застосування моделі полідентатного зв'язування. При протонуванні закріплених на поверхні аміногруп і тверда фаза, і фаза розчину мають залишатися електронейтральними. Отже, слід врахувати, що адсорбція іонів  $H^+$  супроводжується проникненням до приповерхневого шару протиіонів  $Z^-$ . Найпростіша модель стану протиіонів  $Z^-$  у приповерхневому шарі, що здатна адекватно відтворювати результати експерименту, припускає міцну фіксацію протиіонів  $Z^-$  біля заряджених центрів поверхні [171, 172]. Припустимо, що сорбційний центр містить одну аміногрупу, тобто  $q = 1$  (варіант моделі ідеальної адсорбції). Взаємодію іонів  $H^+$  з іммобілізованими аміногрупами можливо описати рівнянням



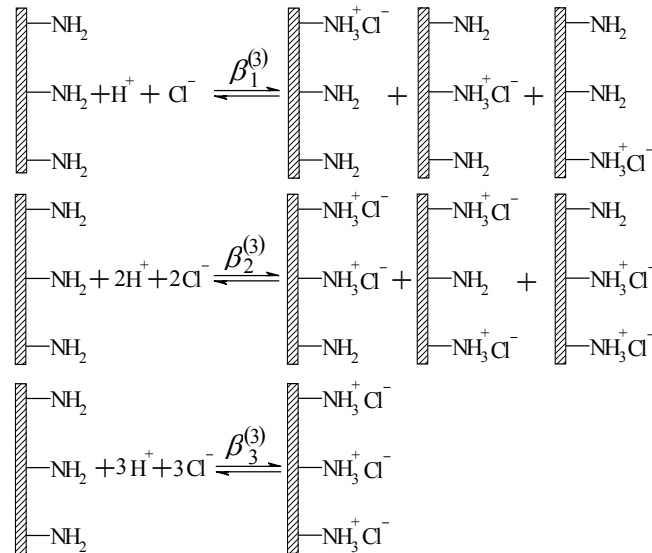
Проте за всіх можливих значень  $t_Q$  модель на основі реакції (5.1) не забезпечує адекватної апроксимації експериментальних даних: мінімальне отримане значення  $\chi_{\text{експ}}^2 = 123$  значно перевищує критичне значення  $\chi_{f=14}^2(5\%) = 23.7$  (рис. 5.2а). Результати вимірювань не вдається адекватно відтворити і жодним із варіантів моделі бідентатного зв'язування ( $q = 2$ ):  $\chi_{\text{експ}}^2 = 40.2 > \chi_{f=13}^2(5\%) = 22.3$ , див. рис. 5.2а. Адекватної апроксимації ізотерми сорбції вдалося досягнути лише в моделі тридентатного зв'язування ( $q = 3$ ) –  $\chi_{\text{експ}}^2 = 11.8 < \chi_{f=12}^2(5\%) = 21.0$ , див. рис. 5.2а.

Модель тридентатного зв'язування (рис. 5.3) адекватно описує ізотерму сорбції іонів  $H^+$  на поверхні  $\overline{SiO_2 \sim NH_2(1)}$ , якщо ефективна сорбційна ємність знаходиться в діапазоні 2.20–2.51 ммоль  $g^{-1}$ . Середньозважена оцінка ефективної сорбційної ємності становить 2.34 ммоль  $g^{-1}$ , відповідні значення логарифмів констант рівноваги  $\lg \beta_1^{(3)} = 8.32$ ,  $\lg \beta_2^{(3)} = 14.87$ ,  $\lg \beta_3^{(3)} = 19.49$ .



**Рис. 5.2.** Апроксимація ізотерм сорбції іонів  $H^+$  матеріалами  $\overline{SiO_2 \sim NH_2}$  (1) (а) та  $\overline{SiO_2 \sim NH_2}$  (2) (б) моделями моно- (1), бі- (2) та тридентатного (3) зв'язування

Для матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  адекватного відтворення рівноваг протонізації іммобілізованих аміногруп теж вдалося досягти лише в моделі тридентатного зв'язування ( $\chi_{\text{експ}}^2 = 9.0 < \chi_{f=8}^2 (5\%) = 15.5$ , див. рис. 5.2б).

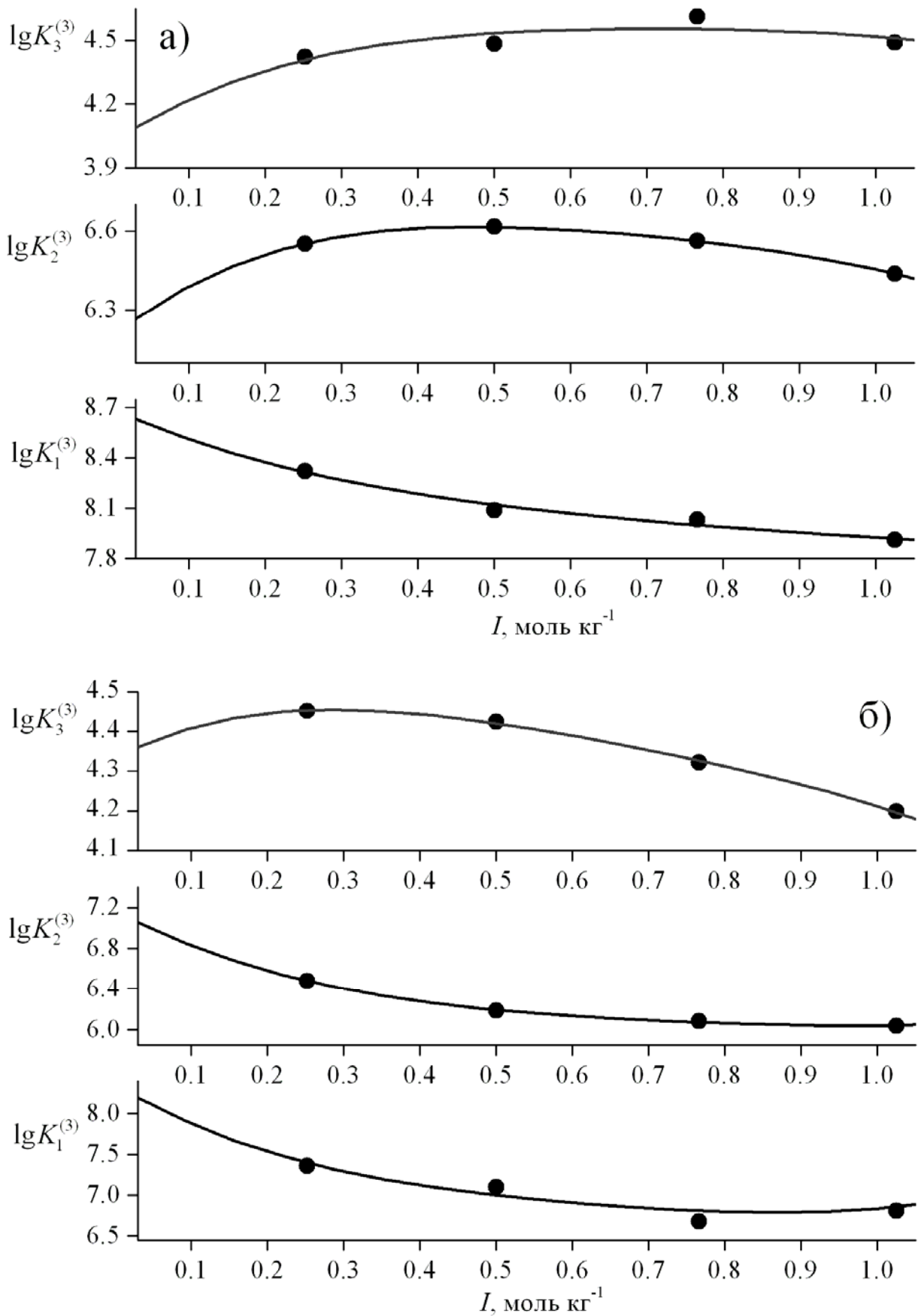


**Рис. 5.3.** Модель тридентатного зв'язування для опису адсорбції іонів  $\text{H}^+$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$

Логарифми термодинамічних констант рівноваги  $\{K_i^{(3)}\}^T$  (табл. 5.1) розраховали із залежностей логарифмів змішаних констант протонізації від іонної сили розчинів (рис. 5.4) з використанням підходу [98, 173], який ґрунтується на методі Пітцера розрахунку коефіцієнтів активності електролітів у водних розчинах [174]. Для цього вивчили протонування закріплених аміногруп при різних концентраціях сильного електроліту в розчинах (від 0.25 до 1 моль  $\text{кг}^{-1}$  KCl). Отримані змішані константи рівноваги використали для побудови залежності  $K_i^{(3)}$  від  $I$ .

Виходячи зі значень констант  $\{K_i^{(3)}\}^T$  (див. табл. 5.1), можна сказати, що процес адсорбції іонів  $\text{H}^+$  на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  проходить під впливом сильних ефектів негативної кооперативності: при значеннях статистичних факторів  $Y_1 = 3$  і  $Y_2 = 1.5$  відношення ступінчастих





**Рис. 5.4.** Залежності логарифмів констант протонізації аміногруп на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  (а) та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  (б) від іонної сили розчину ( $I$ )

констант рівноваги  $K_2^{(3)} / K_1^{(3)}$  і  $K_3^{(3)} / K_2^{(3)}$  становлять 0.017 і 0.004 ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ ) та 0.13 і 0.009 (для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ ), відповідно. Константи протонізації іммобілізованих аміногруп менші, ніж для *n*-пропіламіну у водних розчинах, тобто основність аміну при закріпленні в складі аміновмісного ормосилу знижується. Як і у випадку кремнеземів з ковалентно закріпленими аліфатичними амінами, це можливо пояснити взаємодією закріплених аміногруп із слабокислими силанольними групами, а адсорбційні центри необхідно розглядати як аміногрупи в сукупності із взаємодіючими з ними силанольними групами [97].

Таблиця 5.1

**Результати розрахунку параметрів моделі тридентатного зв'язування ( $q = 3$ ), що описує рівноваги протонізації закріплених аміногруп при 298 К**

Матеріал	Параметр			
	$\bar{t}_0$ , ммоль $\Gamma^{-1}$	$\lg\{K_1^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_2^{(3)}\}^T$	$\lg\{K_3^{(3)}\}^T$
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$	2.34	8.69 (0.04)	6.198 (0.003)	4.02 (0.08)
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$	1.96	8.36 (0.18)	7.17 (0.07)	4.33 (0.03)

Використовуючи залежності логарифмів констант протонізації від іонної сили розчинів (рис. 5.4), можна знайти константи протонізації аміногруп, що відповідають певним іонним силам, а використовуючи знайдені константи можна розрахувати ступені протонування ( $\alpha$ , %) закріплених амінів за різних рН та іонних силах розчину. Такі розрахунки були виконані для іонної сили 0.025 моль  $\text{кг}^{-1}$ , що відповідала умовам сорбції барвників RB4 та EY з буферних розчинів. При рН  $\sim 4$  переважна більшість аміногруп є протонованою, при рН  $\sim 7$  частка протонованих груп становить 39–53%, а при рН  $\sim 8.5$  – 1–2%. Отже, можна очікувати, що зв'язування аніонів барвників при сорбції зі слабокислих розчинів буде більш ефективним, ніж при сорбції з нейтральних розчинів.

З підвищенням температури від 293 К до 313 К константи рівноваги  $K_i^{(3)}$  (де  $i = 1, 2, 3$ ) підвищуються у 3–12 разів, тобто ступені протонізації закріплених аміногруп теж зростають.

Судячи з результатів моделювання, властивості аміногруп, закріплених у складі матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ , близькі. Також з результатів зондування поверхні матеріалів іонами  $\text{H}^+$  можна зробити висновок, що майже 2/3 іммобілізованих аміногруп є активними центрами зв'язування іонів  $\text{H}^+$ .

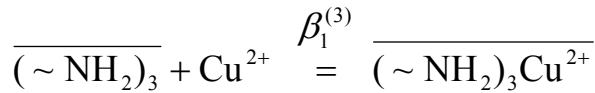
## 5.2. Зондування поверхні аміновмісного ормосилу іонами $\text{Cu}^{2+}$

Для моделювання рівноваг адсорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  необхідно залучати результати зондування поверхні цього ормосилу іонами  $\text{H}^+$ . Враховуючи той факт, що електрохімічні експерименти, де використовувався робочий електрод на основі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  із сорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ , необхідно було проводити при температурі 293 К (цього вимагали технічні характеристики приладу потенціостату-гальваностату) та в розчині електроліту з іонною силою  $\sim 1$  моль  $\text{л}^{-1}$ , доцільно було б дослідити рівноваги комплексоутворення за участю іонів  $\text{Cu}^{2+}$  за цих умов. Для цього додатково вивчили протолітичні властивості іммобілізованих аміногруп у складі матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  в розчині з іонною силою  $\sim 1$  моль  $\text{л}^{-1}$  при температурі 293 К.

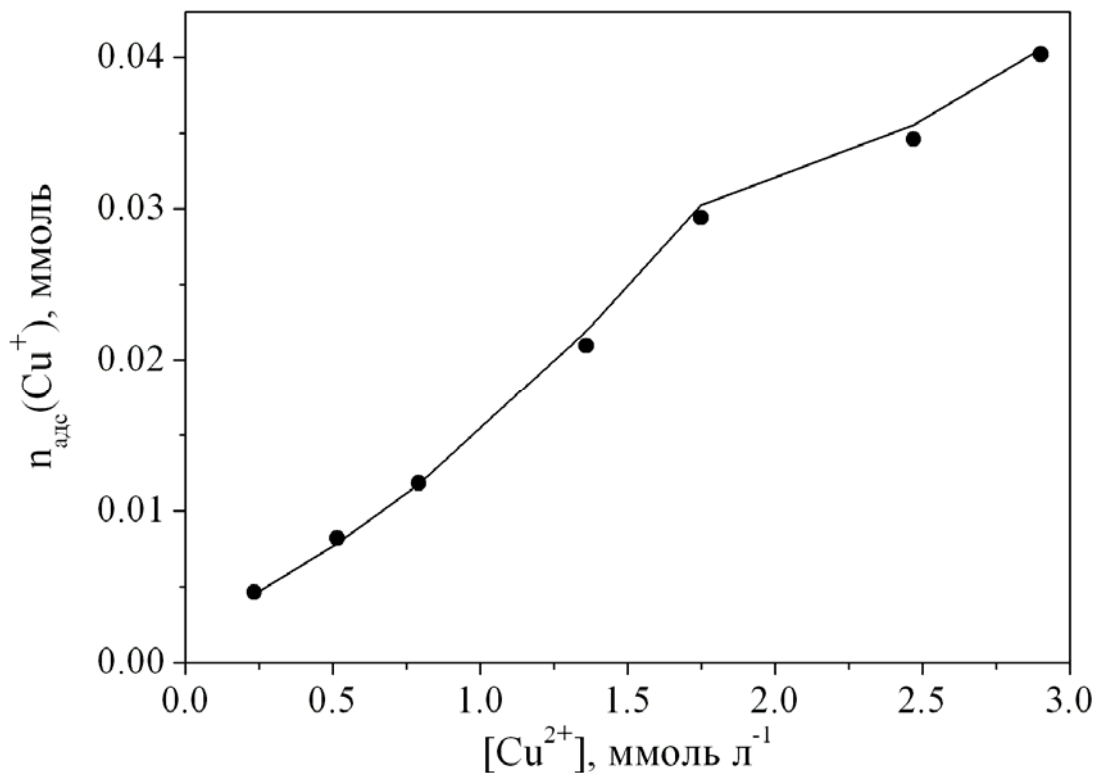
В межах моделі тридентатного зв'язування (рис. 5.3) охарактеризовано рівноваги сорбції іонів  $\text{H}^+$  на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  при температурі 293 К ( $\chi_{\text{експ}}^2 = 17.2 < \chi_{f=11}^2 (5\%) = 19.7$ ). Логарифми розрахованих змішаних констант рівноваги  $\beta_i^{(3)}$  становили:  $8.0 \pm 0.1$ ,  $13.8 \pm 0.1$  та  $17.5 \pm 0.1$  для  $i = 1, 2$  та  $3$ , відповідно.

Використовуючи дані про протолітичні властивості аміногруп, побудували модель тридентатного зв'язування, що описує конкуруючу сорбцію

іонів  $\text{H}^+$  та  $\text{Cu}^{2+}$ . Адекватного відтворення експериментальних даних (рис. 5.5,  $\chi_{\text{експ}}^2 = 9.2 < \chi_{f=6}^2 (5\%) = 12.6$ ) досягли в моделі, яка враховувала утворення лише одного виду  $\text{Cu}(\text{II})$ -вмісних поверхневих комплексів:



де  $\lg \beta_1^{(3)} = 5.5 \pm 0.1$ , тоді як  $\beta_2^{(3)}$  і  $\beta_3^{(3)}$  дуже малі (включення до складу моделі комплексів  $\overline{(\sim \text{NH}_2)_3 (\text{Cu}^{2+})_2}$  і  $\overline{(\sim \text{NH}_2)_3 (\text{Cu}^{2+})_3}$  не впливає на якість апроксимації експериментальних даних). Цей результат означає, що адсорбція іонів  $\text{Cu}^{2+}$  відбувається під сильним впливом негативних ефектів кооперативності: при зв'язуванні центром, що містить три аміногрупи, одного іона  $\text{Cu}^{2+}$  такий центр втрачає здатність далі взаємодіяти з іншими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ .

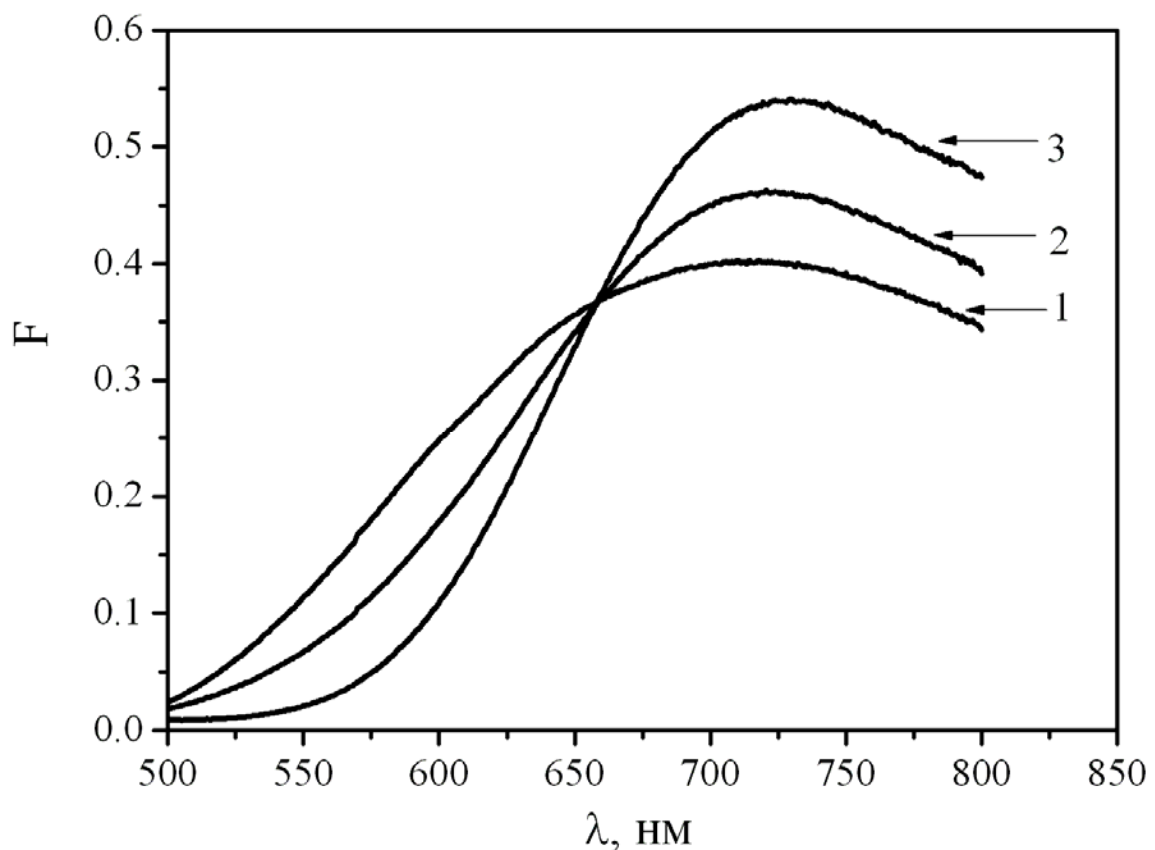


**Рис. 5.5.** Апроксимація ізотерм сорбції іонів  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  моделлю тридентатного зв'язування

Для верифікації моделі застосували поширений прийом в КФХА. Спочатку будували адекватну модель, де властивістю для апроксимації виступали рівноважні концентрації  $[\text{Cu}^{2+}]$ . Потім будували адекватну модель,

де властивістю для апроксимації виступали значення адсорбції  $g(\text{Cu}^{2+})$ . Порівнюючи отримані двома методами результати дійшли висновку, що склад утворених комплексів співпадає, а відмінність у константах рівноваги не перевищує величину невизначеності.

Висновок про утворення закріплених комплексів  $\text{Cu}(\text{II})$  лише одного типу та вплив на адсорбцію  $\text{Cu}^{2+}$  ефектів негативної кооперативності підтверджується результатами ЕСДВ: значення функції Гуревича-Кубелки-Мунка лінійно залежать від концентрації адсорбованих іонів  $\text{Cu}^{2+}$  (коефіцієнт кореляції 0.995), а в спектрах поглинання (рис. 5.6) спостерігається лише одна смуга з максимумом при  $727 \pm 7$  нм. Положення максимуму поглинання вказує на таку будову координаційної сфери:  $[\text{Cu}(\sim \text{NH}_2)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  (для порівняння: положення максимумів поглинання 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) [175]).



**Рис. 5.6.** Спектри поглинання  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1) з адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ ;  $g(\text{Cu}^{2+})$ : 0.75 (1); 1.24 (2); 1.68 (3) ммоль·г<sup>-1</sup>

З використанням визначених констант рівноваги розраховали рівноважні склади адсорбційних систем «водні розчини солі Cu(II) – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ » при різних рН розчину та ступені утворення хімічних форм у цих системах (рис. 5.7). Ступені утворення хімічних форм визначаються так:

$$\alpha_{L_i} = \frac{[\overline{L_i}] \times 100 \%}{[(\sim \text{NH}_2)_3] + [(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}^+] + [(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}_2^{2+}] + [(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}_3^{3+}] + [(\sim \text{NH}_2)_3 \text{Cu}^{2+}]},$$

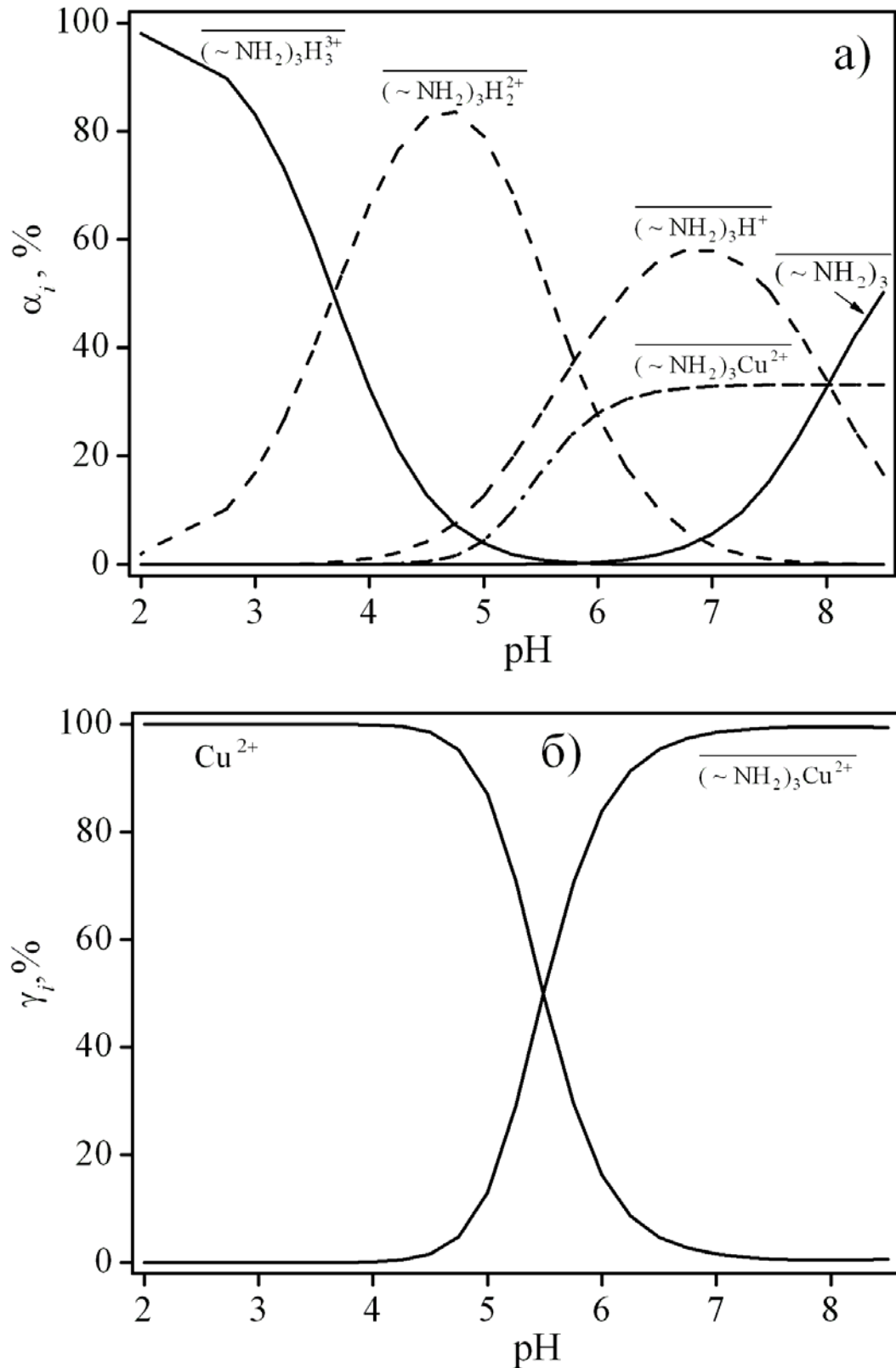
$$\gamma_{\text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{2+}} = \frac{[\text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{2+}] \cdot m_c / V_p}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{2+}] \cdot m_c / V_p} \times 100 \%,$$

$$\gamma_{\text{Cu}^{2+}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+]}{[\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{Cu}(\text{NH}_2)_3^{2+}] \cdot m_c / V_p} \times 100 \%,$$

де  $(\sim \text{NH}_2)_3$  – адсорбційний центр, що містить три аміногрупи,  $L_i$  –  $(\sim \text{NH}_2)_3$ ,  $(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}^+$ ,  $(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}_2^{2+}$ ,  $(\sim \text{NH}_2)_3 \text{H}_3^{3+}$  або  $(\sim \text{NH}_2)_3 \text{Cu}^{2+}$ .

Відповідно до результатів розрахунків (рис. 5.7), при рН < 4.5 лише незначна кількість іонів  $\text{Cu}^{2+}$  присутня на поверхні матеріалу, при вищих значеннях рН іони  $\text{Cu}^{2+}$  починають адсорбуватися, а при рН > 6.5 майже всі іони  $\text{Cu}^{2+}$  присутні у формі поверхневого комплексу.

Отримані результати є важливими для вибору умов електрохімічних вимірювань з використанням електроду на основі  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  з адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ . Найбільш прийнятними є рН розчинів в інтервалі 5.5–6.5 (використання нейтальних і слабколужних розчинів є небажаними, оскільки за цих умов можливе утворення осаду  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  та часткового розчинення матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  [176].



**Рис. 5.7.** Ступені утворення хімічних форм в адсорбційній системі «водні розчини солі  $\text{Cu}(\text{II})$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ ». Умови:  $m_c/V = 5 \text{ г л}^{-1}$ , загальна кількість аміногруп  $n(\sim\text{NH}_2) = 2.34 \cdot 10^{-4}$  моль, загальна кількість іонів  $\text{Cu}^{2+}$   $n(\text{Cu}^{2+}) = n(\sim\text{NH}_2)/3 = 7.80 \cdot 10^{-5}$  моль

### 5.3. Використання матеріалу $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ із сорбованими іонами Cu(II) в електрохімічному аналізі

#### 5.3.1. Електрокаталітичне окиснення нітрит-іонів на електроді SAM/Cu/C

Для підтвердження каталітичної дії іонів Cu (II) порівняли робочі характеристики двох електродів, SAM/C та SAM/Cu/C, у розчинах за відсутності та в присутності  $0.4 \text{ ммоль л}^{-1} \text{ NO}_2^-$ .

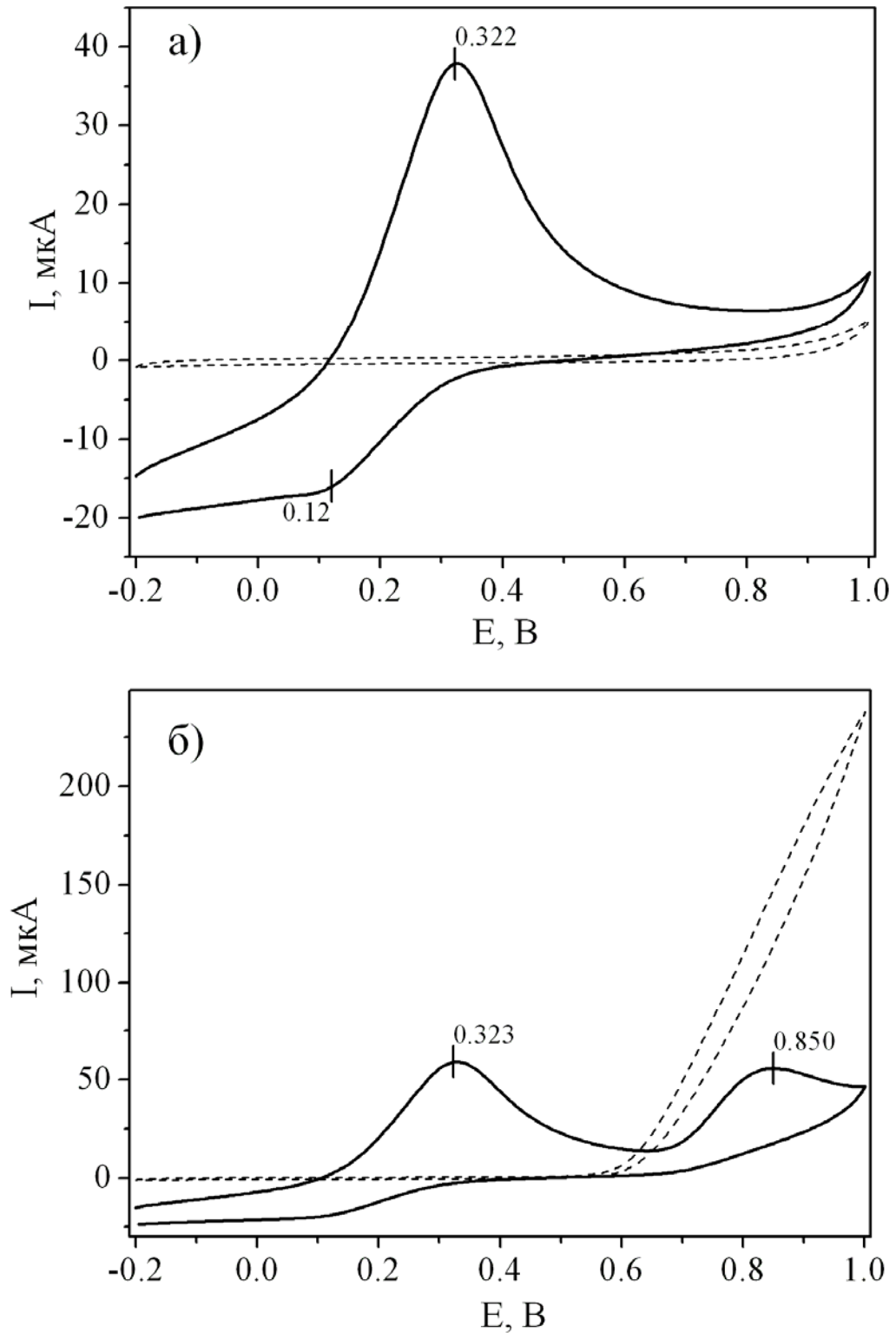
Як видно з отриманих вольтамперограм (рис. 5.8), електрод SAM/C виявився нечутливим до нітрит-іонів.

На вольтамперометричній кривій (рис. 5.8а), отриманій при використанні електроду SAM/Cu/C, за відсутності в розчині нітрит-іонів спостерігається інтенсивний анодний сигнал з положенням максимуму ( $I_{\text{па}}$ ) при потенціалі  $E_{\text{па}} = 0.322 \text{ В}$ . Цей анодний пік відповідає процесу окиснення поверхневих хімічних форм Cu (I) до Cu (II) [42, 177, 178]. Дещо менш чіткий катодний пік ( $I_{\text{пк}}$ ), що відповідає процесу відновлення Cu (II) до Cu (I), вдається зареєструвати при потенціалі  $E_{\text{пк}} \approx 0.12 \text{ В}$ . Звідси формальний потенціал становить  $E^\theta = (E_{\text{па}} + E_{\text{пк}}) / 2 = (0.32 + 0.12) / 2 = 0.22 \text{ В}$ . При порівнянні вольтамперограми на рис. 5.8а з даними авторів [42, 178] можна зробити висновок, що поверхневі хімічні форми Cu (I) та Cu (II) не відновлюються до Cu (0).

Положення максимуму піка окиснення Cu (I) / Cu (II) на вольтамперограмі залишається майже незмінним при додаванні  $\text{NO}_2^-$ , а інтенсивність сигналу дещо збільшується (рис.5.8б). Електрод SAM/Cu/C демонструє високу електрокаталітичну активність по відношенню до процесу окиснення нітрит-іонів. На кривій спостерігається поява анодного піку в максимумі при  $E_{\text{па}} = 0.85 \text{ В}$ , що відповідає процесу окиснення  $\text{NO}_2^-$  [179, 180].



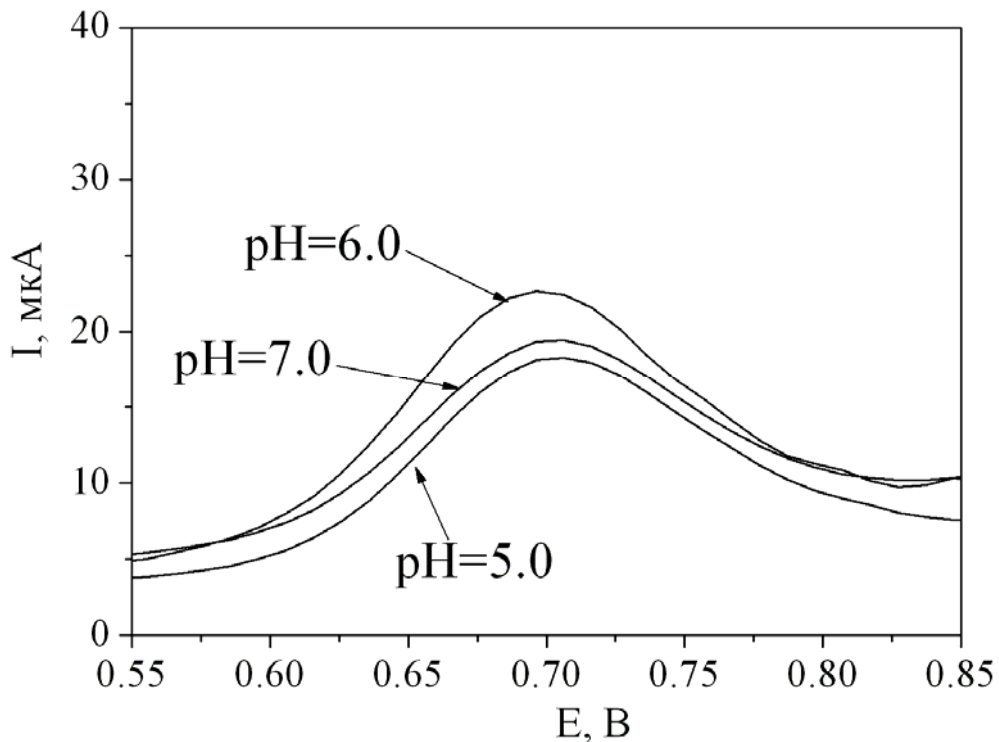
Отже, SAM/Cu/C, на відміну від SAM/C, може бути використаний для визначення нітрит-іонів.



**Рис. 5.8.** Циклічні вольтамперограми, отримані за допомогою електродів SAM/C (пунктирна лінія) та SAM/Cu/C (суцільна лінія) в розчинах за відсутності нітрит-іонів (а) та після додавання  $0.4 \text{ ммоль л}^{-1} \text{ NO}_2^-$  (б). Швидкість зміни потенціалу  $20 \text{ мВ с}^{-1}$ ,  $\text{pH } 5.8$ ,  $\text{C}(\text{KCl}) = 1 \text{ моль л}^{-1}$

### 5.3.2. Дослідження впливу рН на окиснення нітрит-іонів на електроді SAM/Cu/C

Як зазначалося в розділі 5.2, рН суттєво впливає на ступені утворення поверхневих комплексів іонів Cu(II). Отже, працездатність електроду SAM/Cu/C теж залежить від кислотності середовища. Також варто зазначити, що рН природної води коливається в межах 5.0–8.5 в залежності від типу води (6.5–8.5 для річкової води, 5.5–6.0 для болотної води, 4.6–6.1 для атмосферних осадів та 7.9–8.3 для морської води). Беручи до уваги всі зазначені фактори, функціонування електрода SAM/Cu/C перевірили в розчинах з рН 5.0, 6.0 та 7.0.



**Рис. 5.9.** Вплив величини рН розчину на інтенсивність сигналу при визначенні нітрит-іонів з допомогою електрода SAM/Cu/C. Умови: ДІВ,  $C(\text{NO}_2^-) = 0.4 \text{ ммоль л}^{-1}$

На отриманих вольтамперограмах (рис. 5.9) положення піку окиснення ( $E_{\text{па}} \approx 0.70 \text{ В}$ ) та інтенсивність аналітичного сигналу ( $I_{\text{па}} \approx 20 \text{ мкА}$ ), що відповідають процесу окиснення  $\text{NO}_2^-$ , залишаються майже незмінними при підвищенні рН від 5.0 до 7.0, а тому електрод SAM/Cu/C може

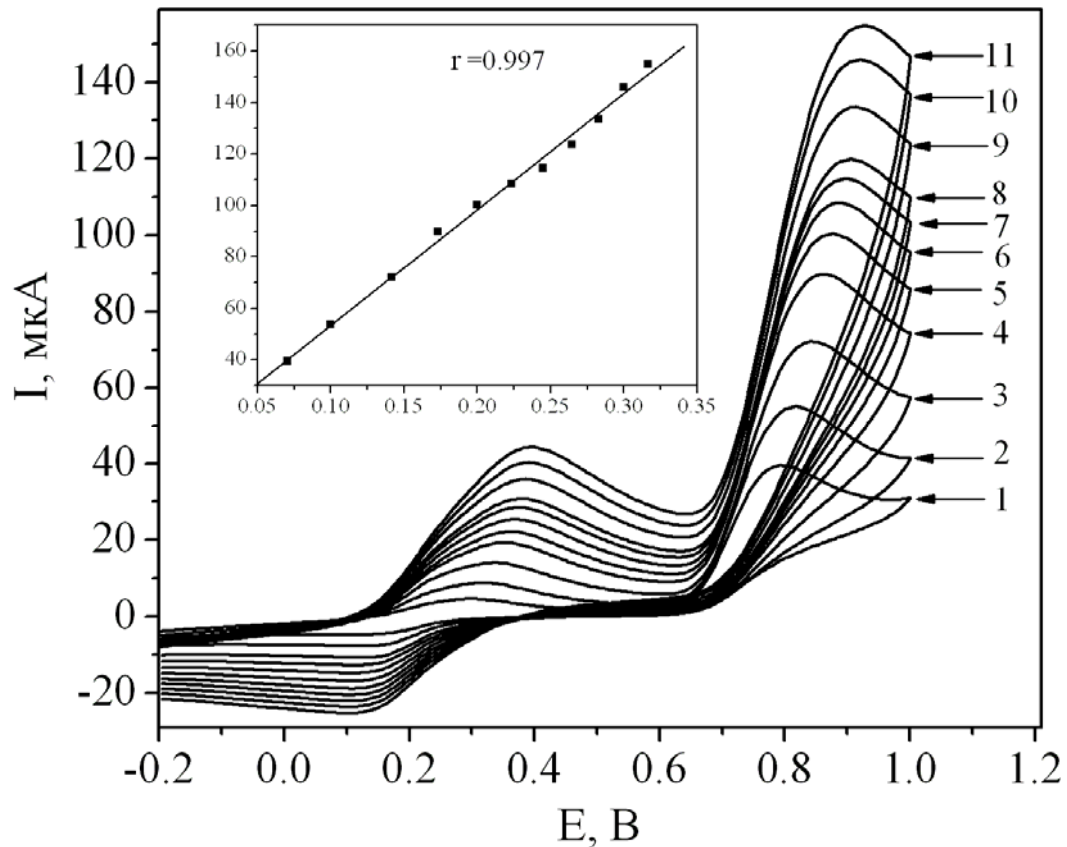
використовуватися в розчинах із такими рН. Для подальших електрохімічних вимірювань використовували розчин фонового електроліту з рН = 5.8.

### 5.3.3. Механізм окиснення нітрит-іонів на електроді SAM/Cu/C

Електрохімічну реакційну здатність електроду SAM/Cu/C досліджували за допомогою методу ЦВ у розчині, де знаходилося  $1.17 \text{ ммоль л}^{-1} \text{ NO}_2^-$ , при швидкості зміни потенціалу ( $\nu$ ) на робочому електроді в діапазоні 5–100 мВ  $\text{с}^{-1}$ . Як видно з отриманих вольтамперограм (рис. 5.10), при збільшенні  $\nu$  підвищується інтенсивність сигналів, які відповідають катодному та анодному піку для системи Cu (I) / Cu (II), причому положення катодного піку зміщується в сторону негативних значень потенціалу, а анодного – в сторону позитивних значень.

Для електроактивної пари  $\text{NO}_3^- / \text{NO}_2^-$  також спостерігається збільшення інтенсивності сигналу анодного піку та зміщення його положення в бік позитивних значень потенціалу при зростанні величини ( $\nu$ ). Величина струму анодного піку лінійно залежить від  $\nu^{1/2}$  в досліджуваному діапазоні ( $r = 0.997$ , див. рис. 5.10). Даний факт вказує на те, що каталітична система є необоротною в процесі окиснення нітрит-іонів, а швидкість процесу контролюється стадією дифузії  $\text{NO}_2^-$  з об'ємної фази розчину в приповерхневий шар електрода [30].

Виходячи з отриманих результатів, для наступних експериментів обрали швидкість зміни потенціалу  $20 \text{ мВ с}^{-1}$ . При такій швидкості ступінь дифузії електроактивних хімічних форм  $\text{NO}_2^-$  до приповерхневого шару електрода та окисненої форми від поверхні електрода в фазу розчину набагато вищий, ніж при більших швидкостях, а експеримент потребує значно меншого часу, ніж за менших швидкостей.



**Рис. 5.10.** Циклічні вольтамперограми на електроді SAM/Cu/C для розчинів із концентрацією  $\text{NO}_2^-$   $1.17 \text{ моль л}^{-1}$  при швидкостях зміни потенціалу: 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20, 4 – 30, 5 – 40, 6 – 50, 7 – 60, 8 – 70, 9 – 80, 10 – 90, та 11 –  $100 \text{ мВ с}^{-1}$ . Вставлений рисунок – залежність  $I_{\text{па}}$  від  $v^{1/2}$

Оскільки каталітичне окиснення є необоротним процесом (на рис. 5.10 також відсутній сигнал для реакції відновлення  $\text{NO}_3^-$  до  $\text{NO}_2^-$ ), то загальну кількість електронів ( $n$ ), що беруть участь в процесі окиснення нітрит-іонів, можна розрахувати з лінійної залежності  $I_{\text{па}}$  від  $v^{1/2}$  [89, 181]:

$$I_{\text{па}} = 2.99 \times 10^5 \cdot n \cdot [(1 - \alpha) \cdot n_a]^{1/2} C(\text{NO}_2^-) A D_0^{1/2} v^{1/2} = G \cdot v^{1/2}, \quad (5.5)$$

де  $G = 448 \cdot 10^{-6} \text{ А/(В с}^{-1}\text{)}^{1/2}$  – експериментально визначений кут нахилу прямої;

$\alpha$  – коефіцієнт переносу електронів;

$n_a$  – кількість електронів, що беруть участь у лімітуючій стадії процесу;

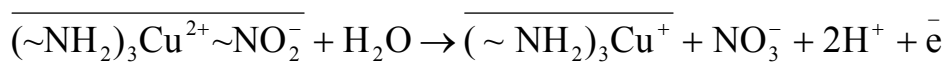
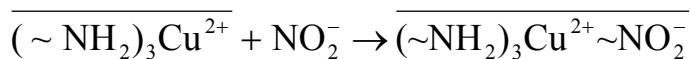
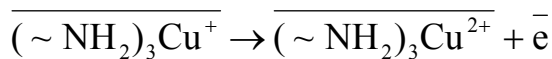
$C(\text{NO}_2^-)$  – концентрація нітрит-іонів, що становила  $1.17 \cdot 10^{-6} \text{ моль см}^{-3}$ ;

$A$  – площа поверхні електрода,  $\text{см}^2$ ;

$D_0$  – умовний коефіцієнт дифузії іонів  $\text{NO}_3^-$ , значення якого  $3.7 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$  взяли з роботи [89], де склад та природа розчинника були подібні до умов нашого експерименту.

Значення  $(1 - \alpha)n_a$  розраховували з рівняння  $(1 - \alpha)n_a = \frac{46.9 \cdot 10^{-3} \text{ В}}{|E_{\text{па}} - E_{\text{па}/2}|}$  [89, 181], де  $E_{\text{па}}$  – потенціал половинного піку. Отримане значення становило 0.30.

Після підстановки всіх необхідних значень у рівняння (5.5) отримали  $n = 1.96$ , що дозволило зробити висновок про те, що іони  $\text{NO}_3^-$  – основний продукт окиснення нітрит-іонів, а сам процес окиснення  $\text{NO}_2^-$  на електроді SAM/Cu/C можливо описати такою схемою:

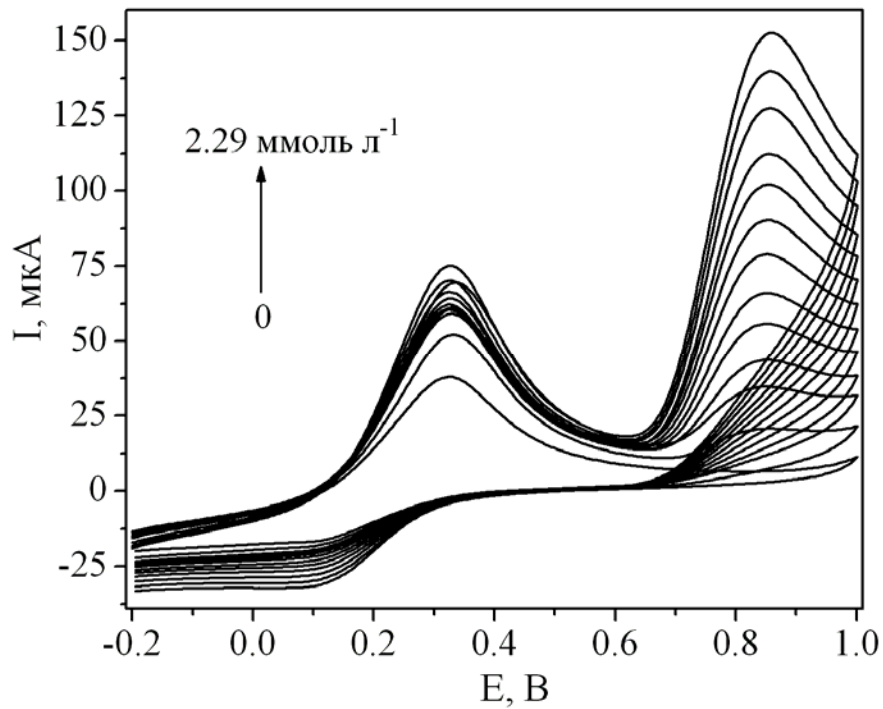


#### 5.3.4. Електрохімічне визначення нітрит-іонів за допомогою електрода SAM/Cu/C

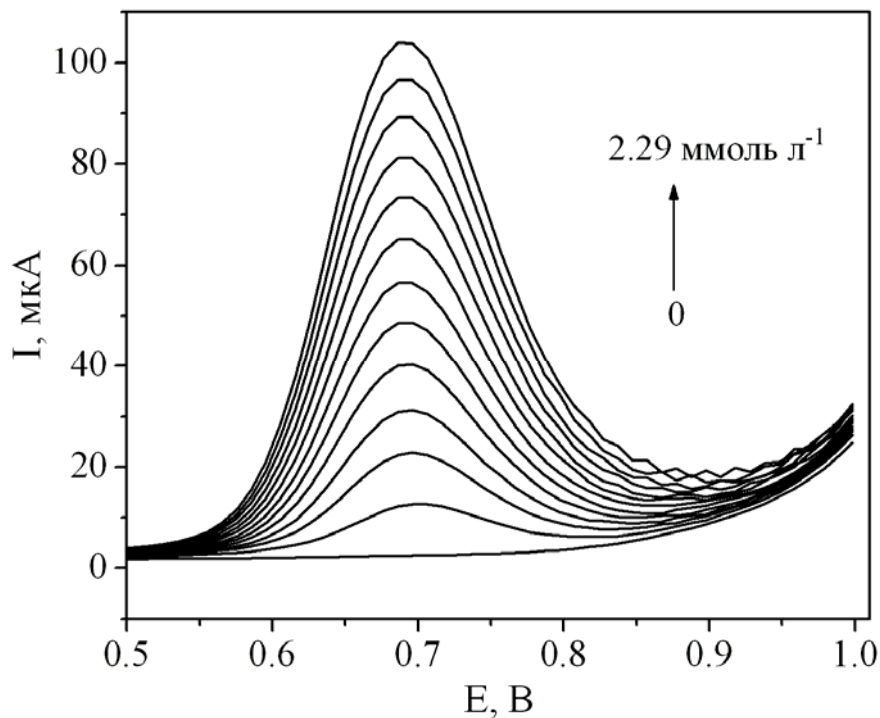
За допомогою методів ЦВ та ДІВ було встановлено, що інтенсивність аналітичного сигналу пропорційно зростає при збільшенні концентрації нітрит-іонів в розчині в інтервалі від 0 до 2.3 ммоль л<sup>-1</sup> (рис. 5.11 та рис. 5.12). На ДІВ положення максимуму піку окиснення (0.71 В) зміщене в катодну ділянку на 0.14 В порівняно з кривою ЦВ.

Для визначення нітрит-іонів використали також метод хроноамперометрії (рис. 5.13), який заснований на принципі часової реєстрації струму, що проходить через електрохімічну комірку при постійному потенціалі робочого електрода. Для отримання інтенсивнішого сигналу на робочому електроді було встановлено потенціал, який відповідав положенню максимуму піка окиснення

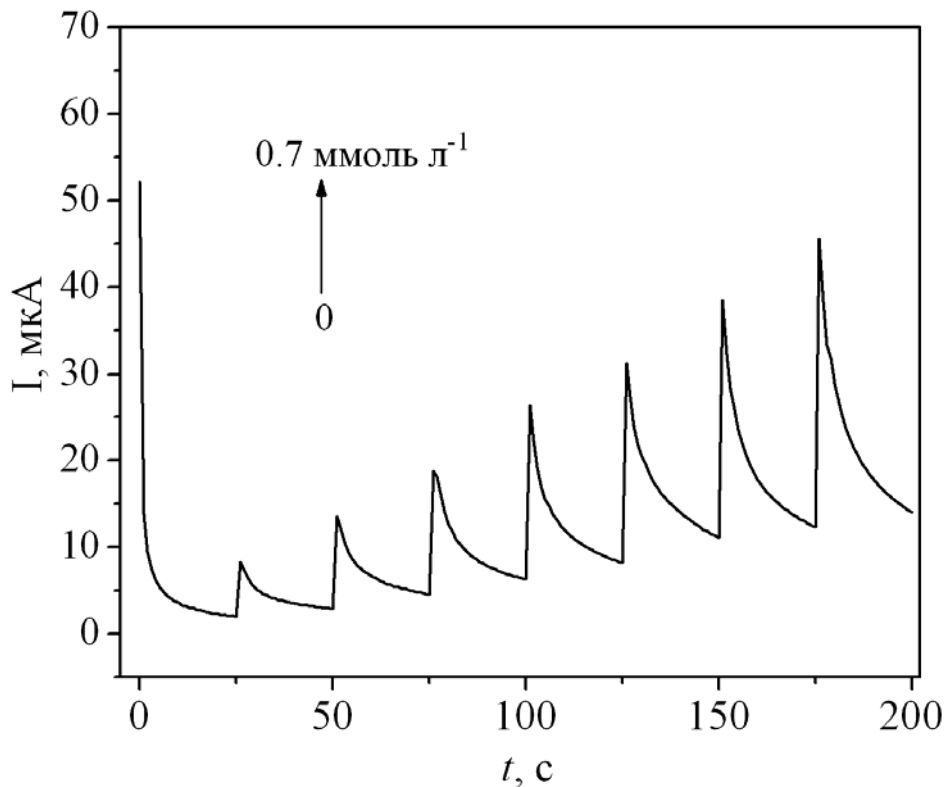
нітрит-іонів на ДІВ кривій, 0.71 В. За допомогою методу ХрА вдалося отримати лінійну залежність «підвищення струму – збільшення концентрації» в інтервалі 9–700 мкмоль л<sup>-1</sup>.



**Рис. 5.11.** Циклічні вольтамперограми на електроді SAM/Cu/C при різних концентраціях нітрит-іонів в розчинах



**Рис. 5.12.** Диференціально-імпульсні вольтамперограми на електроді SAM/Cu/C при різних концентраціях нітрит-іонів в розчинах



**Рис. 5.13.** Хроноамперограми на електроді SAM/Cu/C при потенціалі 0.71 В для різних концентрацій нітрит-іонів в розчині

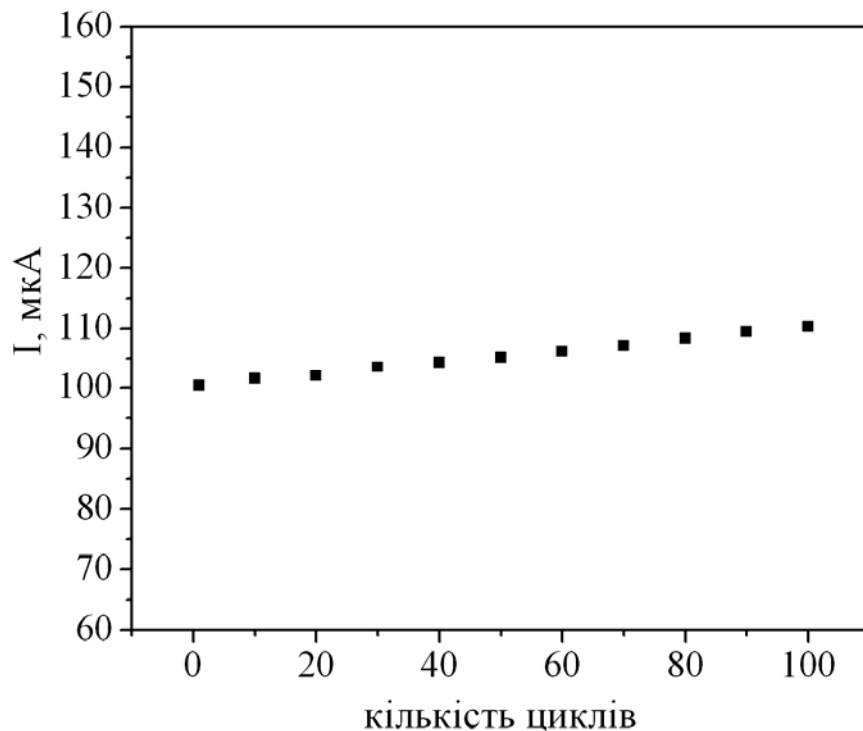
Метрологічні характеристики процедур визначення (табл. 5.2) не поступаються характеристикам процедур, де використовувалися інші електроди за ідентичних експериментальних умов [179, 182–184]. Аналізуючи отримані метрологічні характеристики, варто відзначити, що з використанням електрода SAM/Cu/C можна визначати нітрит-іони в питній воді на рівні ГДК (11–65 мкмоль л<sup>-1</sup> [96]).

### **5.3.5. Вплив різних факторів на функціонування електрода SAM/Cu/C при визначенні нітрит-іонів**

Одним із важливих параметрів, що підтверджує придатність електрода до використання, є його стабільність. Стабільність SAM/Cu/C електрода була перевірена за допомогою ЦВ у присутності 1.7 ммоль л<sup>-1</sup> нітрит-іонів. Після 100 циклів роботи спостерігаються незначні зміни в інтенсивності аналітичного

сигналу (рис. 5.14). Також електрод зберігає незмінними свої робочі характеристики щонаймеш 3 місяці. Досить високу стабільність електрода можна пояснити міцністю органо-кремнеземної матриці та високою стійкістю поверхневих комплексів іммобілізованих аміногруп з іонами  $\text{Cu}^{2+}$ .

Вплив 100 кратних надлишків іонів  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  на аналітичний сигнал при окисненні  $\text{NO}_2^-$  вивчали за допомогою методу ДІВ в розчинах, де знаходилося 0.1 та 0.99 ммоль  $\text{l}^{-1}$  нітрит-іонів. Відповідно до отриманих результатів (табл. 5.3) можна зробити висновок, що більшість іонів не призводить до зміщення положення і майже не впливає на інтенсивність сигналу, за винятком фосфат-іонів. Такий негативний вплив  $\text{PO}_4^{3-}$  можна пояснити тим фактом, що за умов експерименту ( $\text{pH} = 5.8$ ), у розчинах солей фосфорної кислоти присутні гідро- та дигідрофосфат-іони, які, взаємодіючи з іммобілізованими аміногрупи, утворюють з ними солеподібні продукти [31], що приводить до витіснення іонів  $\text{Cu}^{2+}$  в розчин, а в кінцевому результаті – до погіршення експлуатаційних властивостей електроду SAM/Cu/C.



**Рис. 5.14.** Залежність інтенсивності максимуму піку окиснення нітрит-іонів на електроді SAM/Cu/C від кількості циклів роботи електрода



Таблиця 5.2

## Метрологічні характеристики процедур визначення

Методика	Інтервал визначення, мкмоль л <sup>-1</sup>	МВв, мкмоль л <sup>-1*</sup>	МВз, мкмоль л <sup>-1*</sup>	Чутливість, мкА л ммоль <sup>-1</sup>	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 та МВз розраховані з рівнянь  $I_{\text{МВв}} = I_0 + 3 \cdot \sigma$  та  $I_{\text{МВз}} = I_0 + 10 \cdot \sigma$ , де  $I_0$  – аналітичний сигнал у розчині фонового електроліту, та  $\sigma$  – стандартне відхилення величини  $I_0$  [185].

\*\*Визначена з результатів п'яти експериментів, які проведені в один і той же день, в одній і тій же електрохімічній комірці, в одних і тих же розчинах, які містили 1.7 ммоль л<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (для ЦВ та ДІВ) і 0.4 ммоль л<sup>-1</sup> NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (для ХрА).

\*\*\*Визначена з результатів низки експериментів із п'ятьма різними електродами, які були виготовлені однакою шляхом. Вказані відносні стандартні відхилення.

Таблиця 5.3

Вплив 100-кратних надлишків іонів на сигнал при окисненні NO<sub>2</sub><sup>-</sup> на поверхні електроду SAM/Cu/C

C (NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> ), ммоль л <sup>-1</sup>	Положення та інтенсивність максимуму піку окиснення нітрит-іонів, потенціал (мВ) / сила струму (мкА)								
	Немає	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>	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
0.1	696/6.81	696/6.81	696/6.80	696/6.87	696/6.84	696/6.84	696/6.81	696/6.81	546/3.12
0.99	696/45.60	696/45.60	696/45.59	696/45.64	696/45.62	696/45.62	696/45.60	696/45.60	546/20.1

### 5.3.6. Визначення концентрації нітрит-іонів в річковій воді за допомогою електрода SAM/Cu/C

Оскільки метод ДІВ має найгірші метрологічні характеристики серед усіх випробуваних (табл. 5.2), то у випадку його придатності для аналізу реальних об'єктів решта методів теж забезпечуватиме визначення  $\text{NO}_2^-$ . Тому цей метод використали для визначення нітрит-іонів у природній річковій воді. Як арбітражний метод застосували спектрофотометричний метод із застосуванням Реактиву Грісса [132].

Було відібрано три проби з річки в районі Varão Geraldo (м. Кампінас, штат Сан-Пауло, Бразилія). До відфільтрованої проби (50 мл) додали розчин буферу Бріттона-Робінсона (3 мл) та для створення в отриманому розчині концентрації фонового електроліту 1 моль  $\text{l}^{-1}$  розчинили точну наважку KCl (3.8955 г).

Визначена методом стандартних добавок концентрація нітрит-іонів становила 39.2 мкмоль  $\text{l}^{-1}$ . Дані, отримані за допомогою спектрофотометрії (39.5 мкмоль  $\text{l}^{-1}$ ), зі статистичної точки зору співпадають з даними електрохімічного аналізу, що є вагомими аргументом для застосування електрода SAM/Cu/C при визначенні нітрит-іонів у водних системах.

Таблиця 5.4

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

$C_{\text{введено}} (\text{NO}_2^-)$ , мкмоль $\text{l}^{-1}$	$C_{\text{істинна}} (\text{NO}_2^-)$ , мкмоль $\text{l}^{-1}$	$C_{\text{знайдено}} (\text{NO}_2^-)$ , мкмоль $\text{l}^{-1}$	Правильність, %
0	–	39.2 (0.9)	–
0	–	39.5 (0.9)*	–
21.8	60.0	60.8 (0.7)	101.3 (1.2)
80.5	119.7	118.3(0.7)	98.8 (0.6)

\*Визначено спектрофотометричним методом.

Правильність процедури визначення  $\text{NO}_2^-$  перевірили на штучних розчинах (до складу яких входили і проба, і модельний розчин) методом «введено–знайдено» (табл. 5.4). Відповідно до отриманих результатів, запропонований метод характеризується достатньо високою правильністю результатів.

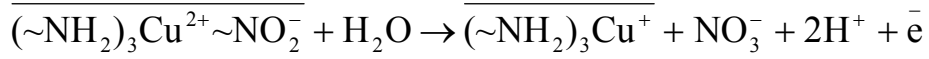
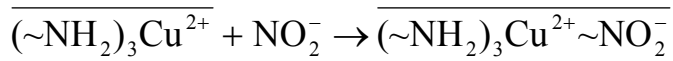
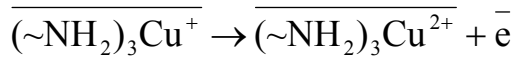
### Висновки до розділу 5

1) Адсорбція малих іонів матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  проходить під впливом сильних ефектів негативної кооперативності, які були виявлені із застосуванням моделі тридентатного зв'язування. Адсорбція іонів  $\text{Cu}^{2+}$  також відбувається під впливом ефектів негативної кооперативності. Результати використання методу КФХА узгоджуються з даними електронних спектрів поглинання матеріалу з адсорбованими іонами  $\text{Cu}^{2+}$ .

2) Константи протонізації закріплених аміногруп нижчі, ніж константи протонізації *n*-пропіламіну у водних розчинах, що вказує на зниження основності аміногруп при іммобілізації; адсорбційні центри необхідно розглядати як аміногрупи, що взаємодіють із силанольними групами. Досліджувані ормосили  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  є перспективними слабкоосновними аніонообмінниками, оскільки навіть у нейтральному середовищі ступінь протонування аміногруп досягає 40 %.

3) В системах «водні розчини солі  $\text{Cu}(\text{II})$  – аміновмісні ормосили» поверхневі комплекси  $\text{Cu}(\text{II})$  стають домінуючими  $\text{Cu}(\text{II})$ -вмісними формами при  $\text{pH} > 5.5$ , причому при  $\text{pH} > 6.5$  ступінь утворення цих комплексів перевищує 95 %. Прогноз щодо оптимальних умов для використання робочого електроду на основі аміноормосилу з сорбованими іонами  $\text{Cu}(\text{II})$  – інтервал  $\text{pH}$  5.5–6.5 підтверджено при вивченні впливу  $\text{pH}$  розчину на електрокаталітичне окиснення нітрит-іонів на поверхні електрода.

4) Механізм окиснення нітрит-іонів можна представити такою схемою:



5) Результати апробації розроблених процедур вольтамперометричного визначення нітрит-іонів у водних середовищах свідчать про можливість проводити визначення на рівні ГДК із задовільними повторюваністю та відтворюваністю.

## РОЗДІЛ 6

**АДСОРБЦІЯ ХЛОРИДІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ НА ПОВЕРХНІ  
КРЕМНЕЗЕМУ, МОДИФІКОВАНОГО 1-н-ПРОПІЛ-3-  
МЕТИЛІМІДАЗОЛІЙ ХЛОРИДОМ**

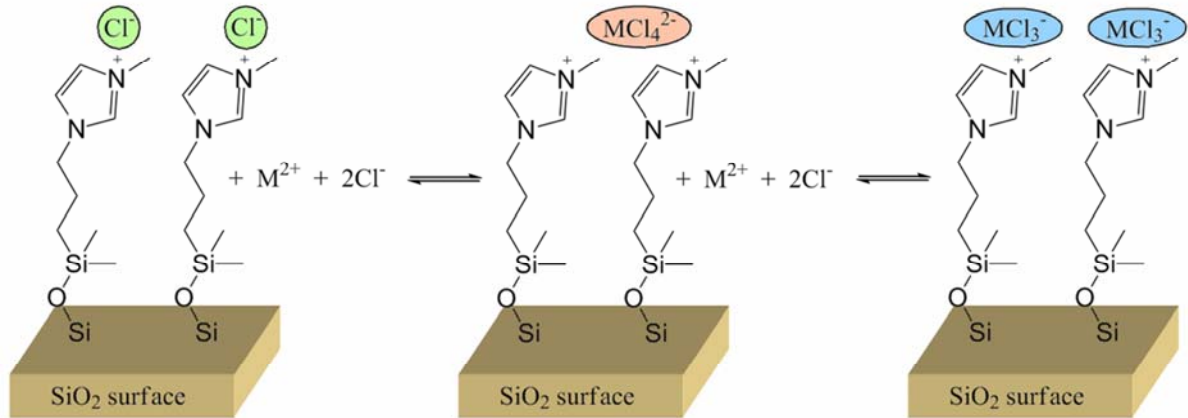
*Матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , на поверхні якого закріплено катіони 1-н-пропіл-3-метилімідазолію, належить до сильних аніонообмінників. Адсорбція хлоридів металів  $\text{MCl}_2$  (де  $\text{M} - \text{Co}, \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Cd}$  або  $\text{Hg}$ ) з етанольних розчинів цим матеріалом відбувається завдяки утворенню метал-хлоридних аніонних комплексів, які утримуються поблизу поверхні як протиіони. Оскільки в розчинах хлоридів металів співіснують різні металовмісні хімічні форми, при моделюванні сорбційних рівноваг необхідно врахувати рівноваги дисоціації та автокомплексоутворення в розчинах. Використана в роботі модель бідентатного зв'язування враховувала як цей чинник, так і можливість утворення при адсорбції декількох металовмісних поверхневих комплексів. Результати моделювання верифіковано даними електронної та Раманівської спектроскопії. Показано, що матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  є ефективним сорбентом для вилучення хлоридів перехідних та важких металів з етанольних розчинів.*

*Результати даного розділу опубліковано в роботах А6, А15.*

### **6.1. Рівноваги адсорбції $\text{CuCl}_2$ матеріалом $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$**

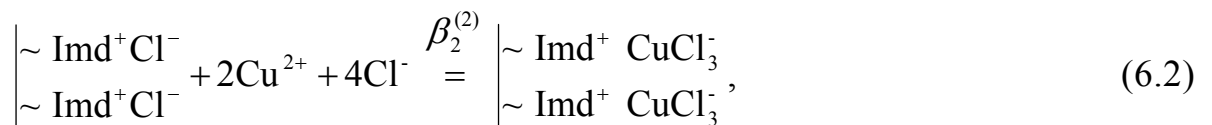
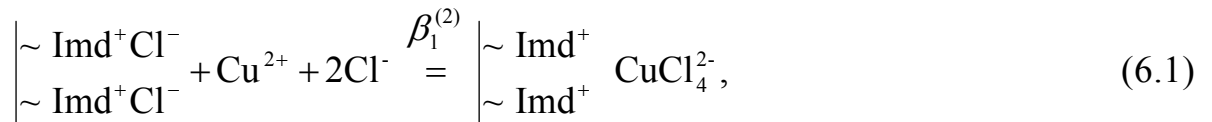
Розглянемо детально моделювання рівноваг на прикладі адсорбції  $\text{CuCl}_2$  з етанольних розчинів. Як зазначалося в розділі 1.2.3.2, залежно від загальної концентрації  $\text{CuCl}_2$  в розчині можуть домінувати гідратовані катіони  $\text{Cu}^{2+}$ , метало-хлоридні комплекси  $\text{CuCl}^+$  або  $\text{CuCl}_2$ , тоді як частка аніонних хлорокомплексів є незначною. Ґрунтуючись на отриманих в розділі 3.3 результатах моделювання і висновках авторів [32, 33] та враховуючи дані ЕСДВ для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із адсорбованим  $\text{CuCl}_2$ , припустили, що  $\text{Cu}(\text{II})$

знаходиться на поверхні у формі аніонних хлорокомплексів  $\text{CuCl}_3^-$  та  $\text{CuCl}_4^{2-}$ . Відповідно, найпростіший варіант МПЗ передбачає  $q = 2$  (модель бідентатного зв'язування, див. рис. 6.1).



**Рис. 6.1.** Варіант моделі бідентатного зв'язування для опису адсорбції хлоридів металів матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$

Хімічні рівняння, що подають зв'язування  $\text{Cu}(\text{II})$ , можна записати як



де  $\begin{array}{l} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \\ \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \end{array}$  – центр зв'язування. Модель на основі реакцій (6.1) та (6.2)

відтворює залежність «склад–властивість» адекватно (рис. 2.2а), якщо питома концентрація центрів зв'язування  $0.09 \leq T \leq 0.23$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ . Середньозважене (див. формулу (3.16)) значення  $\bar{T}$  становить  $0.14$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ , відповідні значення логарифмів констант рівноваг  $\lg \beta_1^{(2)} = 9.75(0.04)$ ,  $\lg \beta_2^{(2)} = 18.32(0.16)$  (табл. 6.1).

Модель бідентатного зв'язування використали для опису рівноваг адсорбції  $\text{CuCl}_2$  із метанольних та водних розчинів. Як можна переконатися (рис. 2.2б, 2.2в та табл. 6.1), модель забезпечує відтворення експериментальних даних у межах похибок вимірювання.

На відміну від моделі Ленгмюра, побудовані моделі враховують співіснування різних комплексів як в розчині, так і на поверхні матеріалу. Як і модель Ленгмюра, ці моделі не враховують декілька ускладнюючих ефектів, які часто можуть впливати на процеси адсорбції, наприклад, багатошарову адсорбцію, енергетичну неоднорідність центрів зв'язування або відхилення від точної стехіометрії взаємодій. Адекватність знайдених моделей вказує на незначущість всіх перелічених ефектів.

На основі знайдених значень сорбційної ємності та констант рівноваги розраховали рівноважний склад адсорбційних систем «розчин  $\text{CuCl}_2$  – матеріал  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ » та ступені утворення різних хімічних форм на поверхні матеріалу залежно від концентрацій  $\text{CuCl}_2$  в розчинах. Ступені утворення хімічних форм, до складу яких входять іони  $\text{Cu}^{2+} (\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_q \text{M}_j \text{Cl}_k$  (де  $\text{M}$  – іон металу, в даному випадку  $\text{Cu}^{2+}$ , загальний заряд хімічних форм не вказаний) в адсорбційних системах розраховували як

$$\alpha_i = F_i \times \frac{j \cdot [(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_q \text{M}_j \text{Cl}_k]}{C(\text{M(II)})} \times 100\%, \quad (6.3)$$

де  $j$  і  $k$  – стехіометричні індекси (наприклад,  $\text{CuCl}^+$  в розчині можуть бути представлені як  $(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_0 \text{Cu}_1 \text{Cl}_1$ , тоді як стехіометрію поверхневого комплексу, що містить аніон  $\text{CuCl}_4^{2-}$ , слід записати як  $(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \text{Cu}_1 \text{Cl}_2$ );

$F_i = 1, q = 0$  для хімічних форм у фазі розчину,  $F_i = m_c / V, q = 2$  – для поверхневих форм.

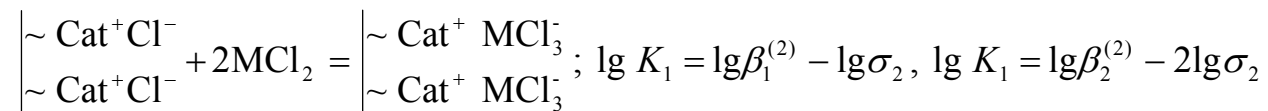
Ступені утворення лише поверхневих хімічних форм  $(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot i \text{MCl}_2$ , де  $i = 0, 1, 2$  розраховували як

$$\gamma_i = \frac{[(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot i \text{MCl}_2]}{\sum_{i=0}^2 [(\text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot i \text{MCl}_2]} \times 100\%. \quad (6.4)$$

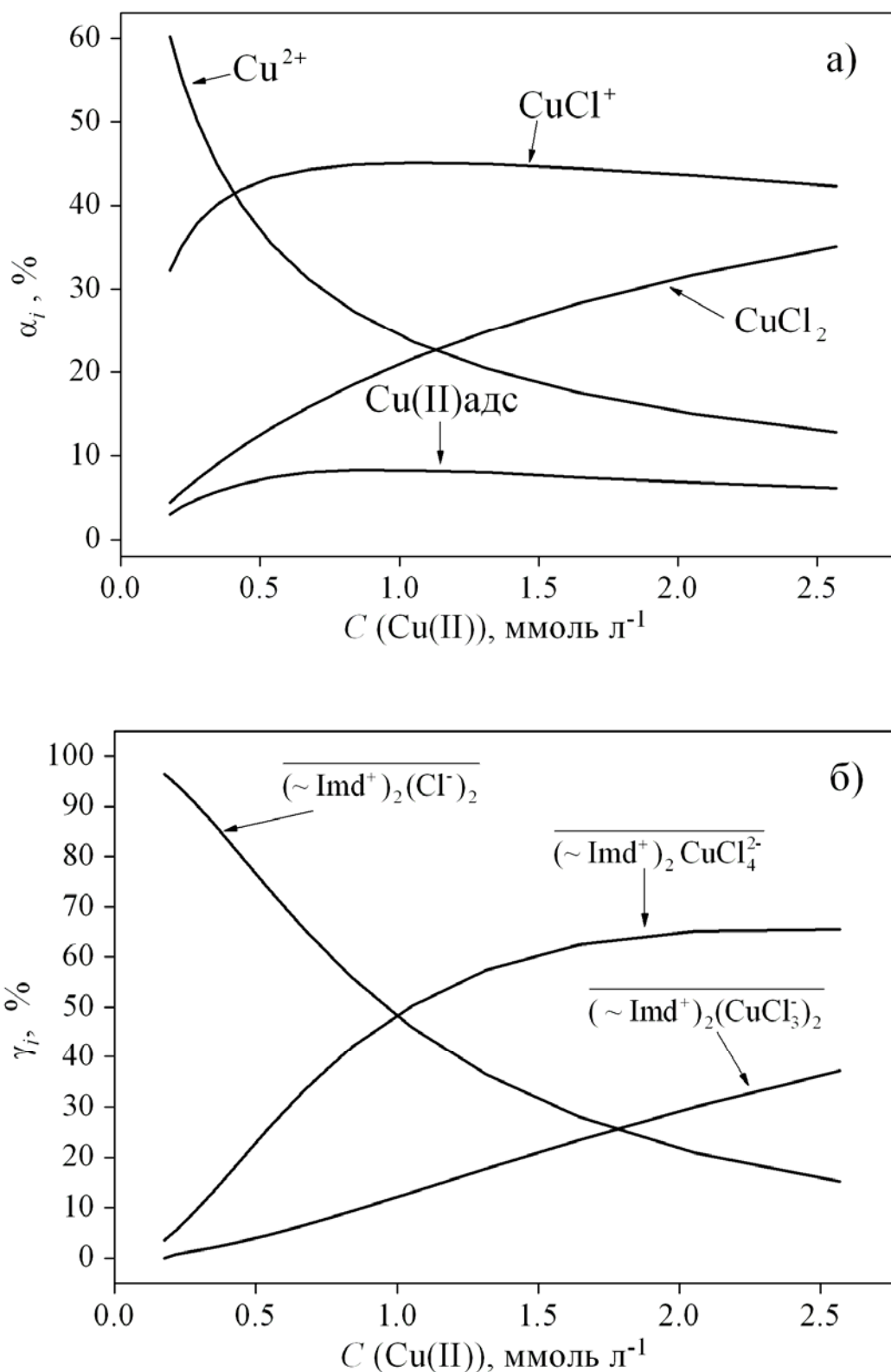
**Параметри моделей адсорбційних рівноваг**

MCl <sub>2</sub>	Розчинник	$\bar{T}$ , ммоль Г <sup>-1</sup>	$\begin{matrix} \sim \text{Imd}^+ \\ \sim \text{Imd}^+ \end{matrix} \text{MCl}_4^{2-}$		$\begin{matrix} \sim \text{Imd}^+ \text{MCl}_3^- \\ \sim \text{Imd}^+ \text{MCl}_3^- \end{matrix}$		$\sigma_r, \%$	$\chi^2_{\text{експ}}$	$\chi^2_f(5\%)$
			$\lg \beta_1^{(2)}$	$\lg K_1^*$	$\lg \beta_2^{(2)}$	$\lg K_2^*$			
CoCl <sub>2</sub>	Етанол	0.06	9.64 (0.04)	6.84 (0.04)	17.19 (0.20)	11.59 (0.20)	1	9.0	22.3
	Метанол	0.43	8.40 (0.08)	6.71 (0.08)	15.36 (0.18)	11.96 (0.18)	3	16.2	22.3
CuCl <sub>2</sub>	Етанол	0.14	9.75 (0.04)	3.75 (0.04)	18.32 (0.16)	6.32 (0.161)	1	16.9	22.3
	Метанол	0.45	7.91 (0.05)	3.71 (0.05)	15.09 (0.07)	6.69 (0.07)	1	19.0	22.3
	H <sub>2</sub> O	0.50	2.73 (0.06)	3.36 (0.06)	—	—	0.2	12.6	14.1
ZnCl <sub>2</sub>	Етанол	0.09	—	—	—	6.63 (0.03)	2.5	8.6	22.3
	Метанол	0.39	11.21 (0.04)	3.08 (0.04)	21.51 (0.10)	5.25 (0.10)	2	12.3	22.3
CdCl <sub>2</sub>	Етанол	0.10	—	—	—	7.58 (0.04)	3	9.5	22.3
	Метанол	0.16	14.08 (0.07)	4.80 (0.07)	26.30 (0.14)	7.74 (0.14)	3	11.6	22.3
HgCl <sub>2</sub>	Етанол	0.33	—	2.87 (0.03)	—	5.14 (0.09)	2	9.2	22.3
	Метанол	0.31	—	1.3 (0.7)	—	5.69 (0.02)	1	8.2	16.9
	H <sub>2</sub> O	0.37	16.26 (0.08)	3.04 (0.08)	32.69 (0.03)	6.25 (0.03)	3	5.9	15.5

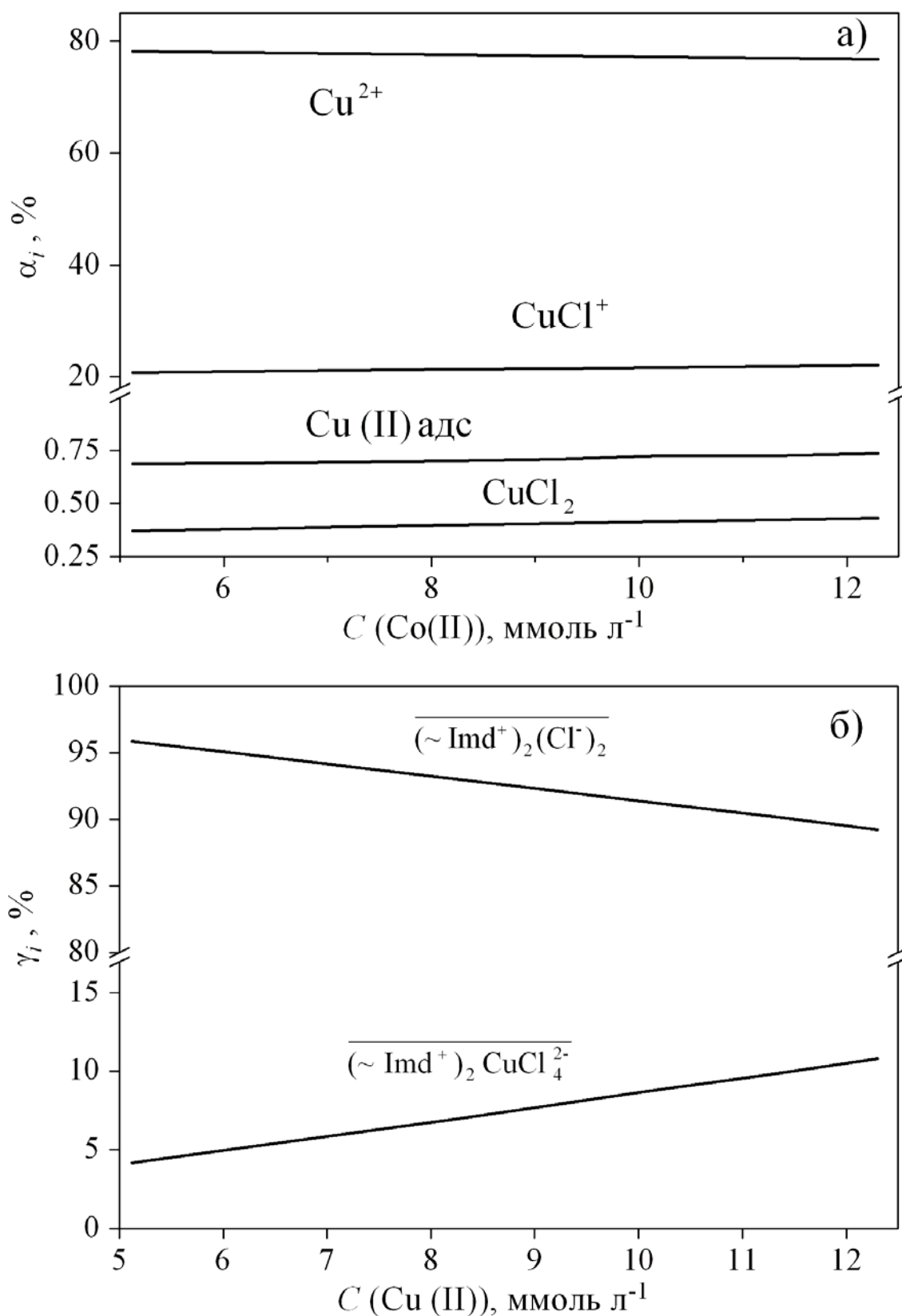
\* $K_1$  – константи рівноваги реакцій  $\begin{matrix} \sim \text{Imd}^+ \\ \sim \text{Imd}^+ \end{matrix} + \text{MCl}_2 = \begin{matrix} \sim \text{Imd}^+ \\ \sim \text{Imd}^+ \end{matrix} \text{MCl}_4^{2-}$ ,  $K_2$  – константи рівноваги реакцій







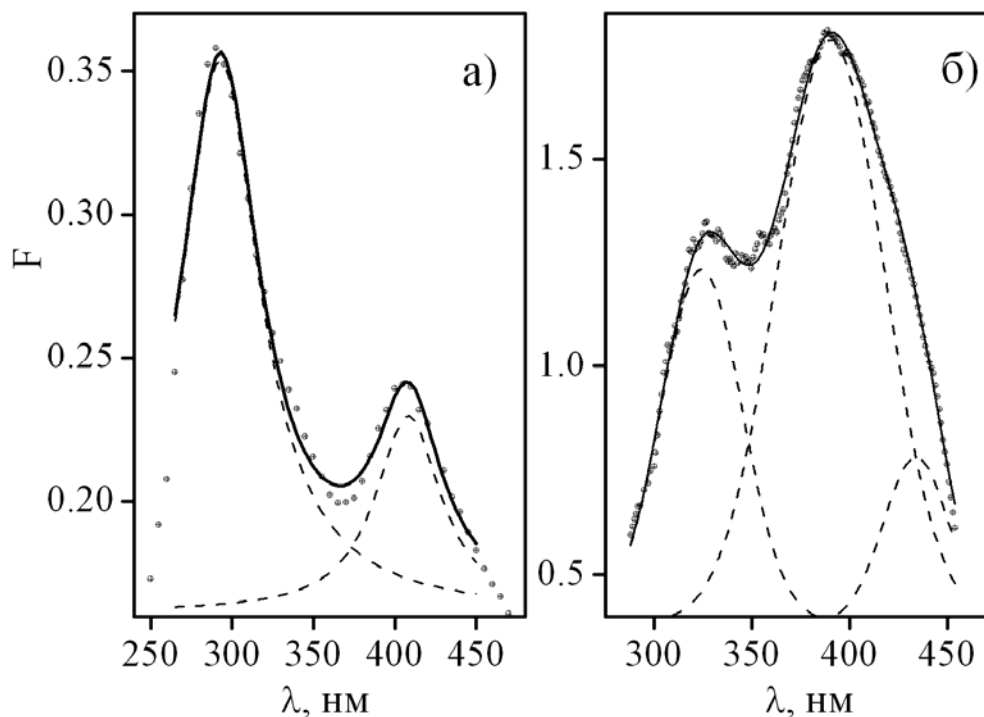
**Рис. 6.2.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «етанольний розчин  $\text{CuCl}_2$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ » та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  від концентрацій  $\text{CuCl}_2$  в розчині



**Рис. 6.3.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «водний розчин солі  $\text{CuCl}_2$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ » та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  від концентрацій  $\text{CuCl}_2$  в розчині

Як видно з даних, наведених на рис. 6.2 та в Додатку Б, при адсорбції  $\text{CuCl}_2$  з етанольних та метанольних розчинів на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  співіснують комплекси  $(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CuCl}_4^{2-}$  та  $(\sim \text{Imd}^+)_2 (\text{CuCl}_3^-)_2$  (або в іншому варіанті запису –  $(\sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot \text{CuCl}_2$  та  $(\sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-)_2 \cdot 2\text{CuCl}_2$ ), тоді як при адсорбції з водних розчинів з невисоким виходом утворюються комплекси лише одного типу –  $(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CuCl}_4^{2-}$  (рис. 6.3).

Оскільки статистична адекватність побудованих моделей ще не доводить їхньої правильності, для підтвердження складу утворених комплексів і верифікації побудованих моделей виміряли спектри поглинання матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із адсорбованими іонами  $\text{Cu}$  (II).



**Рис. 6.4.** Розклад експериментальних (точки) спектрів поглинання матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із  $\text{CuCl}_2$ , адсорбованим із водного (а) та етанольного (б) розчинів, на Лорентцові складові. Умови:  $g(\text{Cu}(\text{II}))$  дорівнюють: 0.1 (а) та 0.065 ммоль  $\text{г}^{-1}$  (б)

В спектрі матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  з іонами  $\text{Cu}$  (II), адсорбованими з водних розчинів, спостерігаються дві чітко виражені смуги поглинання з

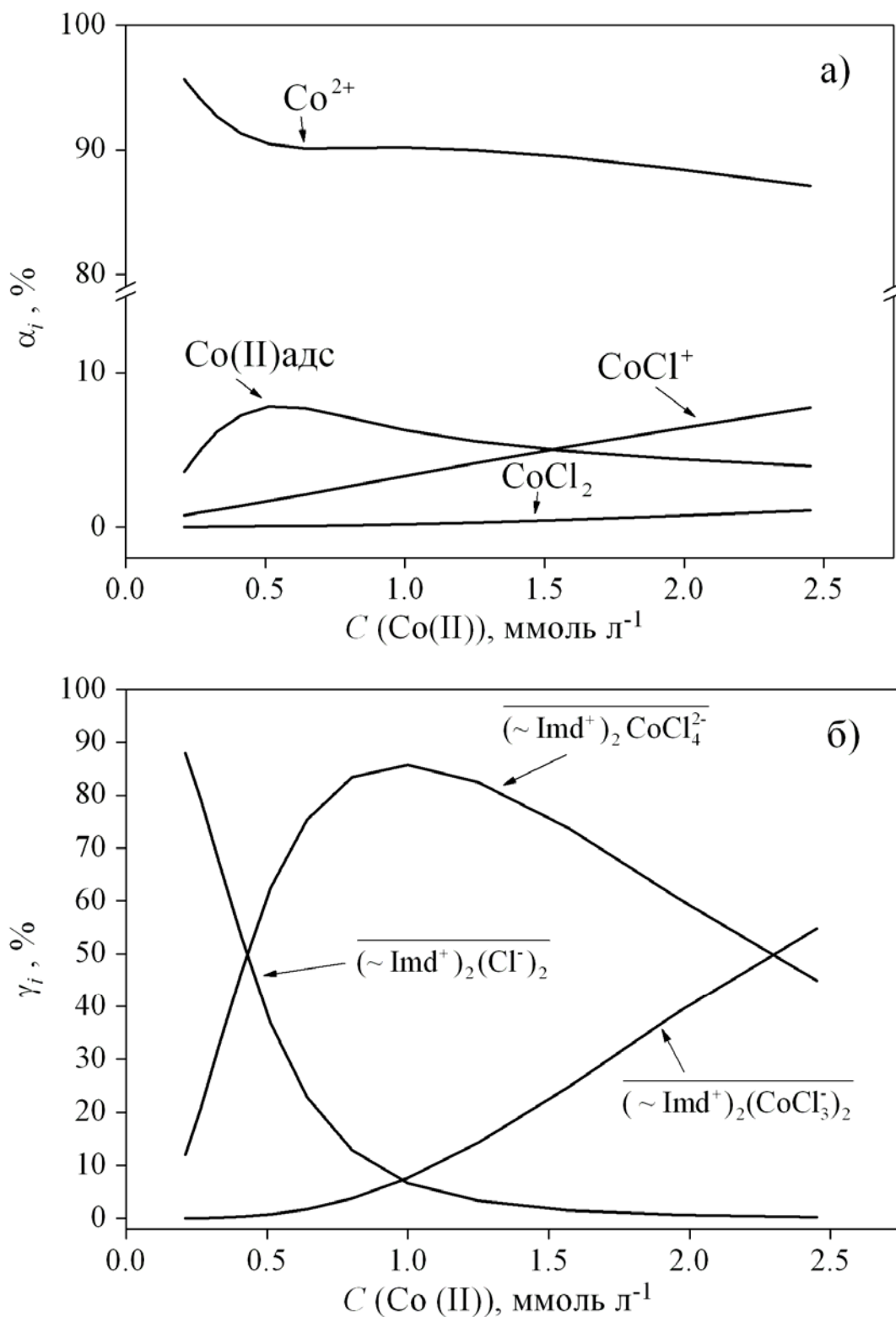
максимумами при 295 і 410 нм (рис. 6.4а). Таке положення максимумів смуг поглинання вказує на присутність негідратованих аніонів  $\text{CuCl}_4^{2-}$  [83, 186–189], тим самим підтверджуючи утворення лише одного поверхневого комплексу  $(\sim \text{Imd}^+)_2 \text{CuCl}_4^{2-}$ .

Відповідно до результатів моделювання, при адсорбції  $\text{CuCl}_2$  із спиртових розчинів на поверхні присутні комплекси, що містять аніони  $\text{CuCl}_4^{2-}$  та  $\text{CuCl}_3^-$ . Розклад спектру поглинання на Лорентцові складові (рис. 6.4б) виявив три смуги поглинання з максимумами при 325, 390 та 435 нм. Перші два максимуми зумовлені перекриванням смуг поглинання аніонів  $\text{CuCl}_4^{2-}$  та  $\text{CuCl}_3^-$  [83, 186–189], тоді як третій максимум відповідає поглинанню лише комплексу  $[\text{CuCl}_3(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})]^-$ , в якому окрім хлорид-іонів до складу координаційної сфери  $\text{Cu}^{2+}$  входить молекула етанолу [83, 188]. Отже, дані електронної спектроскопії дають незалежне підтвердження результатів моделювання.

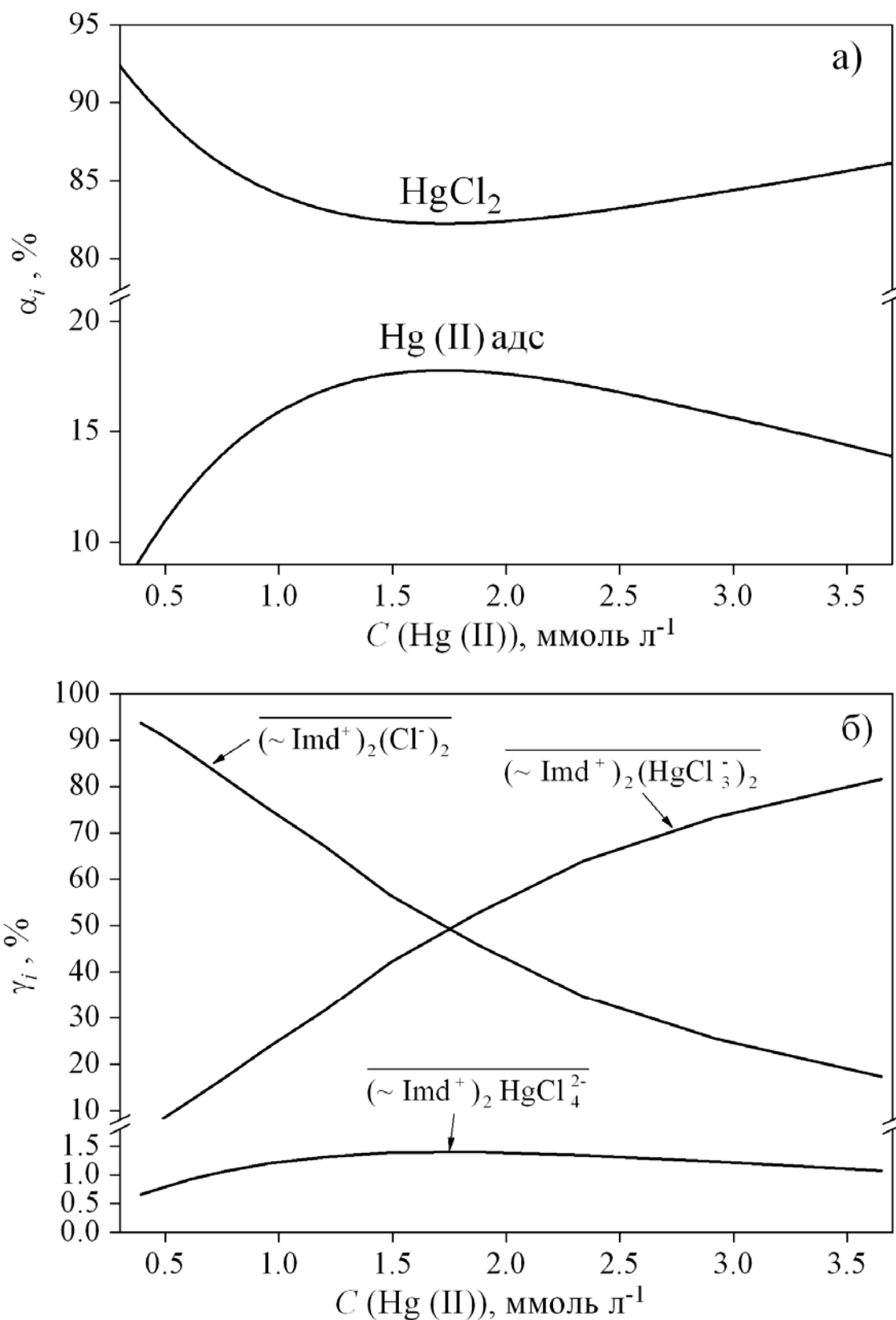
## 6.2. Рівноваги адсорбції $\text{CoCl}_2$ , $\text{HgCl}_2$ , $\text{ZnCl}_2$ , $\text{CdCl}_2$ матеріалом $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$

Використовуючи той же підхід, що був представлений у п. 6.1, побудували адекватні моделі рівноваг адсорбції решти хлоридів металів для всіх досліджуваних систем (табл. 6.1). Моделі відтворюють первинні експериментальні дані в межах похибок вимірювання (рис. 2.3–2.6).

На основі результатів моделювання розраховали рівноважні склади та ступені утворення поверхневих хімічних форм в системах «розчин солі  $\text{MCl}_2$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ ». Як видно із рис. 6.5 і 6.6, Додатку Б та табл. 6.1, в більшості досліджених систем на поверхні матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  співіснують комплекси складу  $(\text{Imd}^+)_2 \text{MCl}_4^{2-}$  та  $(\text{Imd}^+)_2 (\text{MCl}_3^-)_2$ . Винятком є лише адсорбція  $\text{ZnCl}_2$  та  $\text{CdCl}_2$  з етанольних розчинів, внаслідок якої утворюються лише комплекси  $(\text{Imd}^+)_2 (\text{MCl}_3^-)_2$ .



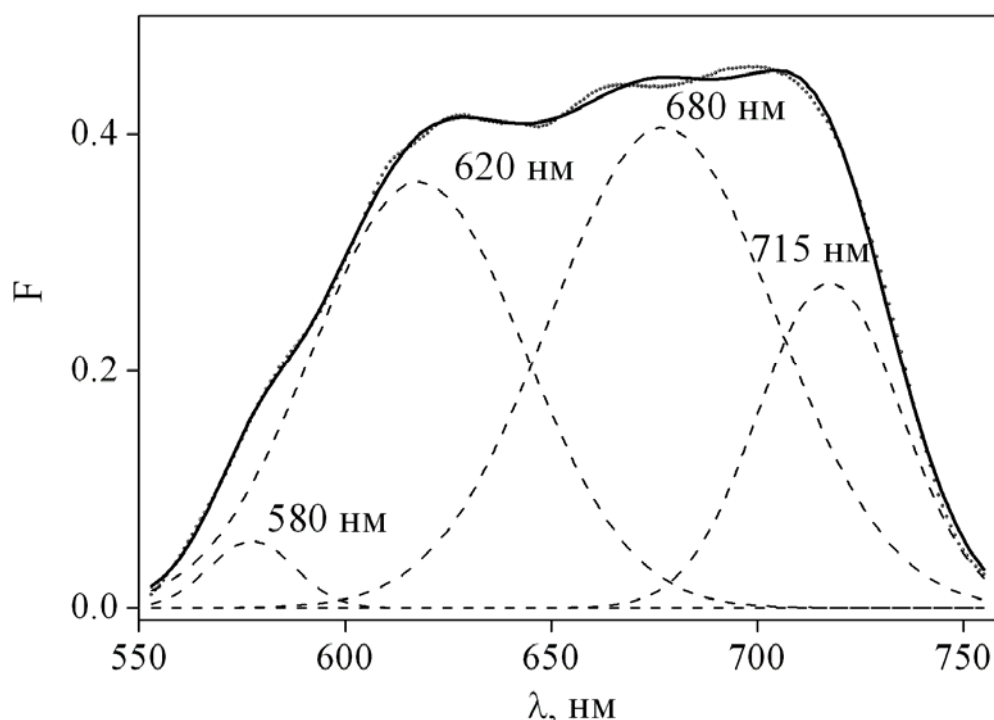
**Рис. 6.5.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «етанольний розчин  $\text{CoCl}_2$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ » та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  від концентрацій  $\text{CoCl}_2$  в розчині



**Рис. 6.6.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «метанольний розчин  $\text{HgCl}_2$  – матеріал  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ » та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  від концентрацій  $\text{HgCl}_2$  в розчині

Для верифікації побудованих моделей залучили дані електронної спектроскопії та спектроскопії комбінаційного розсіювання.

В електронному спектрі матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  із адсорбованими з етанольного розчину іонами  $\text{Co}(\text{II})$  виявлено чотири смуги поглинання (рис. 6.7). Інформація в доступній літературі про положення максимумів поглинання кобальт-хлоридних комплексів є досить суперечною [190, 191]. Проте смуга поглинання з максимумом при  $\sim 620$  нм є характерною особливістю лише комплексу  $\text{CoCl}_4^{2-}$ , в той час як смуга при 580 нм відповідає комплексу  $\text{CoCl}_3^-$  [188]. Смуги поглинання з максимумами при 680 та 715 нм можуть бути віднесені і до три-, і до тетрахлорокомплексів [82, 188, 190].



**Рис. 6.7.** Розклад спектру поглинання матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  з  $\text{CoCl}_2$ , адсорбованим з етанольного розчину, на Гаусові компоненти.  $g(\text{Co}(\text{II})) = 0.1$  ммоль  $\text{г}^{-1}$ )

Слід відзначити, що довжини хвиль  $d-d$  переходу в хлорометалатах близькі до максимумів поглинання катіону імідазолію в інфрачервоній області, через що дані ближньої інфрачервоної спектроскопії є малоінформативними для визначення складу поверхневих металокомплексів.

Частоти коливань  $\nu(M-Cl)$ , які можна спостерігати в спектрах комбінаційного розсіяння матеріалу  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  з іонами  $M(II)$ , адсорбованими з етанольних розчинів (табл. 6.2), відносяться до коливальної моди  $A_1$  в тетраедричних метало-хлоридних комплексах [109]. Отримані дані свідчать, що  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cd(II)$  та  $Hg(II)$  присутні на поверхні в складі вищих хлорокомплексів; цей виновок підтвержує результати моделювання адсорбційних рівноваг.

Таблиця 6.2

**Частоти коливання комбінаційного розсіювання для комплексів металів на поверхні матеріалу  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$**

$MCl_2$	$\nu(M-Cl)$ , $cm^{-1}$	$g(M(II))$ , $mmol^{-1} g^{-1}$	Частоти коливання для катіону 1-пропіл-3-метилімідазолію*					
–	–		1023m	–	1417m	2900vw	2963m	3172vw
$CuCl_2$	–	0.06	1020w	–	1421m	–	2957s	3167vw
$CoCl_2$	264vw	0.10	1019m	1337vw	1418m	2894w	2957s	3172vw
$ZnCl_2$	273m	0.15	1023m	1337m	1414m	2898w	2960m	3177vw
$CdCl_2$	258s	0.25	1020m	1335w	1414m	2898w	2960s	3177w
$HgCl_2$	265vs	0.40	1024m	1339w	1418m	2898w	2959s	3173w

\*Частоти коливань, що відповідають літературним даним [110].

Результати моделювання дозволяють пояснити причину появи ефектів позитивної кооперативності, що впливають на адсорбцію хлоридів (див. рис. 3.4.a). Ці ефекти викликані тим, що з підвищенням концентрацій хлоридів металів у розчинах зменшуються ступені утворення продуктів дисоціації солей (рис. 6.5), що сприяє зсуву адсорбційної рівноваги в бік утворення аніонних металокомплексів.

Аналізуючи ефективні сорбційні ємності матеріалу та значення констант рівноваги, можна зробити висновок, що спорідненість  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  до



хлоридів  $d^{10}$ -металів зростає в порядку  $ZnCl_2 < CdCl_2 < HgCl_2$ , в якому також зростають константи стійкості метало-хлоридних комплексів в розчинах.

Для тих систем, де дисоціація хлоридів металів у розчинах незначна та утворюються поверхневі комплекси лише одного виду, для опису рівноваг можна застосувати модель Ленгмюра як додатковий інструмент верифікації побудованої моделі рівноваг. Такі умови виконуються для адсорбції  $ZnCl_2$  та  $CdCl_2$  з етанольних розчинів (дисоціація хлоридів металів не перевищує декількох відсотків, утворюються комплекси, що містять лише аніони  $MCl_3^-$ ), і адсорбції  $HgCl_2$  з метанольних розчинів (сіль не дисоціює, а вихід поверхневого комплексу  $(Imd^+)_2(HgCl_3^-)_2$  принаймні у вісім разів вищий, ніж вихід інших комплексів, рис. 6.6). Виходячи з особливостей побудованих моделей, можливо встановити однозначний зв'язок між  $\beta_2^{(2)}$  та  $K_L$ :

$$\lg K_L = \lg \beta_2^{(2)}/2. \quad (6.5)$$

Як впливає з даних табл. 6.3, значення  $K_L$ , отримані з апроксимації ізотерм сорбції (рис. 2.4–2.6) лінеаризованим рівнянням Ленгмюра (3.3) співпадають з величинами, розрахованими за рівнянням (6.5).

Таблиця 6.3

### Порівняння підгінних параметрів, визначених у різних моделях

$MCl_2$	Розчинник	Модель Ленгмюра		Модель бідентатного зв'язування	
		$t_Q$ , ммоль $\Gamma^{-1}$	$\lg K_L$	* $t_Q$ , ммоль $\Gamma^{-1}$	* $\lg K_L$
$ZnCl_2$	Етанол	0.24 (0.02)	3.05 (0.08)	0.18	3.31 (0.03)
$CdCl_2$	Етанол	0.26 (0.01)	3.60 (0.05)	0.20	3.79 (0.04)
$HgCl_2$	Метанол	0.60 (0.02)	2.86 (0.03)	0.62	2.85 (0.02)

\* Якщо утворюються лише комплекси  $(Imd^+)_2(MCl_3^-)_2$ ,  $t_Q = 2 \cdot \bar{T}$ .

Оцінюючи вплив розчинника на утворення поверхневих металокомплексів, необхідно враховувати не лише константи сорбційних рівноваг, але й ефективні сорбційні ємності. Як видно з табл. 6.1, для солей, які слабо дисоціюють у розчинах, природа розчинника суттєво не впливає на сорбційні характеристики, тоді як для солей, у яких ступені дисоціації високі, спостерігається розбіжність параметрів сорбційних рівноваг. Наприклад, при адсорбції  $\text{CuCl}_2$  та  $\text{CoCl}_2$  з метанольних розчинів сорбційна ємність  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  значно вища, ніж при адсорбції цих солей з етанольних розчинів. Таку відмінність можна пояснити більш високою сольватацією хімічних форм  $\text{Cu}(\text{II})$  та  $\text{Co}(\text{II})$  в метанольних розчинах порівняно з етанольними.

### **6.3. Моделювання рівноваг адсорбції $\text{CoCl}_2$ та $\text{CuCl}_2$ різними нітрогеновмісних іонообмінних матеріалів**

Для отримання більш повної інформації про характер зв'язування хлоридів металів порівняли константи рівноваги, розраховані для адсорбції хлоридів металів матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2} \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ , із константами адсорбції іншими нітрогеновмісними іонообмінними матеріалами, до складу яких іони  $\text{Cl}^-$  входять як протиіони (табл. 6.4). Константи рівноваг розраховували на підставі опублікованих експериментальних даних про сорбцію  $\text{CoCl}_2$  і  $\text{CuCl}_2$  з етанольних розчинів [19, 20, 34–37]. Адекватну апроксимацію ізотерм сорбції з урахуванням присутності в розчинах декількох метало-хлоридних комплексів досягнуто в межах моделі бідентатного зв'язування (рис. 6.1). При порівнянні отриманих результатів (табл. 6.1 та 6.4) видно, що склад аніонних хлорометалатів на поверхні різноманітних нітрогеновмісних аніонообмінників є однаковим, а константи адсорбційних рівноваг досить близькі. Отримані дані дозволяють стверджувати, що природа іммобілізованого органічного нітрогеновмісного катіону та властивості носія мають другорядне значення, а

вирішальним чинником у зв'язуванні іонів металів є утворення металохлоридних аніонних комплексів.

Таблиця 6.4

**Результати моделювання адсорбції  $\text{CoCl}_2$  та  $\text{CuCl}_2$  з етанольних розчинів на поверхні декількох іонообмінних матеріалів**

$\text{MCl}_2$	$\bar{T}$ , ммоль $\Gamma^{-1}$	$\lg \beta_1^{(2)}$	$\lg \beta_2^{(2)}$	$\sigma_{\Gamma}$ , %	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\chi_f^2(5\%)$
Силікагель, модифікований 3- <i>n</i> -пропілпіридинійсилсесквіоксан хлоридом [34]						
$\text{CuCl}_2$	0.20	10.00 (0.02)	–	3	14.0	15.5
Гібридний матеріал на основі $\text{Al}_2\text{O}_3$ / целюлози ацетату, модифікований <i>n</i> -пропіл-1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан хлоридом [35]						
$\text{CoCl}_2$	0.14	11.35 (0.08)	19.17 (0.15)	4	12.0	14.1
$\text{CuCl}_2$	0.055	10.70 (0.05)	20.21 (0.10)	3	8.2	15.5
Упорядкований кремнезем SBA-15, модифікований <i>n</i> -пропіл-1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан хлоридом [20]						
$\text{CuCl}_2$	0.40	11.51 (0.03)	20.64 (0.03)	2	7.0	23.7
Неупорядкований кремнезем, модифікований <i>n</i> -пропіл-1,4-діазобіцикло[2.2.2]октан хлоридом [20]						
$\text{CuCl}_2$	0.38	12.33 (0.13)	21.44 (0.13)	3	16.6	23.7
3- <i>n</i> -пропілпіридинійсилсесквіоксан хлорид [19]						
$\text{CuCl}_2$	0.07	10.03 (0.06)	19.45 (0.04)	5	15.5	19.7
Полідиметилсилсесквіоксан, модифікований <i>n</i> -пропілпіридиній хлоридом [36]						
$\text{CoCl}_2$	0.15	9.91 (0.06)	18.46 (0.17)	3	12.1	15.5
$\text{CuCl}_2$	0.14	10.97 (0.07)	21.34 (0.03)	2	7.2	16.9
3- <i>n</i> -пропіл(4-метилпіридиній)силсесквіоксан хлорид [37]						
$\text{CuCl}_2$	0.18	11.00 (0.07)	20.86 (0.07)	5	25.8	27.6

#### 6.4. Перспективність $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ як сорбенту для очищення етанолу та метанолу від хлоридів важких металів

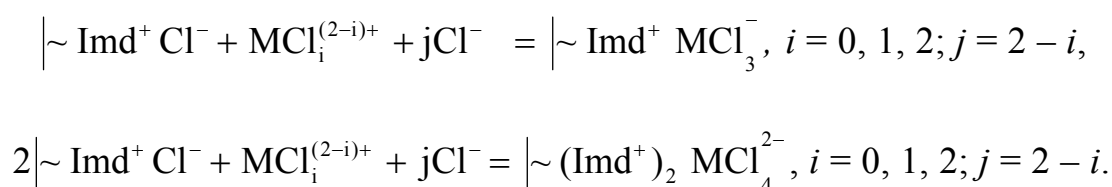
Як відомо, ефективність сорбенту визначається двома критеріями: 1) високим ступенем вилучення забруднюючих речовин і 2) можливістю регенерації сорбенту та його повторного використання [59, 68].

Оцінимо ефективність  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  як сорбенту для очищення метанолу та етанолу від хлоридів важких металів. Визначені підгінні параметри моделі бідентатного зв'язування (табл. 6.1) були використані для пошуку оптимальних умов вилучення хлоридів металів із розчинів. Встановлено, що 2 г  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  здатні вилучати до 75–90% хлоридів металів із розчинів об'ємом 50 мл, якщо концентрація солей становить 1 ммоль л<sup>-1</sup> (Додаток В).

Регенерацію сорбенту легко здійснити, витримуючи його у дистильованій воді впродовж 2–3 год із постійним перемішуванням системи. Адсорбовані хлориди металу десорбуються у водну фазу. При співвідношенні маси сорбенту до об'єму розчину 0.2 г л<sup>-1</sup>, 90–99% хлоридів металів вимиваються першою порцією води. Для забезпечення практично повного видалення солей, необхідно повторити процедуру 4–5 разів. Підкислення розчинів практично не змінює ефективність вилучення солей.

#### Висновки до розділу 6

1) Кремнезем, модифікований 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом, адсорбує хлориди Co, Cu, Zn, Cd та Hg з метанольних, етанольних та водних розчинів у виді метало-хлоридних комплексів, що виступають як протиіони. Процес адсорбції хлоридів металів можна представити схемою:



2) Модель бідентатного зв'язування дозволяє адекватно описувати рівноваги адсорбції. Модель враховує процеси дисоціації і комплексоутворення в розчинах та формування поверхневих метало-хлоридних аніонних комплексів різного складу. Позитивні ефекти кооперативності, що впливають на сорбцію  $MCl_2$ , зумовлені зменшенням ступенів утворення продуктів дисоціації солей з підвищенням концентрації сорбатів у розчинах.

3) Висновок щодо утворення поверхневих аніонних хлорометалатів підтверджуються даними електронної та Раманіської спектроскопії.

4) Порівняння результатів моделювання рівноваг адсорбції  $CuCl_2$  та  $CoCl_2$  з етанольних розчинів декількома аніонообмінними матеріалами з прищепленими нітрогеновмісними органічними катіонами показало, що головним чинником у зв'язуванні іонів металів є утворення метало-хлоридних аніонних комплексів, а природа іммобілізованого катіону чи властивості носія мають другорядне значення.

5) Встановлено, що природа розчинника не впливає на характеристики сорбції хлоридів металів, якщо сіль частково або повністю не дисоціює в цих розчинниках.

6) Ефективна сорбційна ємність матеріалу по відношенню до  $MCl_2$  змінюється від 0.06 до 0.50 ммоль  $г^{-1}$  залежно від розчинника та металу. Отримані константи адсорбційних рівноваг дозволили встановити, що всі  $MCl_2$  можуть бути ефективно вилучені зі спиртових розчинів, а  $HgCl_2$  також і з водних розчинів. За оптимальних умов ступінь вилучення хлоридів металів із розчинів становить 75–90%.

**РОЗДІЛ 7**  
**РІВНОВАГИ АДСОРБЦІЇ АНІОННИХ БАРВНИКІВ**  
**НІТРОГЕНОВМІСНИМИ ОРГАНО-КРЕМНЕЗЕМНИМИ**  
**МАТЕРІАЛАМИ**

*В розділі наведено результати опису рівноваг адсорбції аніонних барвників RB4 та EY досліджуваними органо-кремнеземними гібридними матеріалами. Оскільки матеріали відрізняються за хімічною природою органічного модифікатора ( $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  є слабкоосновними аніонообмінниками,  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  –сильноосновним), рівноваги адсорбції барвників цими матеріалами розглянуті окремо.*

*Адсорбційні системи досягають рівноваги досить швидко, за 40–50 хв. Адекватно апроксимує експериментальні дані та надає змістовну інформацію про хімізм зв'язування барвників модель іонного обміну. За допомогою моделі оцінено значення ефективних сорбційних ємностей матеріалів по відношенню до барвників та визначено константи адсорбційних рівноваг. Побудовані моделі верифіковано із залученням незалежних експериментальних даних про адсорбцію барвників із розчинів з різними концентраціями сильного електроліту та різними значеннями рН розчинів.*

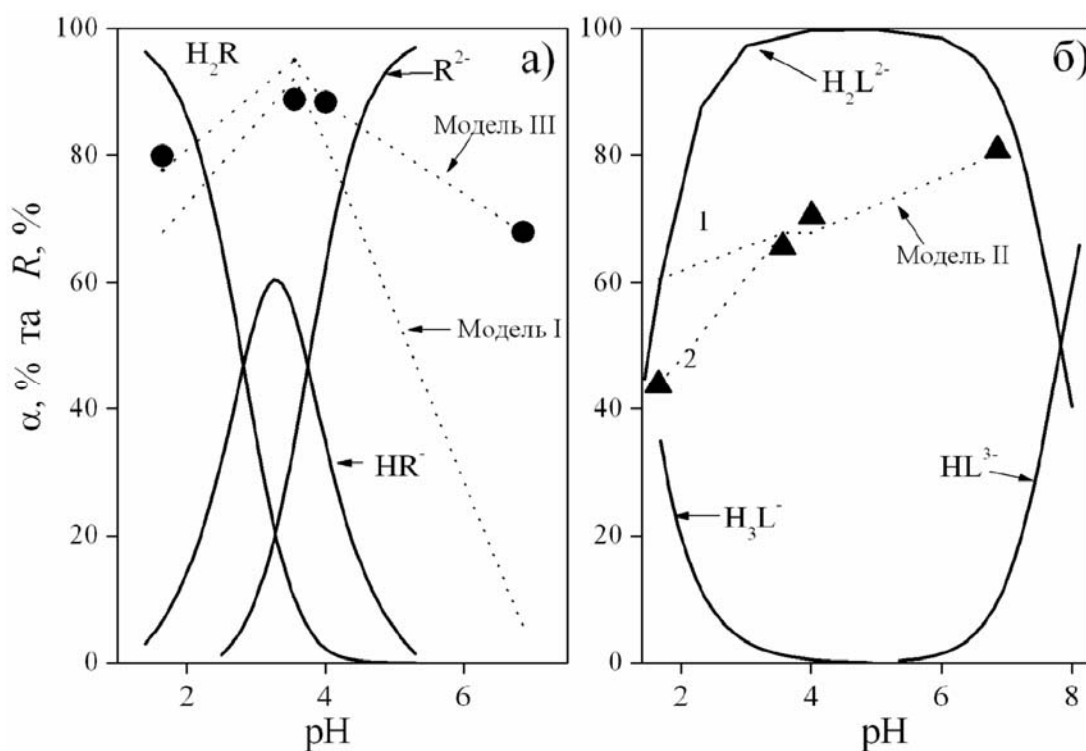
*За знайдених оптимальних умов вдається вилучати 90–95% барвників. Органо-кремнеземні матеріали можуть регенеруватися та повторно використовуватися як сорбенти.*

*Результати даного розділу опубліковано в роботах А4, А7, А16.*

## 7.1. Адсорбція аніонних барвників кремнеземом з ковалентно закріпленим 1-*n*-пропіл-3-метилімідазолій хлоридом

### 7.1.1. Рівноваги адсорбції барвників матеріалом $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$

Оскільки барвники RB4 та EY є багатоосновними кислотами, рН розчину впливає на стан їх дисоціації, що при адсорбції за іонообмінним механізмом має позначатися на значеннях адсорбції. Для того щоб перевірити припущення щодо іонообмінного механізму вилучення барвників із розчинів, виміряли ступінь вилучення ( $R$ ) барвників EY та RB4 при 298 К з розчинів із різними рН та розраховували ступені утворення ( $\alpha_i$ ) хімічних форм барвників в цих розчинах (рис. 7.1).



**Рис. 7.1.** Залежності ступенів утворення хімічних форм ( $\alpha_i$ ) барвників EY (а) та RB4 (б) (суцільні лінії) і ступенів вилучення барвників  $R$  (символи, пунктирні лінії) при 298 К від рН; 1 – розраховано при  $pK_{a2} = 1.44$ , 2 – при  $pK_{a2} = 2.2$ . Тут і далі символами «●» позначено дані для EY, а символами «▲» – для RB4

Домінуючою формою барвника RB4 (його молекулярну форму позначимо  $H_4L$ ) при рН 1.5–7.8 є двозарядний аніон  $H_2L^{2-}$ . У розчинах барвника EY з рН < 2 переважають нейтральна форма  $H_2R$  та аніон  $HR^-$ , з підвищенням рН помітним стає також утворення іона  $R^{2-}$ , а при рН > 4 саме ця форма стає домінуючою.

Як видно з рис. 7.1а, максимальний ступінь вилучення барвника EY досягається при рН 3.5–4. Отримані результати співпадають із раніше опублікованими даними [131, 192], згідно з якими матеріали з поверхневими сильноосновними центрами найефективніше адсорбують барвник EY зі слабкокислих розчинів.

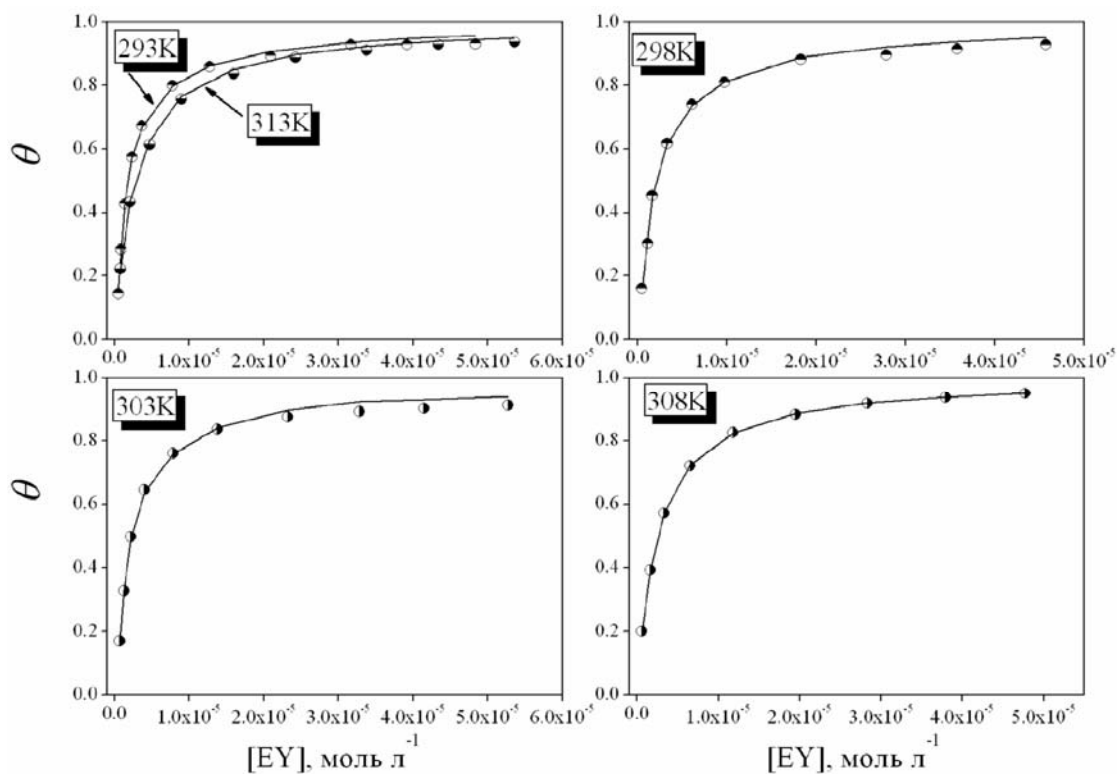
Подальше вивчення адсорбції барвника EY проводили з буферних розчинів з рН ~4.0. Зазначимо, що максимальне вилучення EY відповідає максимальному ступеню утворення хімічної форми  $HR^-$ , що вказує на значущість цього аніону для сорбції EY.

Для барвника RB4 максимальний ступінь вилучення спостерігається з нейтральних розчинів (рис. 7.1б), тому адсорбцію RB4 більш детально досліджували з розчинів з рН ~6.86. Доцільність вибраних умов також узгоджується з тим фактом, що промислові стоки, які містять антрахінонові реактивні барвники, зазвичай нейтралізують до рН 6.5–8.5 [193].

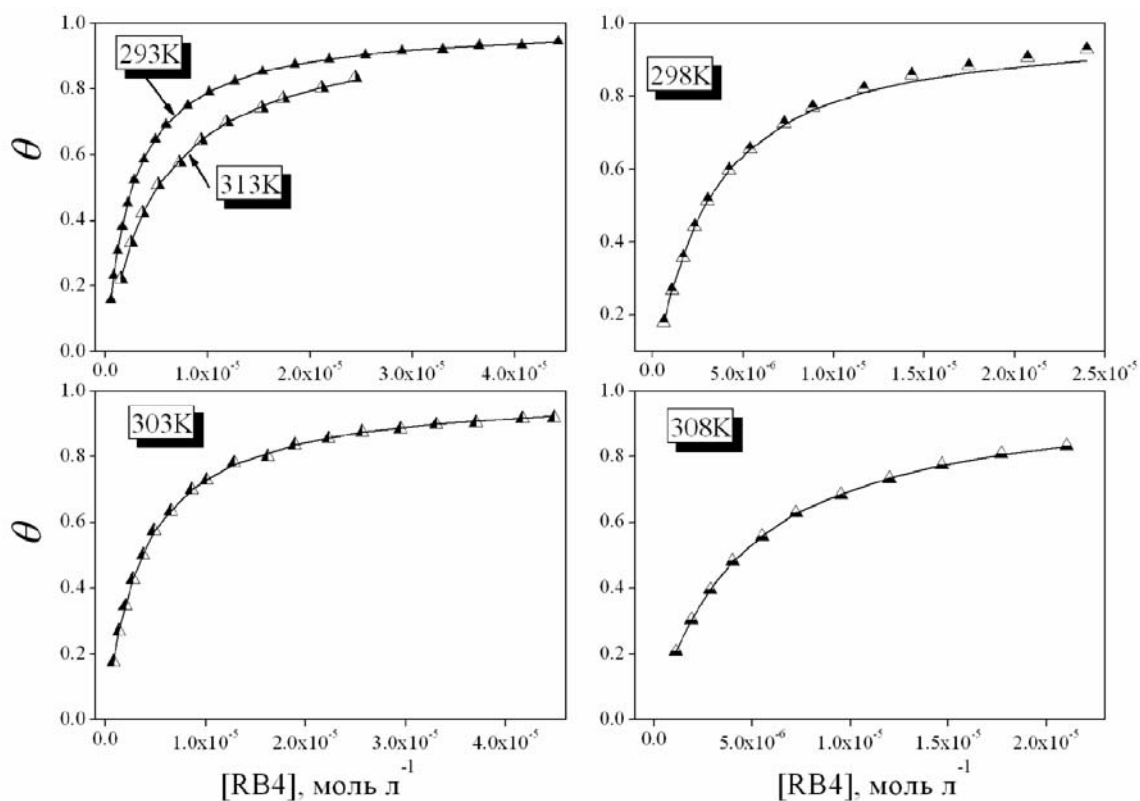
Припустимо, що процес адсорбції барвників можна представити рівнянням (3.1). Розраховані параметри моделі наведено в табл. 7.1.

Проте, не зважаючи на адекватність апроксимації ізотерм адсорбції моделлю Ленгмюра (рис. 7.2 та 7.3), вона не враховує дисоціацію барвників в розчині та не надає інформацію про хімізм процесу. Отже, результати її застосування слід розглядати лише як попередні оцінки сорбційних характеристик  $\overline{SiO_2} \sim Imd^+Cl^-$ .





**Рис. 7.2.** Залежність ступенів заповнення центрів зв'язування ( $\theta$ ) від рівноважної концентрації барвника EY в розчинах з рН  $\sim 4$  при різних температурах



**Рис. 7.3.** Залежність  $\theta$  від рівноважної концентрації барвника RB4 в розчинах з рН  $\sim 6.86$  при різних температурах

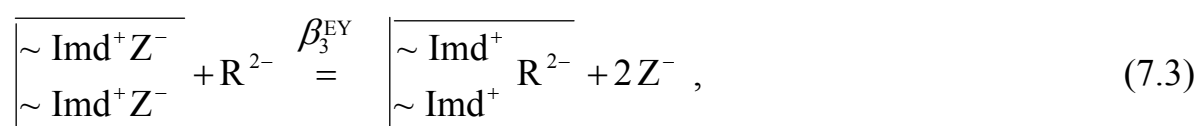
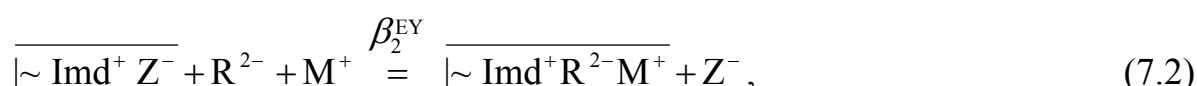
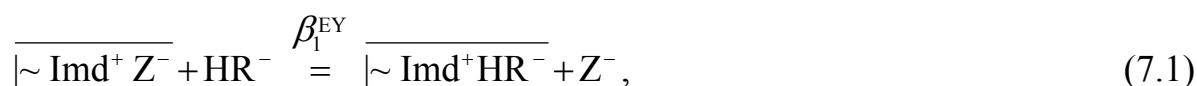
Таблиця 7.1

## Результати моделювання вилучення барвників ЕУ з розчинів з рН ~4.0 та RB4 з розчинів з рН ~6.8

ЕУ									
Т(К)	Адсорбційна модель Ленгмюра			Модель I (реакція (7.1))					$\chi_f^2$ (5%)
	$\bar{t}_Q, 10^{-5}$ моль г <sup>-1</sup>	$\lg K_L$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\bar{t}_Q, 10^{-5}$ моль г <sup>-1</sup>	$\lg \beta_1^{\text{ЕУ}}$	$\Delta(\lg \beta_1^{\text{ЕУ}})$	$\lg K_L^*$	$\chi_{\text{експ}}^2$	
293	3.51 (0.16) <sup>a</sup>	5.61 (0.04)	1.05	3.45	4.55 (0.03)	4.53–4.57	5.69	16.2	16.9
298	3.12 (0.15)	5.63 (0.05)	0.26	3.13	4.51 (0.02)	4.49–4.52	5.65	5.1	16.9
303	2.87 (0.14)	5.54 (0.05)	0.79	2.87	4.45 (0.03)	4.43–4.48	5.59	10.3	16.9
308	2.40 (0.12)	5.60 (0.06)	$3 \cdot 10^{-3}$	2.40	4.466 (0.002)	4.464–4.469	5.61	$3 \cdot 10^{-2}$	15.5
313	2.10 (0.10)	5.56 (0.06)	$5 \cdot 10^{-3}$	2.10	4.427 (0.003)	4.423–4.430	5.57	$9 \cdot 10^{-2}$	15.5
RB4									
Т(К)	Адсорбційна модель Ленгмюра			Модель II (реакція (7.5))					$\chi_f^2$ (5%)
	$\bar{t}_Q, 10^{-5}$ моль г <sup>-1</sup>	$\lg K_L$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\bar{t}_Q, 10^{-5}$ моль г <sup>-1</sup>	$\lg \beta_2^{\text{RB4}}$	$\Delta(\lg \beta_2^{\text{RB4}})$	$\lg K_L^*$	$\chi_{\text{експ}}^2$	
293	2.49 (0.09)	5.57 (0.04)	$1 \cdot 10^{-2}$	2.48	5.149 (0.002)	5.148–5.151	5.58	0.4	30.1
298	2.18 (0.11)	5.51 (0.05)	$1 \cdot 10^{-2}$	2.10	5.117 (0.007)	5.115–5.120	5.55	1.6	22.0
303	2.08 (0.08)	5.42 (0.02)	$1 \cdot 10^{-2}$	2.085	4.992 (0.003)	4.990–4.996	5.36	$8 \cdot 10^{-2}$	18.3
308	1.72 (0.12)	5.37 (0.06)	$6 \cdot 10^{-3}$	1.72	4.929 (0.003)	4.927–4.930	5.36	0.4	18.3
313	1.53 (0.10)	5.28 (0.07)	$3 \cdot 10^{-2}$	1.52	4.856 (0.004)	4.853–4.862	5.29	0.4	18.3

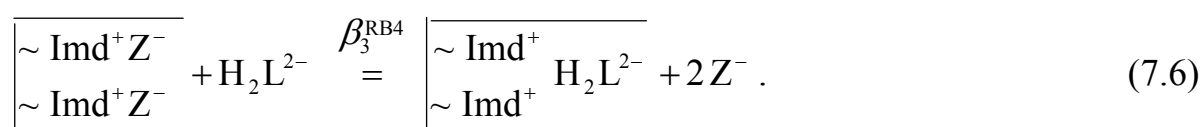
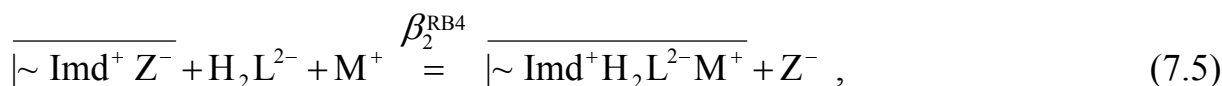
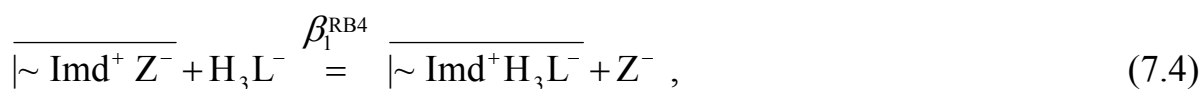
\* Розраховано за рівнянням (7.7) та (7.8), відповідно.

Розглянемо детально застосування моделі іонного обміну для відтворення рівноваг адсорбції барвників при температурі 298 К. Оскільки за створених умов барвник EY присутній одночасно у формах однозарядного та двозарядного аніонів,  $HR^-$  та  $R^{2-}$ , відповідно, припустили, що барвник фіксується на поверхні  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$  в обох формах. Процес адсорбції можна представити такими хімічними рівняннями:



де  $M^+$  – іони  $K^+$  або  $Na^+$ .

Подібним чином можна представити і зв'язування RB4:



Параметричну ідентифікацію моделей (табл. 7.1) проводили, апроксимуючи експериментально виміряні залежності [барвник] від початкового складу адсорбційних систем.

Для визначення ефективних сорбційних ємностей використовували описану в розділі 3.3 процедуру та рівняння (3.16). Модель I, яка включає лише реакцію (7.1), адекватно відтворює процес вилучення барвника EY з розчинів з рН 4.01, а Модель II, що враховує лише реакцію (7.5), адекватно описує зв'язування RB4 з розчинів з рН 6.86.

Але статистична адекватність моделей сама по собі не гарантує її правильності і навіть точності визначення підгінних параметрів. Для того щоб

перевірити надійність визначення підгінних параметрів використали декілька додаткових підходів.

По-перше, за допомогою процедури крос-валідації переконалися у відсутності промахів у масиві експериментальних даних (інтервали коливання розрахованих  $\lg\beta_1^{\text{EY}}$  та  $\lg\beta_2^{\text{RB4}}$  відповідають отриманим стандартним відхиленням (табл. 7.1)).

По-друге, в рамках концепції іонообмінного механізму повторили моделювання адсорбційних рівноваг, замінивши апроксимовану властивість «[барвник]» на адсорбцію («g»). Отримані різним способом значення  $\lg\beta_1^{\text{EY}}$  та  $\lg\beta_2^{\text{RB4}}$  збігаються в межах їхніх похибок (табл. 7.2).

Таблиця 7.2

**Константи іонообмінних рівноваг  $\lg\beta_1^{\text{EY}}$  та  $\lg\beta_2^{\text{RB4}}$ , визначені при використанні в якості апроксимованих властивостей значень [барвник] (А) та адсорбція (g) (Б)**

T(K)	Зв'язування EY		Зв'язування RB4	
	А	Б	А	Б
293	4.55 (0.03)	4.49 (0.03)	5.149 (0.002)	5.148 (0.002)
298	4.51 (0.03)	4.46 (0.03)	5.117 (0.007)	5.14 (0.01)
303	4.45 (0.03)	4.39 (0.03)	4.992 (0.003)	4.990 (0.003)
308	4.466 (0.002)	4.464 (0.002)	4.929 (0.003)	4.930 (0.003)
313	4.427 (0.003)	4.426 (0.005)	4.856 (0.004)	4.856 (0.004)

По-третє, порівняли значення  $K_L$ , отримані апроксимацією ізотерм рівнянням Ленгмюра (3.3), з величинами  $K_L$ , розрахованими зі значень  $\lg\beta_1^{\text{EY}}$  та  $\lg\beta_2^{\text{RB4}}$ . Можливість розрахувати  $K_L$  із констант іонообмінних рівноваг впливає з того факту, що за умов експерименту загальна концентрація іонних компонентів буферних розчинів (а з ними і рН) залишаються майже

незмінними при зв'язуванні барвників на поверхні. Це основні умови, за яких іонообмінні рівноваги (7.1) і (7.5) можна описати рівнянням адсорбції Ленгмюра. Константи рівноваги  $K_L$  були розраховані за такими рівняннями:

$$\lg K_L^{\text{EY}} = \lg \beta_1^{\text{EY}} - \lg C(\text{Z}^-) + \lg \alpha_{\text{HR}^-}, \quad (7.7)$$

де  $\alpha_{\text{HR}^-} = [\text{HR}^-] / ([\text{H}_2\text{R}] + [\text{HR}^-] + [\text{R}^{2-}])$ ,

$$\lg K_L^{\text{RB4}} = \lg \beta_2^{\text{RB4}} - \lg \frac{C(\text{M}^-)}{C(\text{Z}^-)} + \lg \alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}}, \quad (7.8)$$

де  $\alpha_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = [\text{H}_2\text{L}^{2-}] / ([\text{H}_4\text{L}] + [\text{H}_3\text{L}^-] + [\text{H}_2\text{L}^{2-}] + [\text{HL}^{3-}] + [\text{L}^{4-}])$ .

Значення  $K_L$ , знайдені як параметри ізотерми Ленгмюра та розраховані за рівняннями (7.7) та (7.8), узгоджуються між собою (табл. 7.1), що вказує на надійність оцінок підгінних параметрів.

Для верифікації моделей побудованих моделей необхідно залучити незалежні експериментальні дані.

Масив даних про зв'язування EY з розчинів з рН 4.01 при 298 К був доповнений даними про зв'язування EY з буферних розчинів з рН 1.65, 3.56 і 6.86 та початковою концентрацією EY 52.5 мкмоль л<sup>-1</sup>. Новий масив експериментальних даних позначимо «Масив даних I». За аналогічною процедурою створили «Масив даних II» для барвника RB4, до складу якого увійшли дані про адсорбцію RB4 при 298 К з розчинів з рН 6.86, а також дані про зв'язування барвника з розчинів з рН 1.65, 3.56 та 4.01 з початковою концентрацією RB4 37.8 мкмоль л<sup>-1</sup>.

Модель іонного обміну, що включає лише реакцію (7.1) (Модель I) досить добре описує адсорбцію EY зі слабкокислих розчинів, але вона значно занижує ступінь вилучення барвника з нейтральних розчинів, де домінують двозарядні аніони R<sup>2-</sup> (рис. 7.1a).

Для того щоб підвищити якість відтворення експериментальних даних, до моделі додали реакції (7.2) та (7.3). Розширена модель адекватно описує всі експериментальні дані з «Масиву даних I» (табл. 7.3, рис. 7.1a). Підгінний параметр  $\lg \beta_3^{\text{EY}}$  виявився надлишковим – його чисельне значення не впливає на

якість апроксимації експерименту; визначення  $\lg\beta_3^{\text{EY}}$  з доступних експериментальних даних є неможливим. Надлишковість моделі має просте

пояснення: продукт реакції (7.3),  $\left[ \begin{array}{l} \sim \text{Imd}^+ \\ \sim \text{Imd}^+ \end{array} \right] \text{R}^{2-}$  не утворюється за будь-яких умов

експерименту. Отже, кінцева іонообмінна Модель III включає лише реакції (7.1) та (7.2) (табл. 7.3).

Таблиця 7.3

**Результати моделювання адсорбції барвників EY та RB4 в межах Моделі III («Масив даних I») та Моделі II («Масив даних II») при 298 К**

$\lg\beta_1$	$\Delta(\lg\beta_1)$	$\lg\beta_2$	$\Delta(\lg\beta_2)$	$\chi_{\text{експ}}^2$	$\chi_f^2(5\%)$
Адсорбція EY, Модель III (реакції (7.1) та (7.2))					
4.49 (0.03)	4.48–4.50	4.41 (0.12)	4.20–4.45	18.6	19.7
Адсорбція RB4, Модель II (реакція (7.5))					
*		5.13 (0.01)	5.10–5.16	8.5	16.0

\*Надлишковий параметр

У випадку барвника RB4 описана раніше Модель II, яка враховує лише одну реакцію (7.5), відтворює належним чином всі експериментальні дані «Масиву даних II» (табл. 7.3, рис. 7.1б) за винятком рН 1.65 ( $R_{\text{розрахунок}} = 61.5\%$ ,  $R_{\text{експеримент}} = 44\%$ ). Можливо, значення  $pK_{a_2} = 1.44$ , визначене в межах підходу QSPR, є заниженим. Незначне збільшення величини  $pK_{a_2}$  з 1.44 до 2.2 приводить у відповідність розраховане та теоретичне значення  $R$ .

Введення до Моделі II реакцій (7.4) та (7.6) не покращує якість відтворення експериментальних даних. Константи рівноваги цих реакцій є надлишковими параметрами моделі, оскільки ступені утворення хімічних форм

$\overline{\sim \text{Imd}^+ \text{H}_3\text{L}^-}$  та  $\overline{\sim \text{Imd}^+ \text{H}_2\text{L}^{2-}}$  незначні за будь яких умов експерименту,

включених до «Масиву даних II».

Також для верифікації моделей іонного обміну залучили дані про адсорбцію барвників з розчинів із різними концентраціями сильного електроліту NaCl. Використовуючи підгінні параметри Моделей II та III, розрахували ступені вилучення барвників з розчинів з різними концентраціями сильних електролітів; отримані величини порівняли з вимірними значеннями. Можна переконатися (табл. 7.4), що експериментальні та розраховані значення R збігаються, що вказує на правильність побудованих моделей.

Таблиця 7.4

**Ступені вилучення барвників з розчинів з різними концентраціями сильних електроліті при 298 К**

$C (\text{M}^+)$ , моль л <sup>-1</sup>	$C (\text{Z}^-)^*$ , моль л <sup>-1</sup>	$R$ , %	
		Експеримент	Розрахунок
EY ( $C_0 = 52.5$ мкмоль л <sup>-1</sup> , pH = 4.01, Модель III)			
0.025	0.025	88.5 (2.5)	81 (3)
0.275	0.275	77 (3)	76 (3)
0.525	0.525	71.5 (2.5)	70 (4)
1.025	1.025	65.5 (3)	71 (4)
RB4 ( $C_0 = 37.8$ мкмоль л <sup>-1</sup> , pH = 6.86, Модель II)			
0.0375	0.0125	81 (3)	81 (2)
0.2875	0.2625	78 (4)	68 (2)
0.5375	0.5125	74 (3)	68 (2)
1.0375	1.0125	66.5 (2.5)	67 (2)

\*  $C (\text{Z}^-)$  – молярна концентрація еквівалентів.

Отримані результати дозволяють схематично зобразити стан приповерхневого шару  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  із сорбованими барвниками (рис. 7.4).

Незначущість реакцій (7.3) та (7.6) обумовлена геометричним фактором: за низької поверхневої концентрації активних сорбційних центрів ( $<0.1 \text{ nm}^{-2}$ ) зв'язування двозарядного аніону парою закріплених катіонів  $\sim \text{Imd}^+$  унеможливлене.

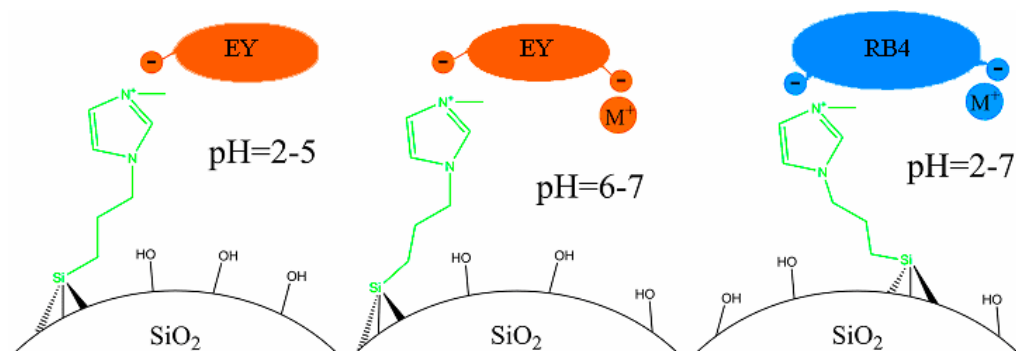


Рис. 7.4. Схематичне зображення зв'язування барвників матеріалом

$\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$

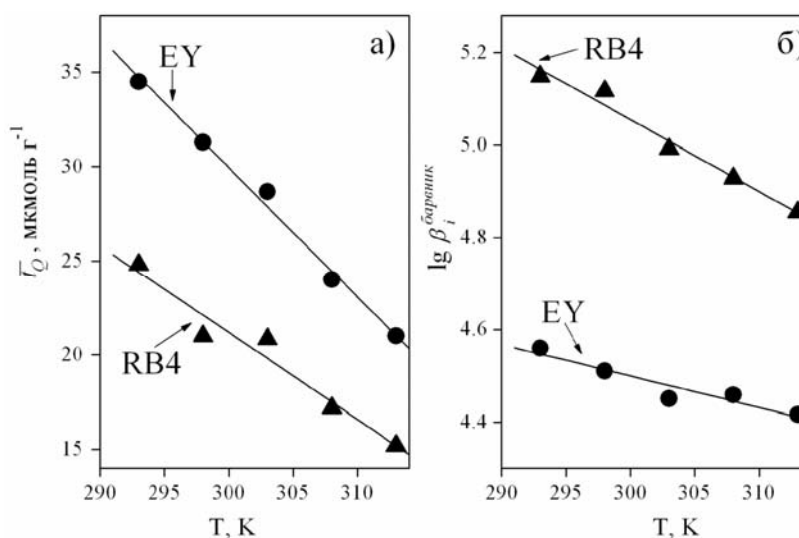


Рис. 7.5. Температурна залежність сорбційної ємності  $\overline{t_Q}$  та констант іонообмінної рівноваги  $\lg(\beta_i^{\text{барвник}})$  для реакцій (7.1) та (7.5)

Результати моделювання показують, що явища, які часто ускладнюють іонообмінні рівноваги (ефекти кооперативності, відхилення від стехіометрії, енергетична неоднорідність), не впливають на зв'язування барвників EY та RB4 на поверхні матеріалу  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-$ . Можна припустити, що вплив цих факторів пригнічується відносно великими відстанями між частинками барвника на поверхні та присутністю невеликих за розміром і достатньо рухливих протиіонів.



Оскільки побудовані іонообмінні моделі адекватно відтворюють експериментальні дані при температурі 298 К, то ці моделі застосували і для опису адсорбційних рівноваг при інших температурах (табл. 7.1). Як можна спостерігати, зниження температури сприяє адсорбції барвників (рис. 7.5). Досить невелика зміна констант рівноваги всередині досліджуваного діапазону температур перешкоджає точній оцінці термодинамічних функцій. Крім того, в результаті моделювання отримуємо концентраційні, а не термодинамічні константи рівноваги. Тому термодинамічні функції були оцінені в грубому наближенні:  $\Delta H^0 = -10 \pm 2$  та  $-27 \pm 2$  кДж моль<sup>-1</sup> (для реакцій (7.1) та (7.5), відповідно) та  $\Delta S^0 = -52 \pm 8$  та  $\approx 0$  Дж К<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup> (для реакцій (7.1) та (7.5), відповідно).

### 7.1.2. Кінетика адсорбції барвників ЕУ та RB4

Для верифікації побудованих моделей також корисно залучити дані кінетичного аналізу. Для цього дослідили кінетику адсорбції барвників при трьох температурах (293, 298 та 303 К) з розчинів при початковій концентрації барвників,  $C_0$ , 40 мкмоль л<sup>-1</sup> та з рН 4.01 (для ЕУ) та 6.86 (для RB4). Адсорбція протікає досить швидко упродовж перших 20 хв, а після ~40–50 хв досягається стаціонарний стан (рис. 7.6).

Найбільш адекватне відтворення експериментальних даних забезпечує кінетична модель псевдо-першого порядку (табл. 7.5), тим самим додатково підтверджуючи основну роль взаємодій між поверхнею матеріалу та іонами барвника в загальній кінетиці іонного обміну. Значення констант швидкості реакцій для RB4 дещо нижчі, ніж для ЕУ, але умовна енергія активації, оцінена

$$\text{як } E_A = \frac{R \cdot T \cdot T'}{T' - T} \ln \left( \frac{k_1'}{k_1} \right),$$

де  $R$  – універсальна газова стала, 8.31 Дж К<sup>-1</sup> моль<sup>-1</sup>;

$T, T'$  – температура, К;

Таблиця 7.5

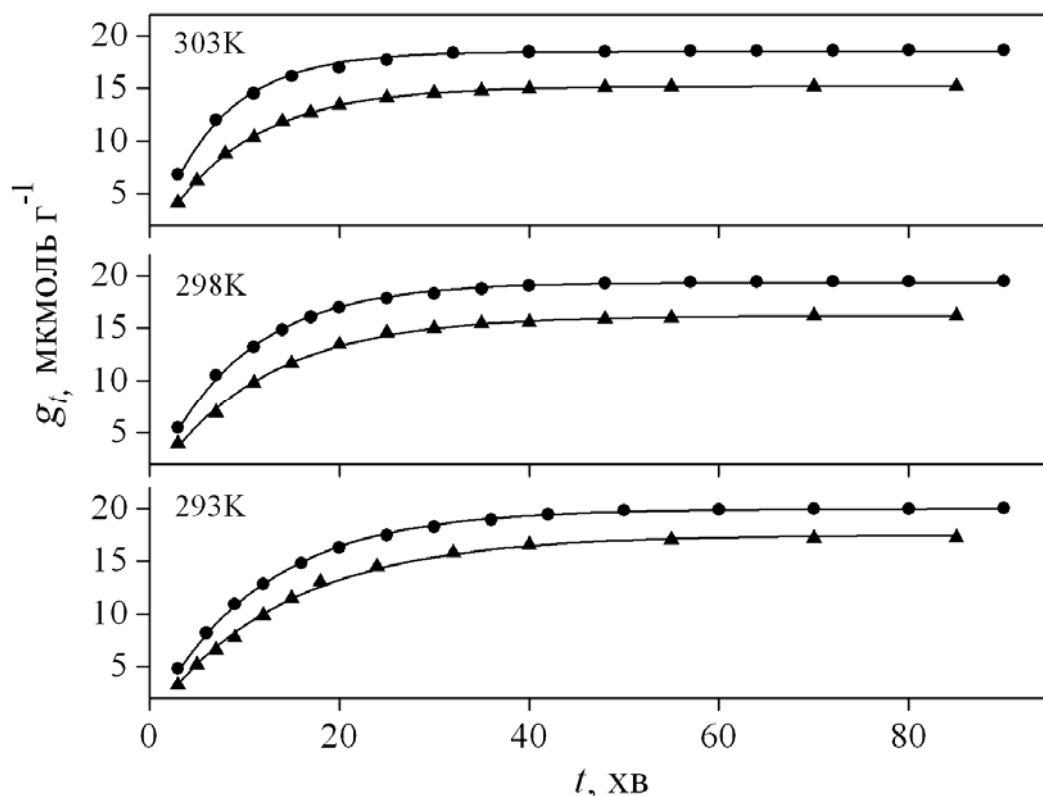
## Кінетичні параметри моделей сорбції барвників RB4 та EY

Параметри	EY			RB4		
	Температура, К			Температура, К		
	293	298	303	293	298	303
* $g_e, 10^{-5}$ моль $\Gamma^{-1}$	1.90 (0.02)	1.94 (0.02)	1.80 (0.02)	1.72 (0.01)	1.60 (0.01)	1.51 (0.01)
Модель псевдо-першого порядку						
$g_e, 10^{-5}$ моль $\Gamma^{-1}$	1.99 (0.02)	1.93 (0.02)	1.84 (0.02)	1.76 (0.03)	1.62 (0.02)	1.52 (0.02)
$k_1, 10^{-2}$ хв $^{-1}$	8.9 (0.2)	10.9 (0.3)	14.9 (0.5)	6.8 (0.2)	8.7 (0.3)	10.6 (0.3)
$\chi_{\text{експ}}^2$	0.2	0.2	0.3	0.6	0.9	$5 \cdot 10^{-2}$
Модель псевдо-другого порядку						
$g_e, 10^{-5}$ моль $\Gamma^{-1}$	2.40 (0.04)	2.27 (0.03)	2.00 (0.03)	2.26 (0.04)	1.99 (0.03)	1.83 (0.03)
$k_2, 10^3$ Г моль $^{-1}$ хв $^{-1}$	3.7 (0.2)	5.3 (0.3)	8.9 (0.5)	2.7 (0.1)	4.3 (0.2)	6.0 (0.3)
$\chi_{\text{експ}}^2$	2.2	2.6	2.2	4.6	3.1	3.5
Модель Єловича						
$\alpha (10^5 \text{ моль } \Gamma^{-1} \text{ хв}^{-1})$	1.92 (0.03)	2.09 (0.04)	2.58 (0.06)	2.07 (0.03)	2.32 (0.04)	2.50 (0.04)
$\delta (10^{-6} \text{ Г моль}^{-1})$	4.5 (0.1)	5.6 (0.2)	9.6 (0.6)	3.03 (0.04)	3.62 (0.09)	4.1 (0.1)
$\chi_{\text{експ}}^2$	6.0	9.2	11.2	7.4	7.1	9.1
$f / \chi_f^2(5\%)$	13 / 22.4	14 / 23.7	12 / 21.0	13 / 22.4	14 / 23.7	12 / 21.0

\* Розраховано з використанням Моделей I (EY) та II (RB4).

$k_1, k_1'$  – константи швидкості реакції при температурах  $T$  та  $T'$  відповідно,  $\text{хв}^{-1}$ ; є майже однаковою для обох барвників та становить  $E_A \sim 40 \text{ кДж моль}^{-1}$ .

Варто відзначити, що зі статистичної точки зору моделі псевдо-другого порядку та Єловича також є прийнятними для застосування, проте вони набагато гірше описують експериментальні дані (табл. 7.5).

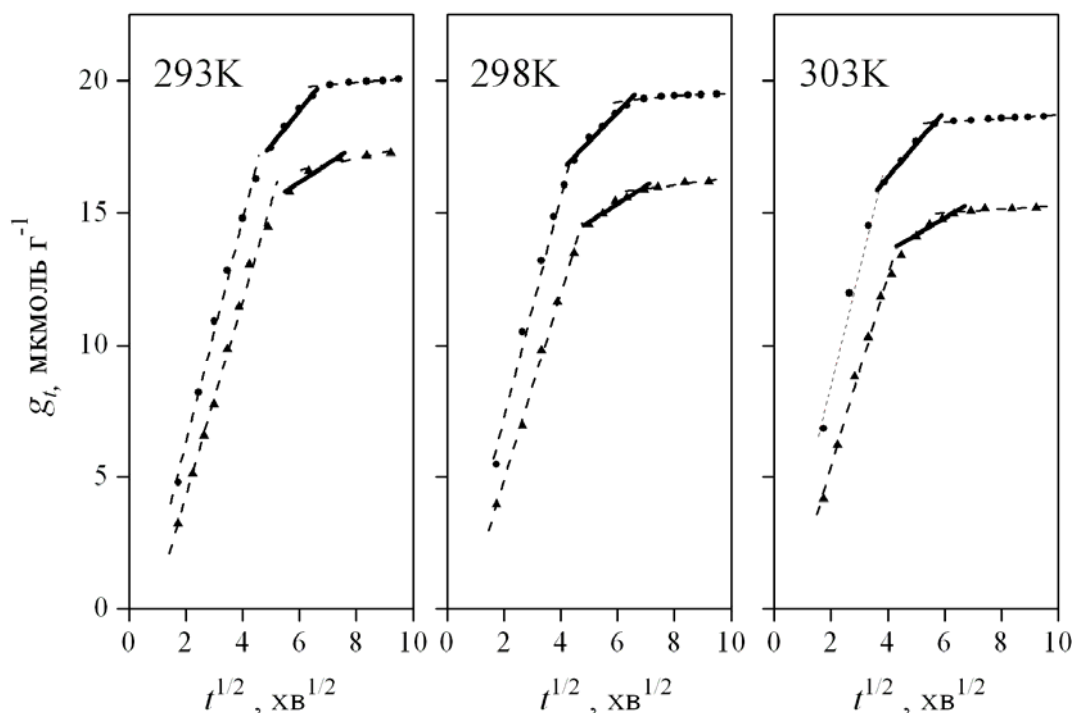


**Рис. 7.6.** Апроксимація залежності  $g_t$  (барвник) від  $t$  моделлю псевдо-першого порядку. Умови:  $m_c/V_p = 2 \text{ г л}^{-1}$ ,  $C_0$  (барвник) =  $40 \text{ мкмоль л}^{-1}$

Придатність моделі псевдо-першого порядку, яка є граничним випадком загальної кінетичної моделі адсорбції / десорбції Ленгмюра [194, 195], узгоджується з тим фактом, що адсорбційні рівноваги барвників RB4 та EY на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  можна описати ізотермою адсорбції Ленгмюра.

За допомогою моделі Вебера–Морріса [167] спробували встановити роль дифузії в порах під час процесу адсорбції барвників. Якщо даний вид дифузії є лімітуючою стадією, то залежність  $g_t$  від  $t^{1/2}$  є лінійною та проходить через початок координат. Як видно з рис. 7.7, для адсорбції барвників RB4 та EY

матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  дифузія в порах не є єдиною лімітуючою стадією процесу. Проте можна вважати, що цей вид дифузії є однією з декількох стадій, що впливають на швидкість процесу адсорбції.



**Рис. 7.7.** Апроксимація кінетичних кривих адсорбції барвників моделлю Вебера–Морріса

Таблиця 7.6

**Параметри моделі Вебера–Морріса**

Параметри	EY			RB4		
	293 К	298 К	303 К	293 К	298 К	303 К
$G, \text{ мкмоль } \Gamma^{-1}$	10.9 (0.6)	12.2 (0.5)	11.4 (0.3)	12 (1)	11.3 (0.5)	11.0 (0.5)
$k_d, \text{ мкмоль } \Gamma^{-1} \text{ хВ}^{-1/2}$	1.3 (0.1)	1.1 (0.1)	1.25 (0.06)	0.7 (0.2)	0.68 (0.08)	0.64 (0.09)
$r$	0.99	0.99	0.99	0.96	0.98	0.98

В табл. 7.6 представлено параметри моделі Вебера–Морріса,  $k_d$  та  $G$ , розраховані для середньої лінійної ділянки, що відповідає дифузії в порах у випадку полілінійної залежності [196, 197]. Порівняно з моделлю Ленгмюра, температурна залежність констант  $k_d$  значно відрізняється: немонотонно змінюється у випадку адсорбції EY та майже не змінюється у випадку адсорбції RB4. Чисельні значення  $k_d$  та  $G$  є близькими, що можна пояснити майже рівним вкладом дифузії в порах та поверхневої дифузії [197, 198]. Також треба сказати, що параметри моделі є значно меншими за кінетичні константи, розраховані для моделі псевдо-першого порядку (кінетичної моделі Ленгмюра).

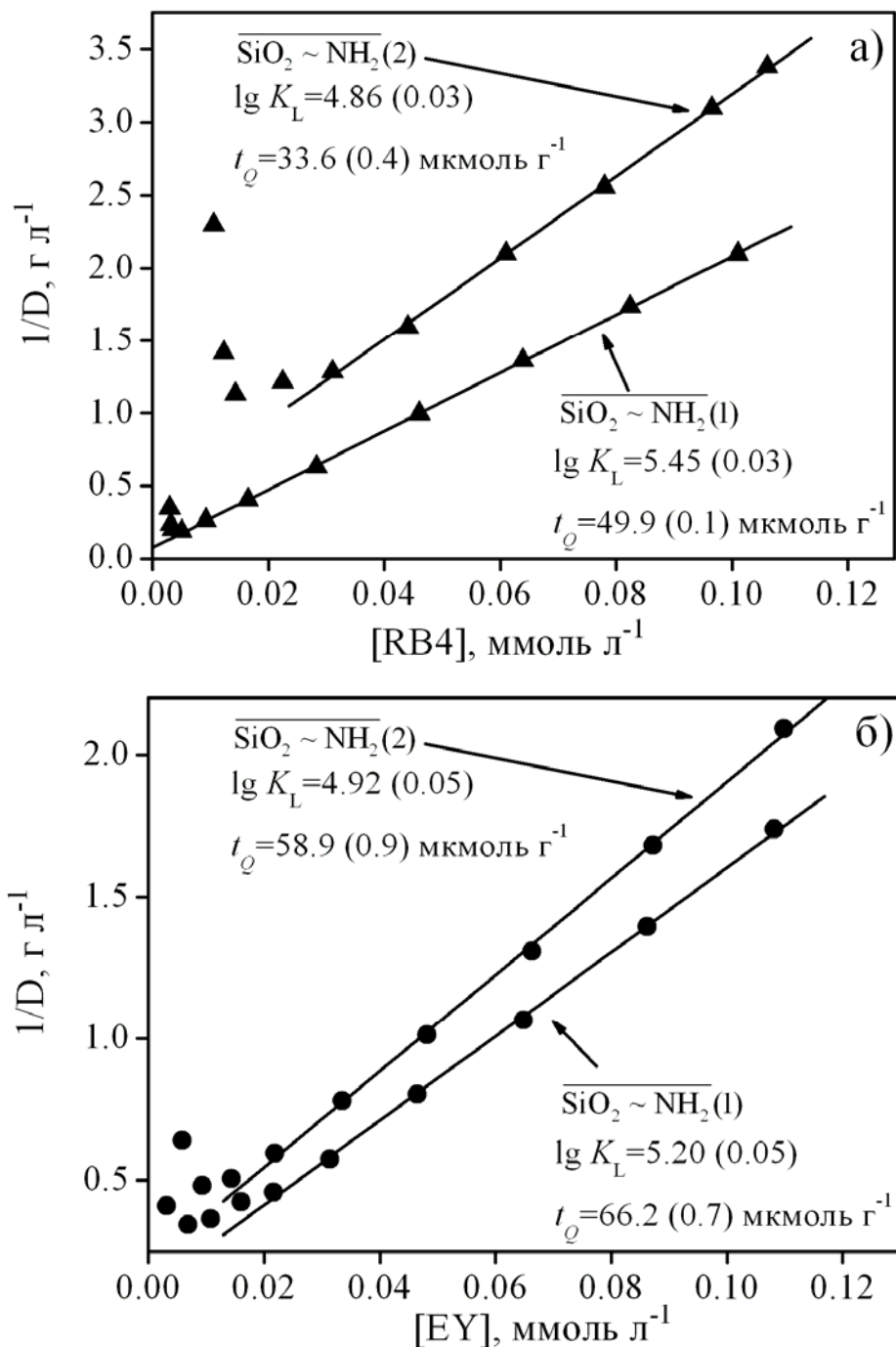
Таким чином, можна зробити висновок, що основним фактором, який впливає на кінетику адсорбції є не дифузія, а стехіометричні взаємодії один до одного іонів барвника з поверхневими катіонами модифікатора. Це узгоджується з тим фактом, що середній діаметр пор  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  значно більший за величиною, ніж будь-який із параметрів розміру молекул адсорбатів.

## **7.2. Рівноваги адсорбції аніонних барвників аміновмісними ормосилами**

Беручи до уваги ступінь протонування іммобілізованих аміногруп (див. розділ 5.1) та стан барвників у розчинах при різних рН (рис. 7.1), можна спрогнозувати, що вилучати барвники доцільно зі слабкокислих розчинів, а регенерацію адсорбентів здійснювати у слабколужному середовищі. Для підтвердження цієї гіпотези дослідили адсорбцію барвників RB4 та EY з розчинів з рН  $\sim 4$  та  $\sim 7$ .

Моделювання сорбційних рівноваг барвників розпочали з гіпотези про те, що адсорбція ідеальна і її можливо описати моделлю Ленгмюра. Проте, застосувавши лінеаризоване рівняння (3.3) для аналізу ізотерм адсорбції барвників RB4 та EY, переконалися (рис. 7.8), що адсорбційна модель Ленгмюра є занадто спрощеною, і можна припустити, що на адсорбцію

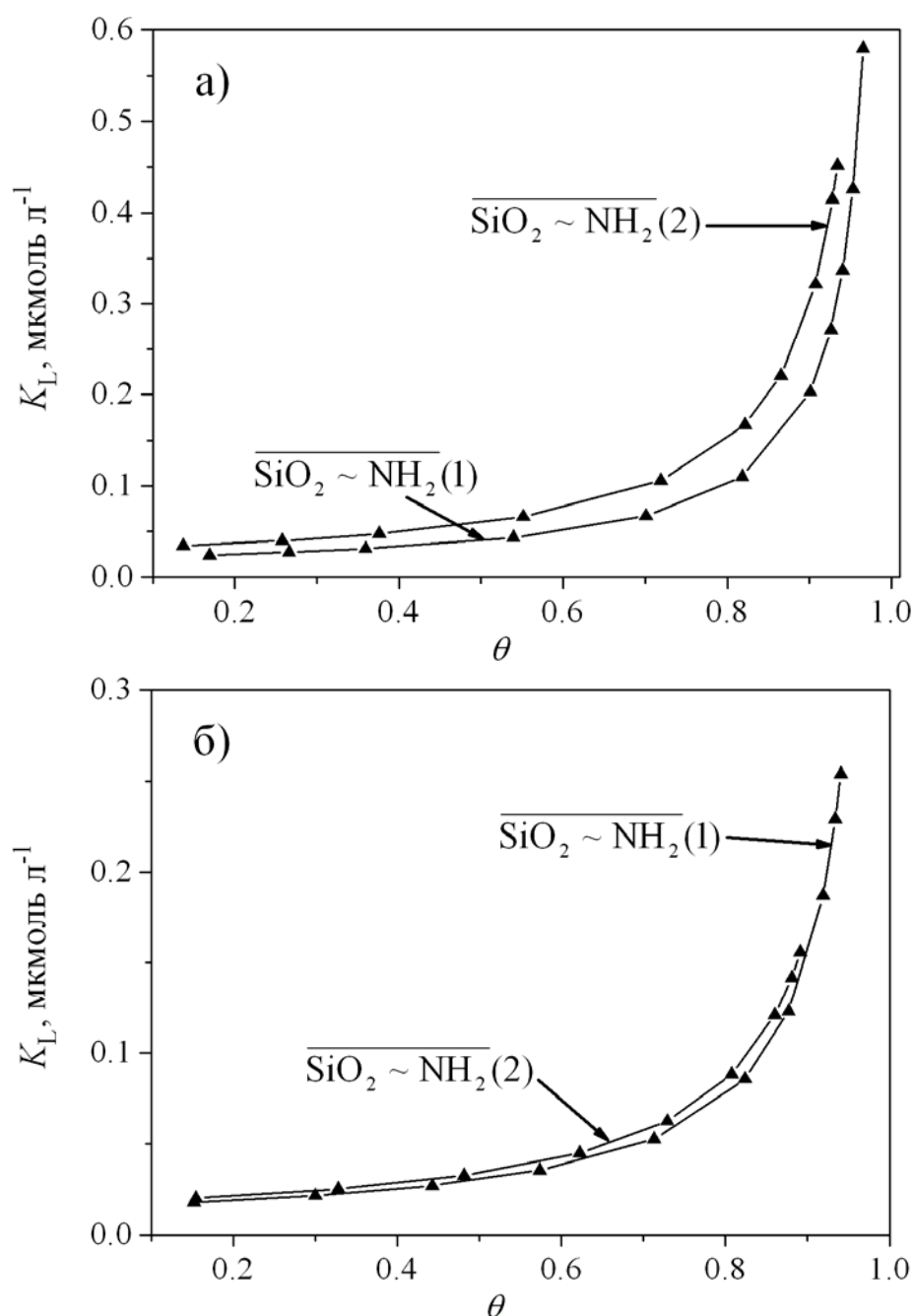
впливають ефекти позитивної кооперативності або схема (3.1) некоректно подає хімізм адсорбції.



**Рис. 7.8.** Апроксимація ізотерм сорбції барвників RB4 (а) та EY (б) матеріалами  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  лінеаризованим рівнянням Ленгмюра (3.3). Умови експерименту: 298К, рН = 4.01,  $I = 0.025 \text{ моль } \text{кг}^{-1}$

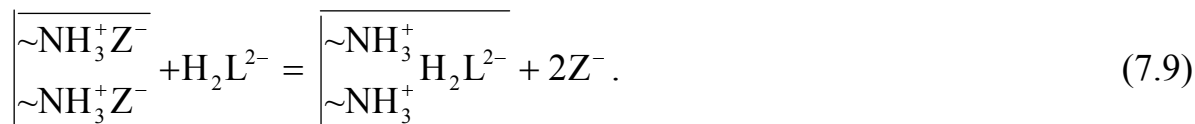
Для підтвердження впливу позитивних ефектів кооперативності, використовуючи рівняння (3.4), дослідили зміну величини  $K_L$  при зростанні

концентрації барвників [барвник]. Систематичне зростання  $K_L$  при збільшенні ступеню заповнення поверхневих сорбційних центрів ( $\theta$ ) (рис. 7.9) підтверджує вплив позитивних ефектів кооперативності, а тому модель ідеальної адсорбції є непридатною для опису адсорбції барвників слабоосновними нітрогеновмісними органо-кремнеземними аніонообмінниками.



**Рис. 7.9.** Залежність  $K_L$  від  $\theta$  для барвників RB4 (а) та EY (б). Умови експерименту:  $T = 298\text{K}$ ,  $\text{pH} = 4.01$ ,  $I = 0.025 \text{ моль кг}^{-1}$

Розглянемо докладно побудову моделі, що описує адсорбцію барвника RB4 матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  при 298 К з розчину з іонною силою 0.025 моль  $\text{кг}^{-1}$  та рН 4.01. Підгінні параметри розраховували згідно з описаною в розділі 3.3 процедурою та рівнянням (3.16). Враховуючи, що у розчині домінує аніон  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ , припустили, що саме ця форма зв'язується парою закріплених протонуваних аміногруп:

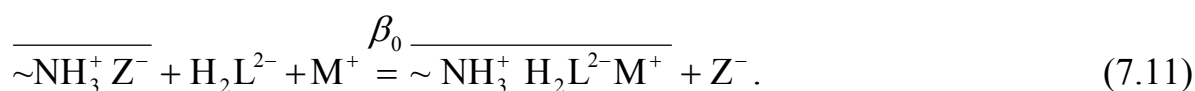


Проте модель, що включала реакцію (7.9), виявилася неадекватною експериментальним даним:  $\chi_{\text{експ}}^2 = 2.1 \cdot 10^3 \gg \chi_{f=10}^2 (5\%) = 18.3$ . Зрозуміти причину надзвичайно низької адекватності цієї моделі для опису адсорбції RB4 дозволило оцінювання відстані між активними поверхневими центрами зв'язування. Середню відстань між центрами ( $l$ , нм) розраховували згідно з [199] за рівнянням:

$$l = \left( \frac{t_Q \cdot N_A}{S_{\text{BET}}} \right)^{-1/2}, \quad (7.10)$$

де  $N_A$  – стала Авогадро.

Отримане значення  $l$  (табл. 7.7), перевищує молекулярні розміри RB4, через що зв'язування одного аніона RB4 парою поверхневих центрів видається вкрай малоймовірним. Доводиться припустити, що один аніон RB4 взаємодіє з однією протонуваною аміногрупою, причому зв'язування двозарядного аніона супроводжується переходом до приповерхневого шару катіонів сольового фону  $\text{M}^+$ :



Ця модель набагато краще описує експеримент, ніж модель з реакцією (7.9):  $\chi_{\text{експ}}^2 = 89.6 > \chi_{f=10}^2 (5\%) = 18.3$ , але все ще не є адекватною. Формально, модель з реакцією (7.11) відповідає адсорбційній моделі Ленгмюра: оскільки



при адсорбції RB4 іонна сила розчину залишається практично сталою, між параметрами моделей існує однозначний зв'язок:

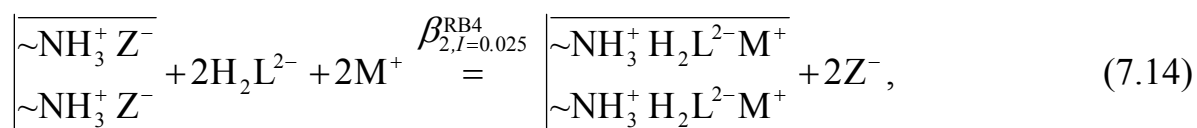
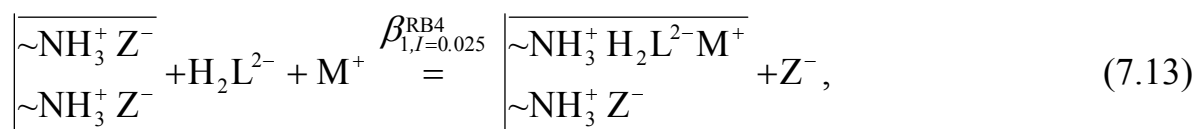
$$\lg \beta_0 = \lg K_L - \lg \frac{t(M^+)}{t(Z^-)} - \lg \frac{\alpha_{H_2L^{2-}}}{100}, \quad (7.12)$$

де  $t(M^+) = t(Z^-) = 0.025$  моль л<sup>-1</sup>;

$\alpha_{H_2L^{2-}}$  – ступінь утворення іонів  $H_2L^{2-}$  (при рН 4.01  $\alpha_{H_2L^{2-}} = 99.7\%$ ).

Значення  $\lg \beta_0$ , розраховане нелінійним зваженим МНК при мінімізації критерію (3.8), дорівнює 5.37 (0.08), що в межах похибки визначення збігається з оцінкою  $\lg \beta_0 = 5.45$  (0.03), знайденою за рівнянням (7.12).

Можливість впливу на адсорбційні рівноваги позитивних ефектів кооперативності, про що свідчать нелінійний характер залежності  $(1/D)$  від рівноважної концентрації RB4 у розчині (рис. 7.8) та зростання  $K_L$  зі зростанням ступю заповнення сорбційних центрів (рис. 7.9), змушує звернутися до моделі полідентатного зв'язування. Вже найпростіший варіант моделі з  $q = 2$  та можливими реакціями



де  $\beta_{1,I=0.025}^{RB4}$ ,  $\beta_{2,I=0.025}^{RB4}$  – концентраційні константи рівноваги, визначені для іонної сили розчину 0.025 моль кг<sup>-1</sup>, виявився адекватним експерименту:  $\chi_{\text{експ}}^2 = 8.1 < \chi_{f=9}^2 (5\%) = 16.9$ .

Для верифікації побудованої моделі залучили дані про адсорбцію RB4 з розчинів із різними концентраціями сильного електроліту KCl. У разі справедливості моделі з реакціями (7.13) та (7.14), відповідно до принципу Ле-Шательє, варіювання концентрації сильного електроліту зсуває стан адсорбційних рівноваг лише за рахунок зміни концентраційних констант рівноваги  $\beta_1^{RB4}$ ,  $\beta_2^{RB4}$  і, таким чином, не може бути значним.

Результати моделювання рівноваг адсорбції RB4 з розчинів з іонною силою 0.025 моль кг<sup>-1</sup>

T, К	pH	$\bar{t}_Q$ , мкмоль Г <sup>-1</sup>	l, нм	lg $\beta_{1,I=0.025}^{RB4}$	$\Delta(\lg \beta_{1,I=0.025}^{RB4})$	lg $\beta_{2,I=0.025}^{RB4}$	$\Delta(\lg \beta_{2,I=0.025}^{RB4})$	$\chi_{експ}^2 / \chi_f^2$ (5%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$								
293	4.00	46.9	1.97	4.92 (0.22)	4.78–5.15	10.36 (0.06)	10.30–10.40	14.0/15.5
298	4.01	49.9	1.91	4.6 (0.4)	3.9–5.0	10.56 (0.05)	10.51–10.60	11.1/16.9
303	4.01	53.5	1.85	4.75 (0.19)	4.54–4.96	10.82 (0.03)	10.81–10.84	3.8/16.9
308	4.02	59.2	1.76	4.5 (0.4)	4.3–4.8	10.88 (0.03)	10.85–10.90	5.7/16.9
313	4.02	62.9	1.7	4.5 (0.4)	3.8–4.7	11.02 (0.03)	11.00–11.04	5.5/16.9
293	6.87	23.5	2.79	*		9.19 (0.05)	9.15–9.23	2.0/14.1
298	6.86	24.1	2.75	*		9.10 (0.05)	9.06–9.15	2.7/14.1
303	6.84	24.7	2.72	*		9.58 (0.01)	9.57–9.59	0.3/14.1
308	6.84	26.1	2.65	4.58 (0.07)	4.39–4.61	10.09 (0.01)	10.07–10.10	0.2/15.5
313	6.83	32.9	2.36	5.37 (0.05)	5.25–5.40	10.31 (0.03)	10.28–10.35	2.0/14.1
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$								
293	4.00	34.0	2.68	3.8 (0.4)	3.63–4.26	9.06 (0.05)	9.03–9.08	2.8/14.1
298	4.01	38.0	2.53	4.07 (0.3)	3.7–4.4	9.20 (0.06)	9.19–9.24	5.9/15.5

*продовження таблиці 7.7*

1	2	3	4	5	6	7	8	9
303	4.01	43.5	2.37	4.28 (0.25)	4.17–4.56	9.39 (0.06)	9.36–9.41	6.9/15.5
308	4.02	47.0	2.28	4.61 (0.17)	4.54–4.84	9.59 (0.06)	9.55–9.61	10.6/15.5
313	4.02	50.0	2.21	4.89 (0.12)	4.85–5.05	9.85 (0.06)	9.80–9.87	12.1/16.9
293	6.87	18.9	3.59	*	*	7.9 (0.07)	7.84–7.97	3.8/14.1
298	6.86	21.2	3.39	3.7 (0.3)	3.5–4.1	8.10 (0.12)	7.92–8.16	1.9/16.9
303	6.84	26.2	3.05	4.04 (0.13)	3.98–4.22	8.23 (0.10)	8.16–8.28	1.5/14.1
308	6.84	28.5	2.93	4.11 (0.18)	4.03–4.32	8.55 (0.10)	8.48–8.59	2.8/14.1
313	6.83	33.0	2.72	4.31 (0.15)	4.25–4.49	8.65 (0.11)	8.58–8.70	4.3/14.1

\* Надлишковий параметр.

Дійсно, при варіюванні іонної сили від 0.025 до 0.79 моль  $\text{кг}^{-1}$  ступені вилучення RB4 змінюються менше ніж на 10 % (табл. 7.8). Із використанням параметрів моделі МПЗ, визначених для  $I = 0.025$  моль  $\text{кг}^{-1}$ , оцінили значення  $R$  для вивчених іонних сил. При розрахунках враховували вплив концентрації сильного електроліту на значення концентраційних констант рівноваги реакцій (7.13), (7.14). Нехтуючи впливом іонної сили на коефіцієнти активності незаряджених частинок, можна записати:

$$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}} = \lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{RB4}} + \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - \lg \frac{\gamma_{\text{K}^+,I=0.025}}{\gamma_{\text{K}^+,I}} + \lg \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I=0.025}}{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}}, \quad (7.15)$$

$$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}} = \lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}} + 2\lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - 2\lg \frac{\gamma_{\text{K}^+,I=0.025}}{\gamma_{\text{K}^+,I}} + 2\lg \frac{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I=0.025}}{\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}}, \quad (7.16)$$

де  $\gamma_{\text{Cl}^-,I}$ ,  $\gamma_{\text{K}^+,I}$ ,  $\gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-},I}$ , – коефіцієнти активності відповідних іонів для іонної сили  $I$ . Хоча звичайні термодинамічні методи дозволяють вимірювати лише середні коефіцієнти активності електролітів, із застосуванням певних припущень середні коефіцієнти активності можна розділити на іонні складові. В цій роботі використали оцінки  $\gamma_{\text{Cl}^-,I}$ ,  $\gamma_{\text{K}^+,I}$ , отримані в роботі [200].

Коефіцієнти активності аніонів  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$  оцінювали за рівнянням Дебая-Хюккеля

$$\lg \gamma_{\text{H}_2\text{L}^{2-}} = -\frac{0.51 \cdot z^2 \sqrt{I}}{1 + 3.3 \cdot a \cdot \sqrt{I}}, \quad (7.17)$$

де  $z$  – заряд іона в атомних одиницях;

$a$  – ефективний діаметр іона, нм.

Для таких великих за розміром іонів, як аніони барвників, ефективні діаметри значно відрізняються від молекулярних розмірів. Тут і при інших розрахунках скористалися рекомендацією Кольтгофа та співавторів [201] і використовували для іонів барвників значення  $a = 7$  нм. Розраховані значення  $R$  у межах похибки визначення збігаються з виміряними (табл. 7.8), що є вагомим аргументом на користь моделі.

Таблиця 7.8

Експериментальні та розраховані ступені вилучення ( $R$ ) барвників з розчинів при 298 К та рН 4.01

$I$ , МОЛЬ КГ <sup>-1</sup>	RB4							
	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)} (C_0(\text{RB4}) = 98.9 \text{ мкмоль л}^{-1})$				$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)} (C_0(\text{RB4}) = 99.5 \text{ мкмоль л}^{-1})$			
	$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}}$	$R, \%$		$\lg \beta_{1,I}^{\text{RB4}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{RB4}}$	$R, \%$	
			Експеримент	Розрахунок			Експеримент	Розрахунок
0.025	4.6	10.56	83 (3)	86	4.07	9.20	56 (4)	56
0.28	4.45	10.27	82 (4)	82	3.93	8.91	55 (5)	50
0.54	4.41	10.18	76 (5)	81	3.88	8.82	54 (5)	48
0.79	4.39	10.15	74 (5)	81	3.86	8.79	53 (5)	47
	EY							
	$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)} (C_0(\text{EY}) = 46.5 \text{ мкмоль л}^{-1})$				$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)} (C_0(\text{EY}) = 47.7 \text{ мкмоль л}^{-1})$			
	$\lg \beta_{1,I}^{\text{EY}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{EY}}$	Експеримент	Розрахунок	$\lg \beta_{1,I}^{\text{EY}}$	$\lg \beta_{2,I}^{\text{EY}}$	Експеримент	Розрахунок
0.025	3.72	7.51	86 (1)	86	3.21	7.42	81 (1)	79
0.28	3.80	7.67	50 (5)	40	3.29	7.58	22 (4)	24
0.54	3.82	7.70	39 (6)	29	3.31	7.62	10 (4)	12
0.79	3.83	7.73	30 (7)	20	3.32	7.65	6 (4)	8

Таблиця 7.9

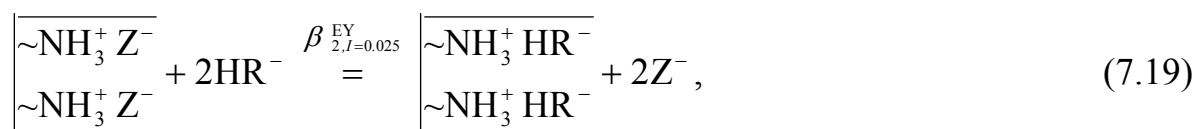
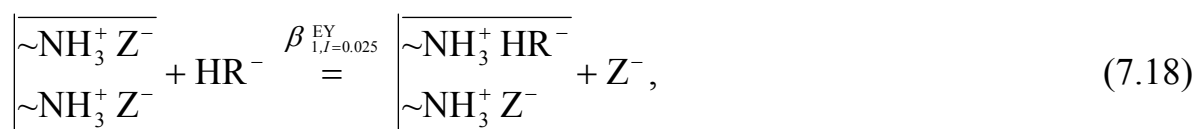
Результати моделювання рівноваг адсорбції ЕУ з розчинів з іонною силою 0.025 моль кг<sup>-1</sup>

Т, К	pH	$\bar{t}_Q$ , МКМОЛЬ Г <sup>-1</sup>	l, нм	$\lg \beta_{1,I=0.025}^{EY}$	$\Delta(\lg \beta_{1,I=0.025}^{EY})$	$\lg \beta_{2,I=0.025}^{EY}$	$\Delta(\lg \beta_{2,I=0.025}^{EY})$	$\chi_{\text{експ}}^2 / \chi_f^2$ (5%)
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)$								
293	4.00	58.0	1.77	3.43 (0.06)	3.41–3.46	7.40 (0.02)	7.39–7.42	4.0/14.1
298	4.01	69.0	1.63	3.721 (0.005)	3.707–3.728	7.508 (0.003)	7.505–7.512	0.03/15.5
303	4.01	81.2	1.50	3.84 (0.01)	3.81–3.84	7.782 (0.002)	7.777–7.784	0.3/16.9
308	4.02	91.0	1.42	3.897 (0.007)	3.886–3.899	7.977 (0.003)	7.975–7.978	0.1/19.7
313	4.02	98.9	1.36	3.998 (0.004)	3.996–4.003	8.110 (0.002)	8.109–8.111	0.04/19.7
$\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)$								
293	4.00	44.0	2.36	2.96 (0.05)	2.94–3.00	7.364 (0.006)	7.36–7.37	0.05/12.6
298	4.01	54.3	2.12	3.22 (0.10)	3.15–3.44	7.42 (0.02)	7.40–7.45	0.8/14.1
303	4.01	65.5	1.93	3.43 (0.07)	3.36–3.49	7.55 (0.02)	7.54–7.56	1.6/15.5
308	4.02	70.1	1.87	3.50 (0.03)	3.49–3.52	7.68 (0.01)	7.66–7.67	0.3/16.9
313	4.02	78.1	1.77	3.60 (0.01)	3.58–3.60	7.770 (0.004)	7.766–7.771	0.1/18.3

Модель з реакціями (7.13) та (7.14) адекватно відтворює рівноваги адсорбції RB4 матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  як зі слабкокислих (рН 4.0), так і з практично нейтральних (рН 6.8 та 6.9) розчинів при різних температурах (табл. 7.7). Це ж стосується й адсорбції RB4 матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ . Як і очікувалося, ефективні сорбційні ємності  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$  по відношенню до RB4 при переході від слабкокислого середовища до нейтрального суттєво знижуються.

У нейтральному середовищі ступінь утворення іонів  $\text{HL}^{3-}$  наближається до 10 %. Тому не можна *a priori* виключити, що і ці іони можуть зв'язуватися поверхневими центрами при адсорбції RB4. Але всі випробувані моделі, що передбачали участь в адсорбції аніонів  $\text{HL}^{3-}$ , виявилися надлишковими. Це приводить до таких висновків: а) адсорбція RB4 викликана зв'язуванням поверхневими активними центрами лише домінуючих у розчині аніонів барвника  $\text{H}_2\text{L}^{2-}$ ; б) при переході від нейтральних до слабколужних середовищ адсорбція RB4 зменшується не лише завдяки зменшенню концентрації закріплених протонуваних аміногруп, але й через зростання ступенів утворення аніона  $\text{HL}^{3-}$ , що не адсорбується.

Розглянемо побудову моделі, що описує адсорбцію барвника EY на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$  при 298 К з розчину з рН 4.01 та іонною силою 0.025 моль  $\text{кг}^{-1}$ . У розчинах з рН  $\sim 4$  переважає двозарядний аніон  $\text{R}^{2-}$ , але і ступінь утворення іона  $\text{HR}^-$  є значним (35 %). Враховуючи вплив ефектів кооперативності на адсорбційні рівноваги (рис. 7.8б), модель для опису адсорбції EY може включати рівноважні реакції



а також реакції, що передбачають зв'язування активними центрами поверхні іонів  $R^{2-}$ . Вже найпростіша модель з реакціями (7.18) та (7.19) виявилася адекватною експерименту (табл. 7.9), а реакції зв'язування іонів  $R^{2-}$  виявилися надлишковими. Висновок про те, що іони  $R^{2-}$  не зв'язуються активними центрами поверхні, підтверджується тим фактом, що з розчинів із рН 6.86, в яких ступінь утворення іонів  $R^{2-}$  становить 90 %, вилучається не більше 3 % ЕУ.

Для верифікації моделі використали такий же підхід, що і для перевірки моделі адсорбції барвника RB4: залучили дані про вилучення ЕУ з розчинів із різними концентраціями сильного електроліту. Застосування принципу Ле-Шательє до рівноваг (7.18) та (7.19) свідчить, що, на відміну від адсорбції RB4, підвищення концентрації сильного електроліту суттєво знижуватиме адсорбцію ЕУ. Саме такий вплив і спостерігався в експерименті (див. табл. 7.8).

Ступені вилучення ЕУ оцінювали з використанням параметрів МПЗ, визначених для іонної сили розчину  $0.025 \text{ моль кг}^{-1}$ . Потрібні для розрахунків значення концентраційних констант рівноваги при різних іонних силах розраховували за формулами

$$\lg \beta_{1,I}^{\text{EY}} = \lg \beta_{1,I=0.025}^{\text{EY}} + \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - \lg \frac{\gamma_{\text{HR}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{HR}^-,I}}, \quad (7.20)$$

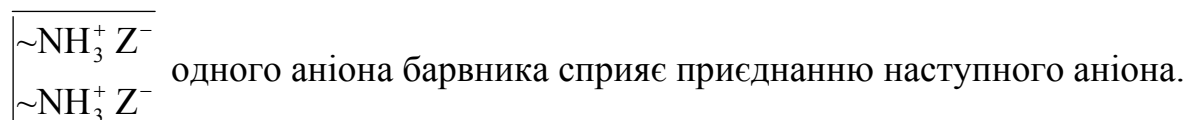
$$\lg \beta_{2,I}^{\text{EY}} = \lg \beta_{2,I=0.025}^{\text{EY}} + 2 \lg \frac{\gamma_{\text{Cl}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{Cl}^-,I}} - 2 \lg \frac{\gamma_{\text{HR}^-,I=0.025}}{\gamma_{\text{HR}^-,I}}, \quad (7.21)$$

коефіцієнти активності аніонів  $\text{HR}^-$  оцінювали за рівнянням (7.17). У межах експериментальних похибок розраховані значення  $R$  збігаються з виміряними (див. табл. 7.8), що доводить правильність моделі.

Для процесів вилучення обох досліджених барвників другі ступінчасті константи рівноваги  $K_{2,I} = \beta_{2,I} / \beta_{1,I}$  перевищують значення  $\beta_{1,I}$  (в деяких випадках параметр  $\beta_{1,I}$  є настільки малим, що взагалі не піддається визначенню), що однозначно вказує на вплив ефектів позитивної



кооперативності на адсорбційні рівноваги: приєднання до центру зв'язування



Підвищення температури сприяє адсорбції барвників із розчинів. Це пояснюється як збільшенням ступенів протонізації закріплених аміногруп і відповідним зростанням сорбційної ємності матеріалів, так і підвищенням констант рівноваги реакцій вилучення EY та RB4 (див. табл. 7.7 та 7.9).

Таблиця 7.10

**Термодинамічні параметри зв'язування аніонів RB4 (реакція (7.14)) та EY (реакція (7.19))**

pH	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>
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$				
4.00–4.02	58 (6)	394 (21)	66 (5)	368 (17)
6.83–6.87	113 (21)	557 (71)		
$\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$				
4.00–4.02	69 (5)	408 (17)	38 (3)	268 (9)
6.83–6.87	68 (9)	385 (31)		

В дослідженому діапазоні температур, як і у випадку адсорбції барвників матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , константи адсорбційних рівноваг змінюються менше, ніж на порядок; при моделюванні були визначені не термодинамічні, а концентраційні константи рівноваги. Через це значення термодинамічних параметрів реакцій зв'язування аніонів барвників (табл. 7.10), одержаних за температурними залежностями констант  $\beta_{2,I=0.025}^{\text{RB4}}$  та  $\beta_{2,I=0.025}^{\text{EY}}$ , можна вважати лише наближеними. Але і з одержаних грубих оцінок видно, що значення

термодинамічних функцій мало залежать від матеріалу, барвника та рН, що добре узгоджується з електростатичним механізмом утримування аніонів барвників біля заряджених поверхневих центрів.

Збільшення ентропії при адсорбції барвників можна пояснити частковою дегідратацією катіонів металу при переході з об'єму розчину до приповерхневого шару  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ .

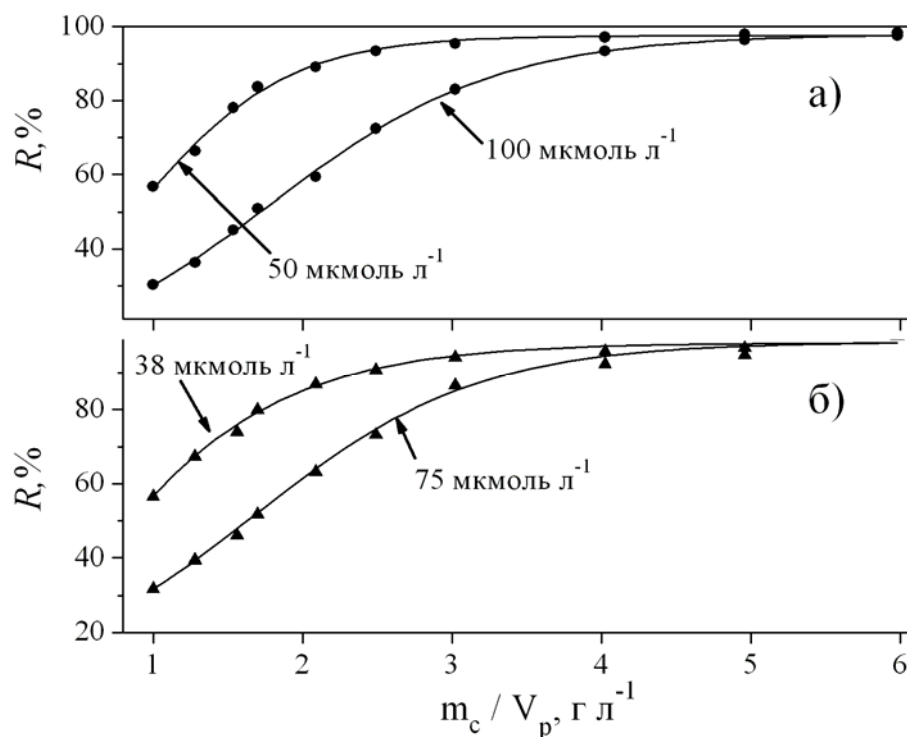
### **7.3. Перспективи використання досліджуваних органо-кремнеземних матеріалів як сорбентів для вилучення аніонних барвників**

Результати моделювання сорбційних рівноваг дозволяють прогнозувати оптимальні умови використання досліджуваних органо-кремнеземних матеріалів як сорбентів для вилучення аніонних барвників та порівнювати сорбційні характеристики з іншими адсорбентами.

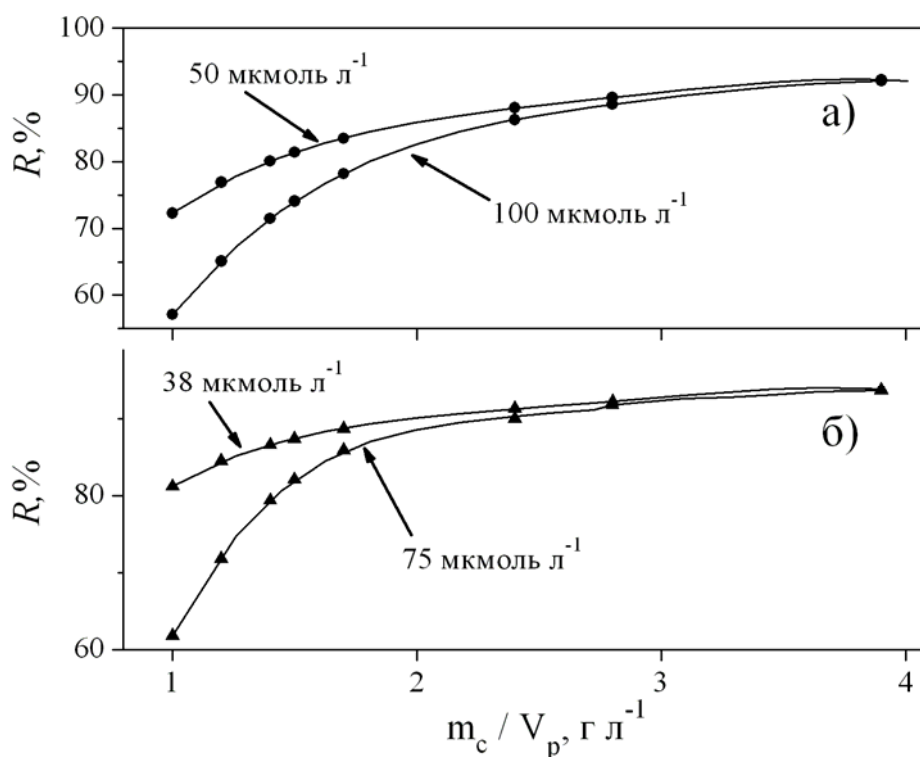
Розраховані ефективні сорбційні ємності матеріалів (див. табл. 7.1, 7.7 та 7.9) або є близькими до сорбційних ємностей інших матеріалів, що використовували в якості сорбентів по відношенню до EY та RB4 [74, 202], або їх перевищують [203, 204].

З використанням знайдених кількісних характеристик сорбційних рівноваг встановлено вплив маси сорбенту, об'єму розчину і концентрації барвників на ступінь вилучення  $R$  (рис. 7.10–7.12). Показано, що при легкодосяжних відношеннях наважки матеріалу до об'єму розчину можливо вилучати 85–95 % барвників.

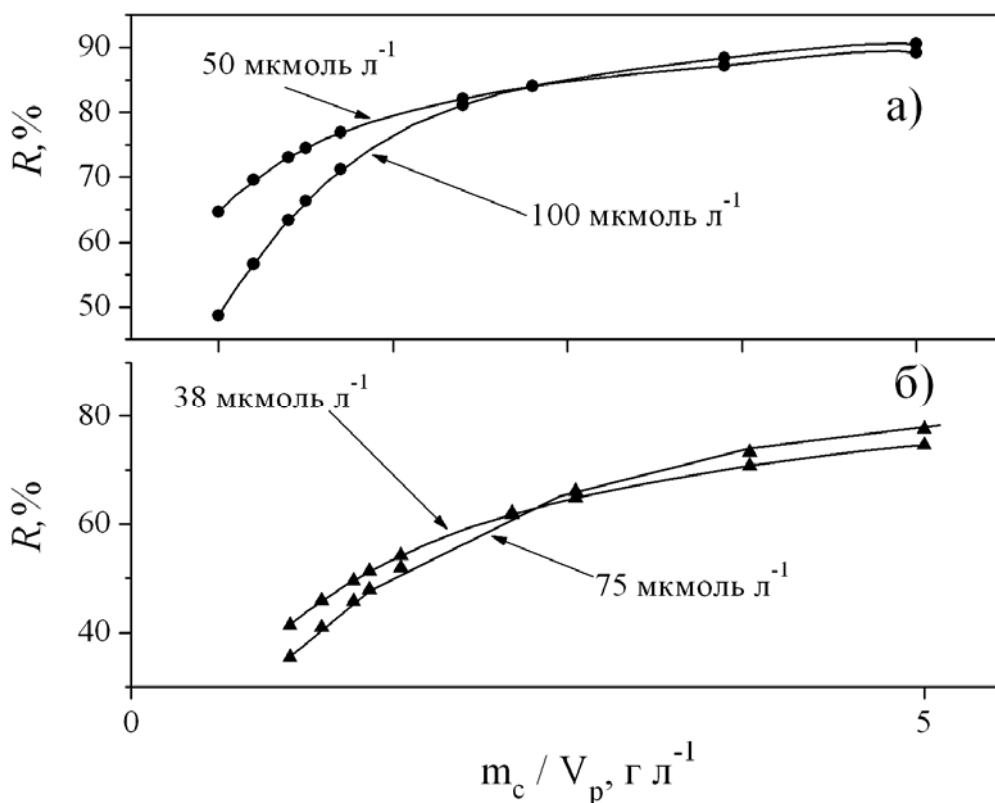
Іншим важливим показником придатності матеріалів як сорбентів є можливість регенерації та повторного використання. Відповідно до результатів моделювання, адсорбція барвників на поверхні матеріалів відбувається за іонообмінним механізмом, а тому матеріали із сорбованими барвниками мають легко регенеруватися.



**Рис. 7.10.** Залежність ступеня вилучення барвників EY (а) та RB4 (б) від відношення  $m_c/V_p$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ . Умови:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4.01$  для EY та 6.86 для RB4



**Рис. 7.11.** Залежність ступеня вилучення барвників EY (а) та RB4 (б) від відношення  $m_c/V_p$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(1)}$ . Умови:  $T = 298 \text{ K}$ ,  $\text{pH} = 4.01$



**Рис. 7.12.** Залежність ступеня вилучення барвників EY (а) та RB4 (б) від відношення  $m_c/V_p$  матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2(2)}$ . Умови:  $T = 298 \text{ К}$ ,  $\text{pH} = 4.01$

У випадку матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  десорбцію барвників проводили за допомогою декількох розчинів різного складу. Розчин А (2 моль л<sup>-1</sup> HCl) був обраний з тієї причини, що в сильноокислих середовищах переважають нейтральні форми барвників EY і RB4, які, згідно з результатами моделювання, не зв'язуються катіонними поверхневими центрами. Розчин В (1 моль л<sup>-1</sup> NaCl,  $\text{pH} = 8.9$ ) використовували, беручи до уваги декілька факторів. В такому розчині домінують дво- (EY) та трьохзарядні (RB4) аніони, які мають меншу спорідненість до катіонних центрів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ , ніж більш протоновані форми барвників, а тому мають легко десорбуватися з поверхні матеріалу. Крім того, висока концентрація сильного електроліту зменшує поверхневий заряд шляхом екранування катіонних центрів, тим самим запобігаючи зв'язуванню аніонів барвника. Раніше повідомлялося [205], що водні розчини катіонних ПАР можуть екстрагувати адсорбовані молекули EY. В даному випадку

рушійною силою процесу десорбції буде солюбілізація хімічних форм барвників всередину гідрофобного ядра міцели. Тому для регенерації матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  також використовували розчин С (0.4 г л<sup>-1</sup> ЦТАБ, рН = 6.8).

Суспензії матеріалу  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  з адсорбованими барвниками (~100 мг) в розчинах А–С (20 мл) перемішували за допомогою магнітної мішалки при 190 об. хв<sup>-1</sup> при 298 К упродовж 1 год. Далі концентрацію десорбованих барвників визначали спектрофотометричним методом. Експерименти проводили на зразках з питомою концентрацією барвників від 2 до 20 мкмоль г<sup>-1</sup>. Найбільш ефективно барвник ЕУ вимивався за допомогою розчинів В та С (до 85 % та 75 % відповідно), в той час як барвник RB4 найкраще десорбувався в розчини А та В (до 90 % та 50 % відповідно). Також варто відзначити, що регенований  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  зберігає сорбційну здатність упродовж щонайменше 10 циклів адсорбції / десорбції.

Регенерацію матеріалів  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (1) та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$ (2) проводили розчином NaHCO<sub>3</sub> (C = 70 г л<sup>-1</sup>). При рН > 8 ступінь протонування поверхневих аміногруп матеріалів є низьким, а барвники знаходяться у формі таких аніонів, які не адсорбуються. При обробці наважки матеріалу (~100 мг) з адсорбованими барвниками (5–30 мкмоль г<sup>-1</sup>) розчином NaHCO<sub>3</sub> (50 мл) вимивається 90–95 % барвників. Матеріали повністю зберігають сорбційну ємність після щонайменше 5 циклів адсорбції / десорбції.

Отже, всі наведені факти дають змогу стверджувати, що досліджувані матеріали можуть використовуватися як ефективні і водночас недорогі адсорбенти для очищення водних систем від аніонних барвників.

## Висновки до розділу 7

1) Адсорбція аніонних барвників Активного блакитного та Еозину Y матеріалами із закріпленими слабо- та сильноосновними нітрогеновмісними групами відбувається за іонообмінним механізмом.

2) 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.

3) На прикладі адсорбції RB4 та EY аміновмісними ормосилами показано, що хімізм процесу адсорбції барвників не залежить від структурно-морфологічних властивостей матеріалів.

4) Виявлено, що у випадку сильноосновного іонообмінника  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  вплив ефектів кооперативності на адсорбцію барвників відсутній або незначний, тоді як для слабкоосновних іонообмінників  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  спостерігається вплив ефектів позитивної кооперативності.

5) Зв'язування аніонів барвників матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  є екзотермічним процесом і відбувається з невеликим зменшенням ентропії, тоді як адсорбція на  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (1) та  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  (2) є ендотермічною і приводить до збільшення ентропії. Частково така відмінність зумовлена зростанням ступеню протонізації закріплених аміногруп і відповідним зростанням сорбційної ємності матеріалів при підвищенні температури.

6) Адсорбцію барвників RB4 та EY матеріалом  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  описує кінетичне рівняння псевдопершого порядку.

7) Органо-кремнеземні аніонообмінники мають високу сорбційну ємність (до 100 мкмоль  $\text{г}^{-1}$ ) та проявляють високу спорідненість ( $\beta > 10^4$ ) до досліджуваних барвників. За оптимальних умов ступінь вилучення барвників досягає 85–95 %.

8) На основі одержаних кількісних фізико-хімічних характеристик сорбційних рівноваг спрогнозовано та експериментально підтверджено умови десорбції барвників: для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{NH}_2}$  – розчин  $\text{NaHCO}_3$  (70  $\text{г л}^{-1}$ ); для  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  – розчин  $\text{HCl}$  (2 моль  $\text{л}^{-1}$ ) або розчин  $\text{NaCl}$  (1 моль  $\text{л}^{-1}$ ) з  $\text{pH} = 8.9$ .

## ЗАГАЛЬНІ 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 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  $SiO_2NH_2(1)$ », 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  $SiO_2NH_2(1)$  із сорбованими іонами  $Cu(II)$  є інтервал  $pH$  5.5–6.5, підтверджено вивченням впливу  $pH$  розчину на електрокаталітичне окиснення нітрит-іонів на поверхні електрода.

4) Адсорбція хлоридів  $MCl_2$  ( $M = Co, Cu, Zn, Cd$  та  $Hg$ ) із водних, метанольних та етанольних розчинів матеріалом  $SiO_2 \sim \overline{Imd^+Cl^-}$  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 ступені 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 орґано-кремнеземні матеріали характеризуються високою сорбційною ємністю (до 100 мкмоль  $г^{-1}$ )



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 ЛІТЕРАТУРИ**

1. Removal of congo red from aqueous solution by anilinepropylsilica xerogel / F. A. Pavan, S. L. P. Dias, E. C. Lima [et al.] // *Dyes and Pigments*. – 2008. – V. 76. – P. 64–69.
2. Silica grafted with a silsesquioxane containing the positively charged 1,4-diazoniabicyclo[2.2.2]octane group used as adsorbent for anionic dye removal / D. S. F. Gay, T. H. M. Fernandes, C. V. Amavisca [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2010. – V. 258. – P. 128–135.
3. Zarezadeh-Mehrzi M. Ionic liquid functionalized nanoporous silica for removal of anionic dye / M. Zarezadeh-Mehrzi, A. Badiei, A. R. Mehrabadi // *Journal of Molecular Liquids*. – 2013. – V. 180. – P. 95–100.
4. Ionic silica based hybrid material containing the pyridinium group used as an adsorbent for textile dye / E. W. de Menezes, E. C. Lima, B. Royer [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2012. – V. 378. – P. 10–20.
5. Anbia M. Removal of acid dyes from aqueous media by adsorption onto amino-functionalized nanoporous silica SBA-3 / M. Anbia, S. Salehi // *Dyes and Pigments*. – 2012. – V. 94, No 1. – P. 1–9.
6. Yang H. Direct synthesis of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas with dimethyldecylamine and the effect of expander dosage on their characterization and decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // *Microporous and mesoporous materials*. – 2010. – V. 135, No 1–3. – P. 124–130.
7. Rehman F. Free amino and imino-bridged centres attached to organic chains bonded to structurally ordered silica for dye removal from aqueous solution / F. Rehman, P. L. O. Volpe, C. Airoidi // *Journal of Environmental Management*. – 2014. – V. 133. – P. 135–143.
8. The removal of reactive dyes from aqueous solutions using chemically modified mesoporous silica in the presence of anionic surfactant—the temperature dependence and a thermodynamic multivariate analysis / A. R. Cestari,

E. F. S. Vieira, G. S. Vieira [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 161. – P. 307–316.

9. Samiey B. Organic-inorganic hybrid polymers as adsorbents for removal of heavy metal ions from solutions: a review, materials 7 / B. Samiey, C. H. Cheng, J. Wu // *Journal of Hazardous Materials*. – 2014. – V. 26. – P. 673–726.

10. Lee B. Synthesis of functionalized porous silicas via templating method as heavy metal ion adsorbents: the introduction of surface hydrophilicity onto the surface of adsorbents / B. Lee, Y. Kim, H. Lee [et al.] // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2001. – V. 50. – P. 77–90.

11. Najafi M. Synthesis, characterization and adsorption studies of several heavy metal ions on amino-functionalized silica nano hollow sphere and silica gel / M. Najafi, Y. Yousefi, A. A. Rafati // *Separation and Purification Technology*. – 2012. – V. 85. – P. 193–205.

12. Anion effect on  $\text{Cu}^{2+}$  adsorption on  $\text{NH}_2\text{-MCM-41}$  / K. F. Lam, X. Chen, G. McKay [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2008. – V. 47. – P. 9376–9383.

13. Functionalized silica for heavy metal ions adsorption / L. Bois, A. Bonhomme, A. Ribes [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2003. – V. 223. – P. 221–230.

14. Aqueous heavy metals removal by adsorption on amine-functionalized mesoporous silica / J. Aguado, J. M. Arsuaga, A. Arencibia [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 163. – P. 213–221.

15. Chemisorption of  $\text{Cu}^{\text{II}}$  and  $\text{Co}^{\text{II}}$  chlorides and b-diketonates on silica gel functionalized with 3-aminopropyltrimethoxysilane / J. G. P. Espinola, S. F. Oliveira, W. E. S. Lemus [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – V. 166. – P. 45–50.

16. Use of 7-amine-4-azaheptylsilica and 10-amine-4-azadecylsilica xerogels as adsorbent for Pb(II) kinetic and equilibrium study / C. G. Passes, E. C. Lima, L. T. Arenas [et al.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – V. 316. – P. 297–306.

17. Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  on amino functionalized silica gel with different loading / V. Manu, H. M. Mody, H. C. Bajaj [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2009. – V. 48. – P. 8954–8960.
18. Dana E. Adsorption of copper on amine-functionalized SBA-15 prepared by co-condensation: equilibrium properties / E. Dana, A. Sayari // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. - V. 166. – P. 445–453.
19. Simulation of adsorption equilibria on hybrid materials: binding of metal chlorides with 3-*n*-propylpyridinium silsesquioxane chloride ion exchanger / A. M. S. Lucho, A. V. Panteleimonov, Y. V. Kholin [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 310. – P. 47–56.
20. Surface functionalization of SBA-15 and a nonordered mesoporous silica with a 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane derivative: study of  $\text{CuCl}_2$  adsorption from ethanol solution / C. M. Maroneze, H. A. Magosso, A. V. Panteleimonov [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2011. – V. 356. – P. 248–256.
21. Synthesis, characterization and metal adsorption properties of the new ion exchanger polymer 3-*n*-propyl(4-methylpyridinium) silsesquioxane chloride / H. A. Magosso, A. V. Panteleimonov, Y. V. Kholin [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 303. – P. 18–24.
22. Yanovska E.S. Inorganic anion-exchanger based on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride / E. S. Yanovska, A. D. Dadashev, V. A. Tertykh // *Functional Materials*. – 2009. – V. 16, No 1. – P.105–109.
23. Concentration of anions by silica adsorbents with immobilized nitrogen-containing polymers / V. A. Tertykh, L. M. Polishchuk, E. S. Yanovska [et al.] // *Adsorption Science & Technology*. – 2008. – V. 26, No 1–2. – P. 59–68.
24. Daughney C. J. Sorption of crude oil from a non-aqueous phase onto silica: the influence of aqueous pH and wetting sequence / C. J. Daughney // *Organic Geochemistry*. – 2000. – V. 31. – P. 147–158.
25. Bronsted acidity of silica silanol groups induced by adsorption of acids / A. A. Tsyganenko, E. N. Storozheva, O. V. Manoilova [et al.] // *Catalysis Letters*. – 2000. – V. 70. – P. 159–163.

26. Тертых В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова. – К.: Наукова думка, 1991. – 264 с.
27. Morosanova E. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples / E. Morosanova, A. Velikorodny, Yu. Zolotov // *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 361, No 3. – P. 305–308.
28. Jal P. K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions / P. K. Jal, S. Patel, B. K. Mishra // *Talanta*. – 2004. – V. 62. – P. 1005–1028.
29. Du X. Hierarchically mesoporous silica nanoparticles: extraction, amino-functionalization, and their multipurpose potentials / X. Du, J. He // *Langmuir*. – 2011. – V. 27. – P. 2972–2979.
30. Zheng H. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica: an efficient ion-exchange method to remove anionic surfactant from AMS / H. Zheng, Ch. Gao, Sh. Che // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2008. – V. 116. – P. 299–307.
31. Hamoudi S. Adsorptive removal of phosphate and nitrate anions from aqueous solutions using ammonium-functionalized mesoporous silica / S. Hamoudi, R. Saad, K. Belkacemi // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2007. – V. 46, No 25. – P. 8806–8812.
32. Alfaya R. V. S. Aluminum oxide coated cellulose fibers modified with *n*-propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer: preparation, characterization, and adsorption of some metal halides from ethanol solution / R. V. S. Alfaya, Y. Gushikem // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1999. – V. 213, No 2. – P. 438–444.
33. Gushikem Y. Synthesis and applications of functionalized silsesquioxane polymers attached to organic and inorganic matrices / Y. Gushikem, E. V. Benvenuti, Y. V. Kholin // *Pure and Applied Chemistry*. – 2008. – V. 80, No 7. – P. 1593–1611.

34. Adsorption of metal halides from ethanol solutions by a 3-*n*-propylpyridiniumsilsesquioxane chloride-coated silica gel surface / R. V. S. Alfaya, S. T. Fujiwara, Y. Gushikem [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – V. 269, No 1. – P. 32–36.

35. Cellulose acetate- $\text{Al}_2\text{O}_3$  hybrid material coated with N-propyl-1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane chloride. Preparation, characterization and study of some metal halides adsorption from ethanol solution / G. Splendore, E. V. Benvenuti, Y. V. Kholin [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2005. – V. 16, No 2. – P. 147–152.

36. *n*-Propylpyridinium chloride-modified poly (dimethylsiloxane) elastomeric networks: Preparation, characterization, and study of metal chloride adsorption from ethanol solutions / F. Pissetti, H. A. Magosso, I. V. P. Yoshida [et al.] // Journal of Colloid and Interface Science. – 2007. – V. 314. – P. 38–45.

37. Adsorption of metal ions on novel 3-*n*-propyl (methylpyridinium) silsesquioxane chloride polymers surface. Study of heterogeneous equilibrium at the solid-solution interface / H. A. Magosso, N. Fattori, Y. V. Kholin [et al.] // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2009. – V. 20. – P. 744–752.

38. A fiber-optic sensor to detect volatile organic compounds based on a porous silica xerogel film / J. C. Echeverria, P. Vicente, J. Estella [et al.] // Talanta. – 2012. – V. 99. – P. 433–440.

39. Walcarius A. Mesoporous materials and electrochemistry / A. Walcarius // Chemical Society Reviews. – 2013. – V. 42. – P. 4098–4140.

40. Collinson M. M. Recent trends in analytical applications of organically modified silicate materials / M. M. Collinson // Trends in Analytical Chemistry. – 2002. – V. 42, No 1. – P. 31–39.

41. Direct electrochemistry and electrocatalytic behavior of hemoglobin entrapped in chitosan/gold colloid/3-aminopropyl triethylene silane/Prussian blue composite film / K.-J. Huang, J.-Y. Sun, Ch.-X. Jin [et al.] // Thin Solid Films. – 2011. – V. 519. – P. 3925–3930.

42. Voltammetric behavior of a modified electrode with azide copper octa(3-aminopropyl)octasilsesquioxane composite in the oxidation of ascorbic acid / D. R. Do Carmo, L. L. Paim, D. R. Silvestrini [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – V. 6. – P. 1175–1188.

43. Fujiwara S. T. Hexacyanoferrate ion adsorbed on propylpyridiniumsilsesquioxane polymer film-coated  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ : use in an electrochemical oxidation study of cysteine / S. T. Fujiwara, Ch. A. Pessoa, Y. Gushikem // *Electrochimica Acta*. – 2003. – V. 48. – P. 3625–3631.

44. 3-*n*-Propylpyridinium chloride silsesquioxane polymer film-coated aluminumphosphate and adsorption of cobalt(II)tetrakisulphophthalocyanine: an electrocatalytic oxidation study of oxalic acid / A. M. S. Lucho, E. C. Oliveira, H. O. Pastore [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2004. – V. 573. – P. 55–60.

45. Electrocatalytic applications of a sol–gel derived cobalt phthalocyanine–dispersed carbon–ceramic electrode / J. Arguello, H. A. Magosso, R. Landers [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2008. – V. 617. – P. 45–52.

46. Meldola blue immobilized on a new  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /graphite composite for electrocatalytic oxidation of NADH / C. M. Maroneze, L. T. Arenas, R. C. S. Luz [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2008. – V. 53. – P. 4167–4175.

47. Novel amperometric sensor based on mesoporous silica chemically modified with ensal copper complexes for selective and sensitive dopamine determination / M. P. dos Santos, A. Rahim, N. Fattori [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 45. – P. 325–343.

48. Pavan F. A. Congo red immobilized on silica/aniline xerogel. Preparation and application as an amperometric sensor for ascorbic acid / F. A. Pavan, E. S. Ribeiro, Y. Gushikem // *Electroanalysis*. – 2005. – V. 17. – P. 628–638.

49. Electroactive properties of 1-propyl-3-methylimidazolium ionic liquid covalently bonded on mesoporous silica surface: development of an electrochemical

sensor for NADH, dopamine and uric acid detection / C. M. Maroneze, A. Rahim, N. Fattori [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 123. – P. 435–440.

50. Voltammetric reduction of mercury(II), silver(I), lead(II) and copper(II) ions adsorbed onto a new form of mesoporous silica / A. M. Bond, W. Miao, T. D. Smith [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – V. 396, No 2–3. – P. 203–213.

51. Shams E. Determination of nanomolar concentrations of cadmium by anodic-stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with zirconium phosphated amorphous silica / E. Shams, R. Torabi // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2006. – V. 117, No 1. – P. 86–92.

52. Determination of Hg(II) in natural waters using a carbon paste electrode modified with hybrid mesostructured silica nanoparticles / A. Sanchez, S. Morante-Zarero, D. Perez-Quintanilla [et al.] // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 2012. – V. 163, No 1. – P. 38–43.

53. Development of screen-printed carbon electrodes modified with functionalized mesoporous silica nanoparticles: application to voltammetric stripping determination of Pb(II) in non-pretreated natural waters / A. Sanchez, S. Morante-Zarero, D. Perez-Quintanilla [et al.] // *Electrochimica Acta*. – 2010. – V. 55, No 23. – P. 6983–6990.

54. Clark J. H. Catalysis of liquid phase organic reactions using chemically modified mesoporous inorganic solids / J. H. Clark, D. J. Macquarrie // *Chemical Communications*. – 1998. – V. 8. – P. 48–59.

55. Macquarrie D. J. Organically modified hexagonal mesoporous silicas. Clean synthesis of catalysts and the effect of high loading and non-catalytic second groups on catalytic activity of amine-derivatised materials / D. J. Macquarrie // *Green Chemistry*. – 1999. – V. 1, No 4. – P. 195–198.

56. Тертых В. А. Восстановление наночастиц золота в поверхностном слое модифицированного кремнезема / В. А. Тертых, К. В. Каток, В. В. Янишпольский // *Журнал физической химии*. – 2008. – Т. 82, № 9. – С. 1619–1623.



57. Controlled reduction of palladium nanoparticles on surface of chemically modified silicas / N. Ivashchenko, V. Tertykh, V. Yanishpolskii [et al.] // *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. – 2011. – V. 42, No 1. – P.64–69.
58. Doyle A. M. Adjusting the porous and structural properties of mesoporous silica by the addition of organic modifiers / A. M. Doyle, B. K. Hodnett // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 2006. – V. 352. – P. 2193–2197.
59. Organically modified silica: Synthesis and applications due to its surface interaction with organic molecules / S. Dash, S. Mishra, S. Patel [et al.] // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 140, No 2. – P. 77–94.
60. А. с. 182719 СССР, МПК С 07f. Способ получения силикагелей, содержащих аминоалкильную группу / А. А. Чуйко, Г. Е. Павлик, Г. Б. Буткевич [и др.] (СССР). – № 941147/23–4; заявл. 04.02.65; опубл. 09.06.66. Бюл. №12.
61. Химия привитых поверхностных соединений / под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Физматлит, 2003. – 592 с.
62. Iler R. K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties and biochemistry of silica / R. K. Iler. – N.Y. : Wiley. – 1979. – 866 p.
63. Zhuravlev L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L. T. Zhuravlev // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – V. 173. – P. 1–38.
64. Ong S. Polarization of water molecules at a charged interface: second harmonic studies of the silica/water interface / S. Ong, X. Zhao, K. B. Eisenthal // *Chemical Physics Letters*. – 1992. – V. 191, No 3. – P. 327–335.
65. Зайцев В. Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности: монография / В. Н. Зайцев. – Х.: Фолио, 1997. – 172 с.
66. The effect of ormosil nano-particles on the toughness of a polyester resin / D. A. Jesson, P. A. Smith, J. N. Hay [et al.] // *Journal of Materials Science*. – 2007. - V. 42, No 9. – P. 3230–3237.

67. Materials hibridos a base de silica obtidos pelo metodo sol-gel / E. V. Benvenuti, C. C. Moro, T. M. H. Costa [et al.] // *Quimica Nova*. – 2009. – V. 32, No 7. – P. 1926–1933.

68. Yang H. Characterization of pore-expanded amino-functionalized mesoporous silicas directly synthesized with dimethyldecylamine and its application for decolorization of sulphonated azo dyes / H. Yang, Q. Feng // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 180. – P. 106–114.

69. Пат. 2139244 Россия. Способ получения органо-модифицированных кремнеземов / Моросанова Е. И., Великородный А. А., Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А.— № R 1999 98113454/12; заявл. 06.07.98; опубл. 10.10.99, Бюл. №28.

70. Зондирование поверхности химически модифицированных кремнеземов сольватохромными пиридиный N-фенолят бетаиновыми индикаторами / И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Н. О. Мчедлов-Петросян [и др.] // *Коллоидный журнал*. – 2006. – Т. 68, № 4. – С. 558–565.

71. Burkett S. L. Synthesis of hybrid inorganic-organic mesoporous silica by co-condensation of siloxane and organosiloxane precursors / S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann // *Chemical Communications*. – 1996. – No 11. – P. 1367–1368.

72. Macquarrie D. J. Direct preparation of organically modified MCM-type materials. Preparation and characterisation of aminopropyl-MCM and 2-cyanoethyl-MCM / D. J. Macquarrie // *Chemical Communications*. – 1996. – No 16. – P. 1961–1962.

73. Template removal and thermal stability of organically functionalized mesoporous silica nanoparticles / R. Kumar, H. T. Chen, J. L. V. Escoto [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2006. – V. 18, No 18. – P. 4319–4327.

74. Sequestration of Reactive Blue 4 by free and immobilized *Bacillus subtilis* cells and its extracellular polysaccharides / A. R. Binupriya, M. Sathishkumar, C.S. Ku [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. – 2010. – V. 76. – P. 179–185.

75. Electrocoagulation of Methylene Blue and Eosin Yellowish using mild steel electrodes / A. K. Golder, N. Hridaya, A. N. Samanta [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2005. – V. 127. – P. 134–140.
76. Advanced treatment of industrial wastewater by membrane filtration and ozonation / F. Ferella, I. D. Michelis, C. Zerbini [et al.] // *Desalination*. – 2013. – V. 313. – P. 1–11.
77. Hassan H. Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4 / H. Hassan, B. H. Hameed // *Chemical Engineering Journal*. – 2011. – V. 171. – P. 912–918.
78. Zagorodni A. A. Ion exchange materials: properties and applications / A. A. Zagorodni. – Amsterdam: Elsevier, 2011. – 496 p.
79. Мчедлов-Петросян М. О. Колоїдна хімія: підруч., 2-ге видання, виправлене і доповнене / М. О. Мчедлов-Петросян, В. І. Лебідь, О. М. Глазкова [та ін.]. – Х: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2012. – 500 с.
80. Removal of fluorescein using different iron oxides as adsorbents: Effect of pH / S. Pirillo, L. Cornaglia, M. L. Ferreira [et al.] // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2008. – V. 71, No 2. – P. 636–643.
81. Anion exchange properties of a mesoporous aluminophosphate / D. A. Kron, B. T. Holland, R. Wipson [et al.] // *Langmuir*. – 1999. – V. 15. – P. 8300–8308.
82. Formation of cobalt (II), nickel (II) and copper (II) chloro complexes in alcohols and the Irving-Williams order of stabilities / M. Khan, G. B. F. Vierling, J. Meullemeestre [et al.] // *Transition Metal Chemistry*. – 1996. – V. 21, No 3. – P. 231–234.
83. Complexation of metal ions in brines: application of electronic spectroscopy in the study of the Cu (II)-LiCl-H<sub>2</sub>O system between 25 and 90 °C / J. Brugger, D. C. McPhail, J. B. Spiccia [et al.] // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 2001. – V. 65, No 16. – P. 2691–2708.

84. Doe H. Studies of formation of some metal (II) chloride complexes in methanol using a chloride ion selective electrode / H. Doe, T. Kitagawa // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – V. 21. – P. 2272–2776.

85. Connell L. C. The behaviour of electrolytes in mixed solvents. VI. The electrical conductivities of some salts in water-ethyl alcohol solutions / L. C. Connell, R. T. Hamilton, J. A. V. Butler // *Proceedings of The Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. – 1934. – V. 147. – P. 418–433.

86. Soe K. N. Potentiometric study of cadmium (II) halide and thiocyanate complexes in methanol. Determination of thermodynamic stability constants of third and fourth complexation step / K. N. Soe, H. Doe, T. Kitagawa // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1988. – V. 61. – P. 2981–2983.

87. Sillen L. G. Electrometric investigation of equilibria between mercury and halogen ions. VIII. Survey and conclusions / L. G. Sillen // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1949. – V. 3. – P. 539–553.

88. Griffiths T. R. Electronic spectra, formation constants, and geometries of  $\text{HgX}_3^-$  in methanol / T. R. Griffiths, R. A. Anderson // *Inorganic Chemistry*. – 1991. – V. 30. – P. 1912–1918.

89. Bard A. J. *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, 2nd edn./ A. J. Bard, L. R. Faulkner. – N.Y.: Wiley, 2001. – 833 p.

90. Costa R. Dicationic ionic liquid: insight in the electrical double layer structure at mercury, glassy carbon and gold surfaces / R. Costa, C. M. Pereira, A. F. Silva // *Electrochimica Acta*. – 2014. – V. 116. – P. 306–313.

91. Motheo A. J. The adsorption of dimethyl sulfoxide on mercury electrodes / A. J. Motheo, E. R. Gonzalez // *Electrochimica Acta*. – 1996. – V. 41. – P. 2631–2638.

92. Kutner W. Electrode reactions of nickel (II) at mercury electrodes in aqueous solutions of pyridine at high ionic strengths / W. Kutner, Z. Galus // *Electrochimica Acta*. – 1975. – V. 20. – P. 301–307.

93. Walcarius A. *Electrocatalysis, sensors and biosensors in analytical chemistry based on ordered mesoporous and macroporous carbon-modified*

electrodes / A. Walcarius // *Trends in Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 28. – P. 79–97.

94. Liu A. Amperometric biosensor based on tyrosinase-conjugated polysacchride hybrid film: Selective determination of nanomolar neurotransmitters metabolite of 3,4-dihydroxyphenylacetic acid (DOPAC) in biological fluid / A. Liu, I. Honma, H. S. Zhou // *Biosensors and Bioelectronics*. – 2005. – V. 21. – P. 809–816.

95. Guidelines for drinking-water quality – Volume 1: Recommendations, 3rd edn / [World Health Organization]. – Geneva: WHO Press, 2008. – 668 p.

96. Documents in European Community environmental law, 2nd edn. / Editors: P. Sands, P. Galizzi. – Cambridge: Cambridge University Press, 2006. – 988 p.

97. Kholin Y. Quantitative physicochemical analysis of equilibria on chemically modified silica surfaces / Y. Kholin, V. Zaitsev // *Pure and Applied Chemistry*. – 2008. – V. 80. – P. 1561–1592.

98. Chemisorption of hydrogen ions on aminosilica surfaces at different temperatures / Y. V. Kholin, S. A. Myerniy, Y. V. Shabaeva [et al.] // *Adsorption Science and Technology*. – 2003. – V. 21, No 1. – P. 53–66.

99. Холин Ю. В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхностях химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения: монография / Ю. В. Холин. – Х.: Фолио, 2000. – 288 с.

100. Лопаткин А. А. Новые тенденции в термодинамике адсорбции на твердых поверхностях / А. А. Лопаткин // *Физическая химия. Современные проблемы.* / под. ред. акад. Я. М. Колотыркина. – М.: Химия, 1987. – С. 89–127.

101. Lopatkin A. A. Two thermodynamic approaches to the description of adsorption on solid surfaces / A. A. Lopatkin // *Pure and Applied Chemistry*. – 1989. – V. 61, No 11. – P. 1981–1985.

102. Brunauer S. Adsorption of gases in multimolecular layers / S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller // *Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – V. 60, No 1. – P. 309–319.
103. Barret E. B. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E. B. Barret, L. G. Joyner, P. P. Halenda // *Journal of the American Chemical Society*. – 1951. – V. 73, No 1. – P. 373–380.
104. Изменение структуры и химического состава волокон хризотил-асбеста под воздействием технологических факторов производства известково-кремнеземистых теплоизоляционных изделий // Т. И. Григоренко, Н. А. Захарова, Н. Т. Картель [и др.] // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2014. – Т. 5, № 3. – С. 349–357.
105. Du X. Fine-tuning of silica nanosphere structure by simple regulation of the volume ratio of cosolvents / X. Du, J. He // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, No 12. – P. 10057–10062.
106. Anionic surfactant-templated mesoporous silica (AMS) nano-spheres with radially oriented mesopores / J.-G. Wang, Q. Xiao, H.-J. Zhou [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 323. – P. 332–337.
107. Surface heterogeneity of polysiloxane xerogels functionalized by 3-aminopropyl / Y. L. Zub, N. V. Stolyarchuk, M. Barczak [et al.] // *Applied Surface Science*. – 2010. – V. 256. – P. 5361–5364.
108. Foschiera J. L. FTIR thermal analysis on organofunctionalized silica gel / J. L. Foschiera, T. M. Pizzolato, E. V. Benvenuti // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 2001. – V. 12, No 2. – P. 159–164.
109. Nakamoto K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds, Part A, 5th ed. / K. Nakamoto. – N.Y.: Wiley, 1997. – 408 p.
110. Raman and infrared spectra and *ab initio* calculations of C2-4MIM imidazolium hexafluorophosphate ionic liquids / E. R. Talaty, S. Raja, V. J. Storhaug [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2004. – V. 108, No 34. – P. 13177–13184.

111. Vega A. J. Study of structural evolution of silica gel using  $^1\text{H}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR / A. J. Vega, G. W. Scherer // *Journal of Non-Crystalline Solids*. – 1989. – V. 111, No 2–3. – P. 153–166.

112. Solid-state NMR characterization of the surfactant-silica interface in templated silicas: acidic versus basic conditions / N. Baccile, G. Laurent, C. Bonhomme [et al.] // *Chemistry of Materials*. – 2007. – V. 19, No 1. – P. 1343–1354.

113. Characterization of the reactivity of a silica derived from acid activation of sepiolite with silane by  $^{29}\text{Si}$  and  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR / J. L. Valentin, M. A. Lopez-Manchado, P. Posadas [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2006. – V. 298, No 2. – P. 794–804.

114. Structural characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified silicas by silicon-29 and carbon-13 nuclear magnetic resonance / G. S. Caravajal, D. E. Leyden, G. R. Quinting [et al.] // *Analytical Chemistry*. – 1998. – V. 60, No 17. – P. 1776–1786.

115. Zub Y. L. Salient features of synthesis and structure of functional polysiloxane xerogels / Y. L. Zub, A. A. Chuiko // *Colloidal silica: fundamentals and applications* / Eds. H. E. Bergna, W. O. Roberts. – Boca Raton: CRC Press. – 2006. – V. 12. – P. 397–424.

116. Комплексообразование ионов некоторых переходных металлов с алифатическими аминами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезема / В. Н. Зайцев, Ю. В. Холин, И. В. Христенко [и др.] // *Вісник Харківського національного університету. Хімія*. – 1999. – Вип. 3 (26), № 437 – С. 156-159.

117. Gray G. W. The use of Reichardt's dye as an indicator of surface polarity. / G. W. Gray, P. A. Heath, J. S. Rafelt [et al.] // *New Journal of Chemistry*. – 1999. – V. 23 – P. 725–731.

118. Зондирование поверхности химически модифицированных кремнеземов сольватохромными пиридиной N-фенолят бетаиновыми

индикаторами / И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Н. О. Мчедлов-Петросян [и др.] // Коллоидный журнал. – 2006. – Т. 68, № 4. – С. 558–565.

119. Zaporozhets O. A. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy / O. A. Zaporozhets, L. Ye. Tsyukalo // *Talanta*. – 2002. – V. 58. – P. 861–868.

120. Zaporozhets O. Determination of Fe (II), Cu (II) and Ag (I) using silica gel loaded with 1,10-phenanthroline / O. Zaporozhets, O. Gawer, V. Sukhan // *Talanta*. – 1998. – V. 46. – P. 1387–1394.

121. Zaporozhets O. Determination of Ag (I), Hg (II) and Pb (II) by using silica gel loaded with dithizone and zinc dithizonate / O. Zaporozhets, N. Petruniok, V. Sukhan // *Talanta*. – 1999. – V. 50. – P. 865–873.

122. Запорожець О. А. Адсорбовані на кремнеземах органічні реагенти у комбінованих спектроскопічних і тест-методах аналізу: Автореф. Дис. д-ра хімічних наук: 02.00.02. – Київ, 2003. – 34 с.

123. Tomoi M. Mechanisms of polymer-supported catalysis. 1. Reaction of 1-bromo-octane with aqueous sodium cyanide catalyzed by polystyrene-bound benzyltri-*n*-butylphosphonium ion / M. Tomoi, W. T. Ford // *Journal of the American Chemical Society*. – 1981. – V. 103. – P. 3821–3828.

124. Regen S. L. Triphase catalysis. Backbone structure-activity relationships / S. L. Regen, D. Bolikal, C. Barcelon // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1981. – V. 46. – P. 2511–2514.

125. Tundo P. Synthesis, catalytic activity, and behavior of phase-transfer catalysts supported on silica gel. Strong influence of substrate adsorption on the polar polymeric matrix on the efficiency of the immobilized phosphonium salts / P. Tundo, P. Venturello // *Journal of the American Chemical Society*. – 1979. – V. 101. – P. 6606–6613.

126. Reichardt C. Solvents and solvent effects in organic chemistry / C. Reichardt, T. Welton // *Weinheim*. – 2010. – V. 56. – P. 665–673.



127. Reichardt C. Amino and quaternary ammonium group functionalized mesoporous silica / C. Reichardt // *Organic Process Research & Development*. – 2007. – V. 11. – P. 105–113.

128. Аносов В. Я. Основы физико-химического анализа / В. Я. Аносов, Н. И. Озерова, Ю. Я. Фиалков. – М.: Наука, 1976. – 504 с.

129. Bugaevsky A. A. Computer-aided determination of the composition and stability of complex compounds in solutions with complicated equilibria / A. A. Bugaevsky, Yu. V. Kholin // *Analytica Chimica Acta*. – 1991. – V. 249. – P. 353–365.

130. Фритц Дж. Количественный анализ / Дж. Фритц, Т. Шенк.; пер. с англ. Т. Шеховцова, О. Шпигун. – М.: Мир, 1978. – 556 с.

131. Epolito W. J. Characterization of the textile anthraquinone dye Reactive Blue 4 / W. J. Epolito, Y. H. Lee, L. A. Bottomley // *Dyes and Pigments*. – 2005. – V. 67, No 1. – P. 35–51.

132. Kinetics and mechanisms of the Griess reaction / J. B. Fox // *Analytical Chemistry*. – 1979. – V. 51. – P. 1493–1502.

133. Britton H. T. S. The use of the antimony–antimonous oxide electrode in the determination of the concentration of hydrogen ions and in potentiometric titrations. The Prideaux–Ward universal buffer mixture / H. T. S. Britton, R. A. Robinson // *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. – 1931. – V. 1. – P. 458–473.

134. Valizadeh H. Ionic liquid 1-(3-trimethoxysilylpropyl)-3-methylimidazolium nitrite as a new reagent for the efficient diazotization of aniline derivatives and in situ synthesis of azo dyes / H. Valizadeh, M. Amiri, A. Shomali [et al.] // *Journal of the Iranian Chemical Society*. – 2011. – V. 8. – P. 495–501.

135. Litschauer M. Nanoparticles connected through an ionic liquid-like network / M. Litschauer, M. A. Neouze // *Journal of Materials Chemistry*. – 2008. – V. 18. – P. 640–646.

136. Schwarzenbach G. Complexometric Titrations / Schwarzenbach G., H. A. Flaschka, 2nd English ed. – London: Methuen, 1969. – 490 p.

137. Гладышев В. П. Аналитическая химия ртути / В. П. Гладышев, С. А. Левицкая, Л. М. Филиппова. – М.: Наука, 1974. – 228 с.
138. Государственная система обеспечения единства измерений. Шкала рН водных растворов: ГОСТ 8.134-98 – [Введен 1999-07-01]. – М.: Издательство стандартов ИПК, 1998. – 11 с.
139. Scatchard G. The attraction of proteins for small molecules and ions / G. Scatchard // *Annals of the New York Academy of Sciences*. – 1949. – V. 51. – P. 660–672.
140. Kinniburgh G. D. General purpose adsorption isotherms / G. D. Kinniburgh // *Environmental Science & Technology*. – 1986. – V. 20. – P. 895–904.
141. Adsorption of anionic dyes on the biopolymer chitin / E. Longhinotti, F. Pozza, L. Furlan [et al.] // *Journal of the Brazilian Chemical Society*. – 1998. – V. 9. – P. 435–440.
142. Parimal S. Prediction of equilibrium sorption isotherm: comparison of linear and nonlinear methods // S. Parimal, M. Prasad, U. Bhaskar // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2010. – V. 49, No 6. – P. 2882–2888.
143. Statistical analysis of linear and non-linear regression for the estimation of adsorption isotherm parameters / T. A. Osmari, R. Gallon, M. Schwaab [et al.] // *Adsorption Science & Technology*. – 2013. – V. 31. – P. 433–458.
144. Мамлеев В. Ш. Неоднородность сорбентов: (феноменологические модели) / В. Ш. Мамлеев, П. П. Золотарев, П. П. Гладышев. – Алма-Ата: Наука, 1989. – 288 с.
145. Calculation of site affinity, cooperativity between sites and self-association in polymer-ligand-proton complexes / A. Braibanti, E. Fiscaro, C. Compari [et al.] // *Reactive and Functional Polymers*. – 1998. – V. 36. – P. 245–249.
146. Холин Ю. В. Связь между двумя моделями сорбции химически модифицированными кремнеземами / Ю. В. Холин, С. А. Мерный // *Журнал физической химии*. – 1993. – Т. 67, № 11. – С. 2229–2232.

147. Srauss U. P. Analysis of ionization equilibria of polyacids in terms of species population distributions. Examination of a “two-state” conformational transition / U. P. Srauss, B. W. Barblerl, G. Wong // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 1979. – V. 83. – P. 2840–2843.

148. Филиппов А. П. Модель реакций комплексообразования солей металлов с электронейтральными лигандами, привитыми к поверхности / А. П. Филиппов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1983. – Т. 19, № 4. – С. 463–469.

149. Филиппов А. П. О методах расчета равновесий комплексообразования ионов металлов с ионитами / А. П. Филиппов // *Теоретическая и экспериментальная химия*. – 1985. – Т. 21, № 6. – С. 693–700.

150. Perlmutter-Hayman B. Cooperative binding to macromolecules. A formal approach / B. Perlmutter-Hayman // *Accounts of Chemical Research*. – 1986. – V. 19. – P. 90–96.

151. Sackett D. L. The multiple origins of cooperativity in binding to multi-site lattices / D. L. Sackett, H. A. Saroff // *FEBS Letters*. – 1996. – V. 397. – P. 1–6.

152. Borkovec M. Ionization processes and proton binding in polyprotic systems: small molecules, proteins, interfaces and polyelectrolytes / M. Borkovec, B. Jönsson, G. J. M. Koper // *Surface and Colloid Science*. – 1999. – V. 16. – P. 99–339.

153. A model for describing the thermodynamics of multivalent host–guest interactions at interfaces / J. Huskens, A. Mulder, T. Auletta // *Journal of the American Chemical Society*. – 2004. – V. 126. – P. 6784–6797.

154. Multivalency and cooperativity in supramolecular chemistry / J. D. Badjic, A. Nelson, S. J. Cantrill [et al.] // *Accounts of Chemical Research*. – 2005. – V. 38 – P.723 –732.

155. Protein sorption to charged microgels: characterizing binding isotherms and driving forces / C. Yigit, N. Welsch, M. Ballauff [et al.] // *Langmuir*. – 2012. – V. 28. – P. 14373–14385.

156. Schulthess C. P. Estimation of Langmuir constants using linear and nonlinear / C. P. Schulthess, D. K. Dey // *Soil Science Society of America Journal* – 1996. – V. 60. – P. 433–442.

157. Ion sorption on modified silica surface / G. V. Kudryavtsev, D. V. Miltchenko, V. V. Yagov [et al.] // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1990. – V. 140. – P. 114–122.

158. Связь между моделями, описывающими сорбцию химически модифицированными кремнеземами. Модели фиксированных полидентатных центров и химических реакций / В. В. Скопенко, Ю. В. Холин, В. Н. Зайцев [и др.] // *Журнал физической химии*. – 1993. – Т. 67, № 4. – С. 728–733.

159. Bjerrum J. Metal ammine formation in aqueous solution. Theory of the reversible step reactions / J. Bjerrum. – Copenhagen: P. Haase, 1957. – 296 p.

160. Tanford C. Physical chemistry of macromolecules / C. Tanford. – N. Y.: Wiley-Interscience, 1961. – 710 p.

161. Simms H. S. Dissociation of polyvalent substances I. Relation of constants to titration data / H. S. Simms // *Journal of the American Chemical Society*. – 1926. – V. 48. – P. 1239–1250.

162. Fletcher J. E. Analysis of macromolecule-ligand binding by determination of stepwise equilibrium constants / J. E. Fletcher, A. A. Spector, J. D. Ashbrook // *Biochemistry*. – 1970. – V. 9. – P. 4580–4587.

163. Ullmann G. M. Relations between protonation constants and titration curves in polyprotic acids: a critical view / G. M. Ullmann // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – P. 1263–1271.

164. Asuero A. G. Comprehensive formulation of titration curves for complex acid-base systems and its analytical implications / A. G. Asuero, T. Michałowski // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2011. – V. 41. – P. 151–187.

165. Jaynes E. T. Information theory and statistical mechanics / E. T. Jaynes // *The Physical Review*. – 1957. – V. 106. – P. 620–630.

166. Arlot S. A survey of cross-validation procedures for model selection / S. Arlot // *Statistics Surveys*. – 2010. – V. 4. – P. 40–79.
167. Qui H. Critical review in adsorption kinetic models/ H. Qui, L. V. Lu, B.-C. Pan // *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*. – 2009. – V. 10. – P. 716–724.
168. Seber G. A. F. *Linear Regression Analysis*, 2nd Ed // G. A. F. Seber, A. J. Lee. – N.Y., John Wiley & Sons, 2003. – 582 p.
169. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity / K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul [et al.] // *Pure and Applied Chemistry*. – 1985. – V. 57, No 4. – P. 603–619.
170. Surfactant organization in MCM-41 mesoporous materials as studied by  $^{13}\text{C}$  and  $^{29}\text{Si}$  solid-State NMR / R. Simonutti, A. Comotti, S. Bracco, P. Sozzani // *Chemistry of Materials*. – 2001. – V. 13, No 3. – P. 771–777.
171. Холін Ю. В. Вивчення стану протіонів в адсорбційному шарі комплексоутворюючих кремнеземів з прищепленими аміногрупами / Ю. В. Холін, В. М. Зайцев, С. О. Мерний // *Доповіді Національної академії наук України*. – 1994. – № 3. – С. 135–139.
172. Kholin Yu. V. Equilibria in the grafted layer of silica chemically modified with propionic acid / Yu. V. Kholin, Yu. V. Shabaeva // *Functional Materials*. – 1999. – V. 6, No 1. – P. 132–145.
173. Холин Ю. В. Аппроксимация методом Питцера зависимости констант равновесия реакций на поверхности комплексообразующих кремнеземов от ионной силы растворов / Ю. В. Холин, А. А. Бугаевский, Д. С. Коняев // *Украинский химический журнал*. – 1999. – Т. 65, № 8. – С. 110–113.
174. Pitzer K. S. Thermodynamics of electrolytes. II. Activity and osmotic coefficients for strong electrolytes with one or both ions univalent / K. S. Pitzer, G. J. Mayorga. // *The Journal of Physical Chemistry*. – 1973. – V. 77, No 19. – P. 2300–2308.

175. Волченскова И. И. Спектры поглощения и симметрия окружения иона меди (II) в акваминокомплексах / И. И. Волченскова // Теоретическая и экспериментальная химия. – 1973. – Т. 9, № 5. – С. 629–634.
176. Etienne M. Analytical investigation of the chemical reactivity and stability of amine-functionalized silica in aqueous medium / M. Etienne, A. Walcarius // *Talanta*. – 1999. – V. 6, No 1. – P. 132–145.
177. Voltammetric response of a copper (II) complex incorporated in silica-modified carbon-paste electrode / C. A. Borgo, R. T. Ferrari, L. M. S. Colpini [et al.] // *Analytica Chimica Acta*. – 1999. – V. 385, No 1. – P. 103–109.
178. Shaikh A. A. Electrochemical studies of the pH dependence of Cu (II) reduction in aqueous Britton-Robinson buffer solution / A. A. Shaikh, J. Firdaws, S. S. Badrunnessa [et al.] // *International Journal of Electrochemical Science*. – 2011. – V. 6. – P. 2333–2343.
179. Ge X. Nanoporous gold leaf for amperometric determination of nitrite / X. Ge, L. Wang, Z. Liu [et al.] // *Electroanalyses*. – 2011. – V. 23. – P. 381–386.
180. Sljukic B. Copper oxide – graphite composite electrodes: application to nitrite sensing / B. Sljukic, C. E. Banks, A. Crossley [et al.] // *Electroanalyses*. – 2011. – V. 19. – P. 79–84.
181. Amperometric sensor for nitrite based on copper tetrasulphonated phthalocyanine immobilized with poly-L-lysine film / A. L. Sousa, W. J. R. Santos, R. C. S. Luz [et al.] // *Talanta*. – 2008. – V. 75, No 2. – P. 333–338.
182. Hao Y. Nitrite sensors based on gold particles and polyaniline modified electrodes / Y. Hao, Y. Liu, B. Hao; In: Z. Cao, X. Cao, L. Sun [et al.] (eds) // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 239–242. – P. 2466–2469.
183. Geng R. A sandwich structured SiO<sub>2</sub>/cytochrome c/SiO<sub>2</sub> on a boron-doped diamond film electrode as an electrochemical nitrite biosensor / R. Geng, G. Zhao, M. Liu [et al.] // *Biomaterials*. – 2008. – V. 29, No 18. – P. 2794–2801.
184. Wang Z. Synthesis of crystalline silver nanoplates and their application for detection of nitrite in foods / Z. Wang, F. Liao, T. Guo [et al.] // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. – 2012. – V. 664. – P. 135–138.

185. Currie L. A. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995) / L. A. Currie // *Pure and Applied Chemistry*. – 1995. – V. 67. – P. 1699–1723.

186. Elleb M. Spectrophotometric study of copper(II) chloride complexes in propylene carbonate and in dimethyl sulfoxide / M. Elleb, J. Meullemeestre, M. J. Schwing-Weill [et al.] // *Inorganic Chemistry*. – 1982. – V. 21. – P. 1477–1483.

187. Halogeno complexes of copper (II) in anhydrous propan-2-ol / S. Dali, F. Benghanem, M. A. Khan [et al.] // *Polyhedron*. – 1991. – V. 10, No 22. – P. 2529–2533.

188. Rao A. P. Synergistic effects in ion exchange in mixed solvents-chloride media / A. P. Rao, S. P. Dubey // *Analytical Chemistry*. – 1972. – V. 44, No 4. – P. 686–691.

189.  $[\text{CuCl}_{(n)}]^{(2-n)}$  ion-pair species in 1-ethyl-3-methylimidazolium chloride ionic liquid-water mixtures: ultraviolet-visible, X-ray absorption fine structure, and density functional theory characterization / L. Guosheng, D. M. Camaioni, J. E. Amonette [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – V. 114, No 39. – P. 12614–12622.

190. Spectrophotometric study of cobalt (II) chloride complexes in ethanol and propan-2-ol / S. Lechat, M. A. Khan, G. Bouet [et al.] // *Inorganica Chimica Acta*. – 1993. – V. 211, No 1. – P. 33–36.

191. Spectrophotometric study of cobalt (II) chlorocomplexes in methanol in the visible domain / S. Boulefred, A. Chiboub-Fellah, F. Z. Chiboub-Fellah [et al.] // *Advanced Materials Research*. – 2011. – V. 324. – P. 170–173.

192. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for Eosin Y as a model anionic dye / W. L. Du, Z. R. Xu, X. Y. Han [et al.] // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – P. 152–156.

193. Дульнева Т. Ю. Очистка воды от красителей керамическими мембранами, модифицированными гидроксосоединениями  $\text{Fe}^{3+}$  / Т. Ю. Дульнева, Д. Д. Кучерук, В. В. Гончарук // *Химия и технология воды*. – 2015. – Т. 37, № 2. – С. 158–166.

194. Azizian S. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis / S. Azizian // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2004. – V. 276. – P. 47–52.

195. Marczewski A. W. Analysis of kinetic Langmuir model. Part I: integrated kinetic Langmuir equation (IKL): a new complete analytical solution of the Langmuir rate equation / A. W. Marczewski // *Langmuir*. – 2010. – V. 26, No 19. – P. 15229–15196.

196. Antimony (V) oxide grafted onto a silica gel surface: acidic properties and thermal stability / E. V. Benvenuto, Y. Gushikem, C. U. Davanzo [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1992. – V. 88. – P. 3193–3196.

197. Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions / K. R. Hall, L. C. Eagleton, A. Acrivos [et al.] // *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*. – 2001. – V. 5. – P. 212–223.

198. Kannan N. Kinetics and mechanism of removal of methylene blue by adsorption on various carbons – a comparative study / N. Kannan, M. M. Sundaram // *Dyes and Pigments*. – 2001. – V. 51. – P. 25–40.

199. Denofre S. Stability and surface acidity of niobium (V) oxide grafted on a silica gel surface / S. Denofre, Y. Gushikem, S. C. Castro [et al.] // *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. – 1993. – V. 89. – P. 1057–1061.

200. Dash D. New data on activity coefficients of potassium, nitrate, and chloride ions in aqueous solutions of  $\text{KNO}_3$  and  $\text{KCl}$  by ion selective electrodes / D. Dash, S. Kumar, C. Mallika [et al.] // *ISRN Chemical Engineering*. – 2012. – Article ID 730154, 5 p.

201. Kolthoff I. M. Acid-base indicator properties of sulfonephthaleins and benzeins in acetonitrile / I. M. Kolthoff, S. Bhowmik, M. K. Chantooni jr. // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1966. – V. 56, No 5. – P. 1370–1376.

202. Kant R. Adsorption of dye Eosin from an aqueous solution on two different samples of activated carbon by static batch method / R. Kant // *Journal of Water Resource and Protection*. – 2012. – V. 4. – P. 93–98.



203. Vijayaraghavan K. Competition of Reactive red 4, Reactive orange 16 and Basic blue 3 during biosorption of Reactive blue 4 by polysulfoneimmobilized *Corynebacterium glutamicum* / K. Vijayaraghavan, Y.-S. Yun // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – P. 478–486.

204. Mittal A. Adsorption of hazardous dye Eosin Yellow from aqueous solution onto waste material De-oiled Soya: isotherm, kinetics and bulk removal / A. Mittal, D. Jhare, J. Mittal // *Journal of Molecular Liquids*. – 2013. – V. 179. – P. 133–140.

205. Purkait M. K. Adsorption of Eosin dye on activated carbon and its surfactant based desorption / M. K. Purkait, S. DasGupta, S. De // *Journal of Environmental Management*. – 2005. – V. 76. – P. 135–142.

## СПИСОК АВТОРСЬКИХ ПУБЛІКАЦІЙ

A1. 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.

A2. Hybrid silica-organic material with immobilized amino groups: surface probing and use for electrochemical determination of nitrite ions / О. Tkachenko, 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.

A3. Вплив природи темплату на структурні, морфологічні та сорбційні властивості органо-мінеральних матеріалів з іммобілізованими аміногрупами / О. С. Ткаченко, І. В. Христенко, А. А. Міхралієва, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін // Вісник Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна. – 2013. – № 1085, Вип. 22 (45) – С. 167–178.

A4. Probing silica-organic hybrid materials using small probes: simulation of adsorption equilibria influenced by cooperativity effects / A. Panteleimonov, О. Tkachenko, A. Baraban, E. V. Benvenuti, Y. Gushikem, Y. Kholin // Adsorption Science&Technology. – 2014. – V. 32, No 4. – P. 305-320.

A5. Silica functionalized with 1-propyl-3-methylimidazolium chloride as an efficient adsorbent for the removal of Eosin Yellow and Reactive Blue 4 / О. Tkachenko, A. Panteleimonov, I. Padalko, A. Korobov, Y. Gushikem, Y. Kholin // Chemical Engineering Journal. – 2014. – V. 254. – P. 324–332.

A6. 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. S. Tkachenko, Y. Gushikem, Y. Kholin // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2015. – V. 26, No 6. – P. 1160–1170.

A7. 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.

A8. 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.

A9. 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.

A10. Гибридные органо кремнеземные 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 2012 р.: тези доп. – Гурзуф, 2012. – С. 23.

A11. 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.

A12. 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.

A13. Пантелеймонов А. В. Новые электрохимические сенсоры на основе органо-кремнеземных гибридных материалов / А. В. Пантелеймонов, О. С. Ткаченко, Ю. В. Холін // IX Всеукраїнська конференція з аналітичної хімії, 16-20 вересня 2013 р.: тези доп. – Донецьк, 2013. – С. 140.

A14. Ткаченко О. С. Електрохімічні сенсори на основі органо-кремнеземних матеріалів для визначення нітрит-іонів / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін // Київська конференція з аналітичної хімії: Сучасні тенденції, 9-12 червня 2014 р.: тези доп. – Київ, 2014. – С. 136.

A15. 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.

A16. Ткаченко О.С. Іонообмінні композити на основі кремнеземів із закріпленими органічними нітрогеновмісними групами / О. С. Ткаченко, А. В. Пантелеймонов, Ю. В. Холін // 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.

A17. Heterogeneous surface polarity and acidity of alkyl- and amine-functionalized silica-organic materials / I. V. Khristenko, R. Yu. Iliashenko, A. V. Panteleimonov, O. 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.

## ДОДАТОК А

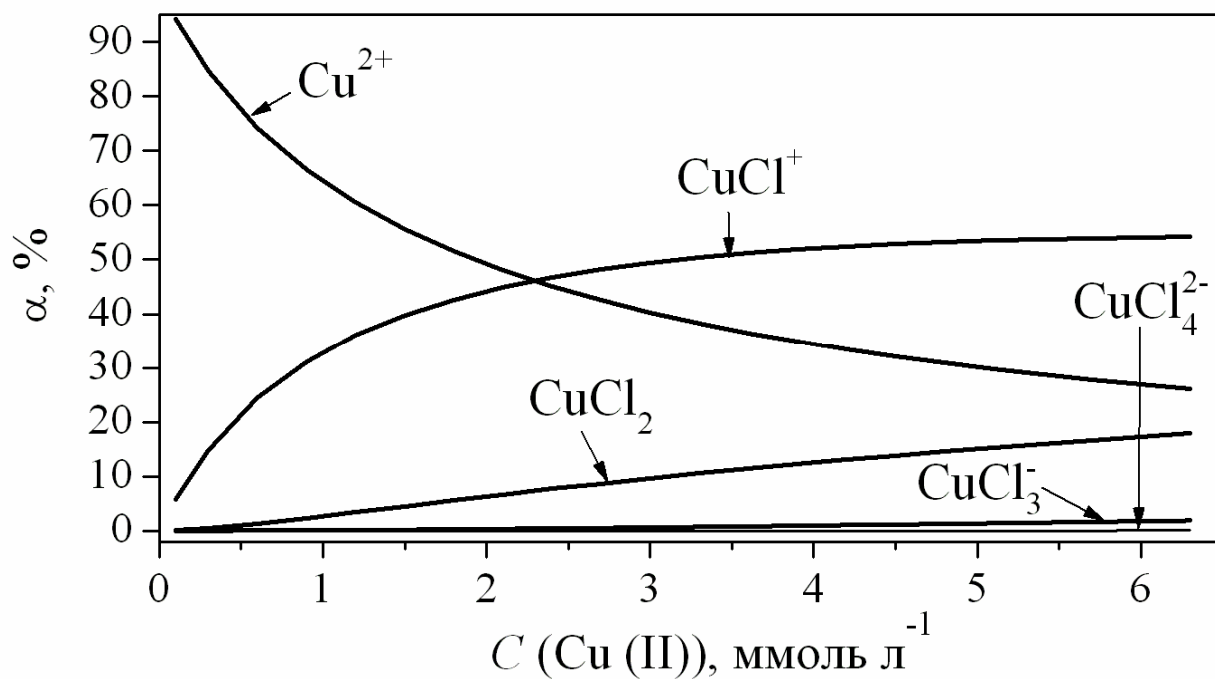
Ступені утворення хімічних форм у розчинах  $MCl_2$ 

Рис. А1. Ступені утворення хімічних форм Cu (II) в метанольних розчинах при 298 К

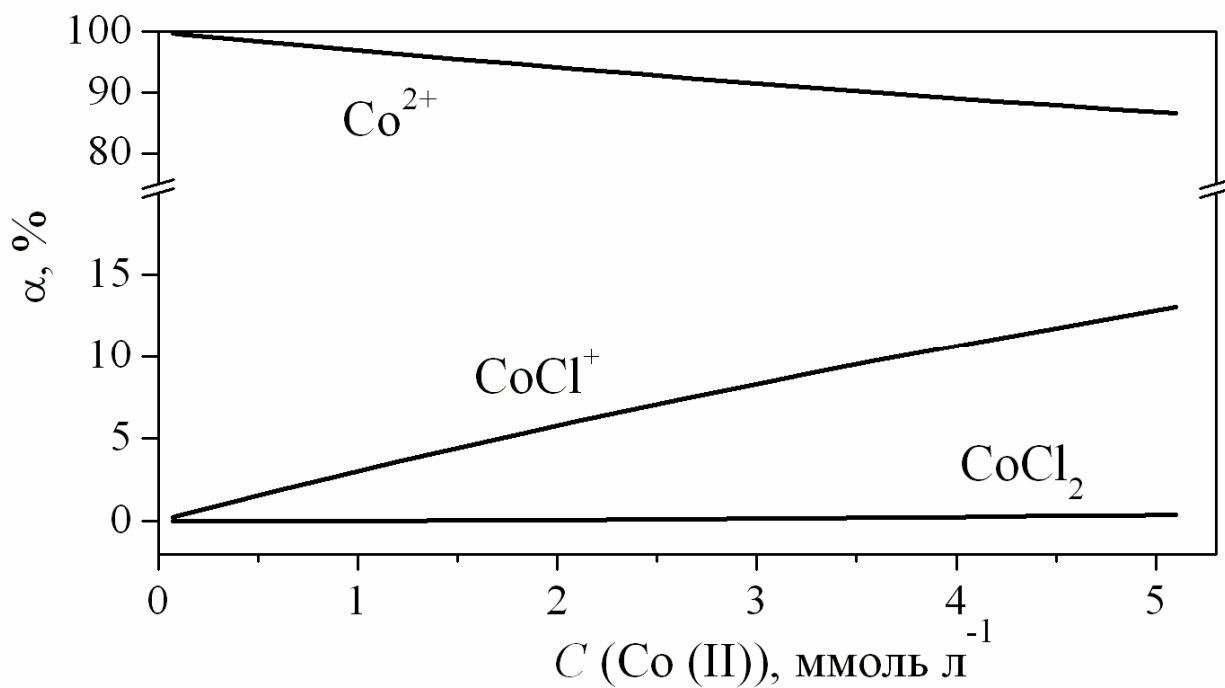
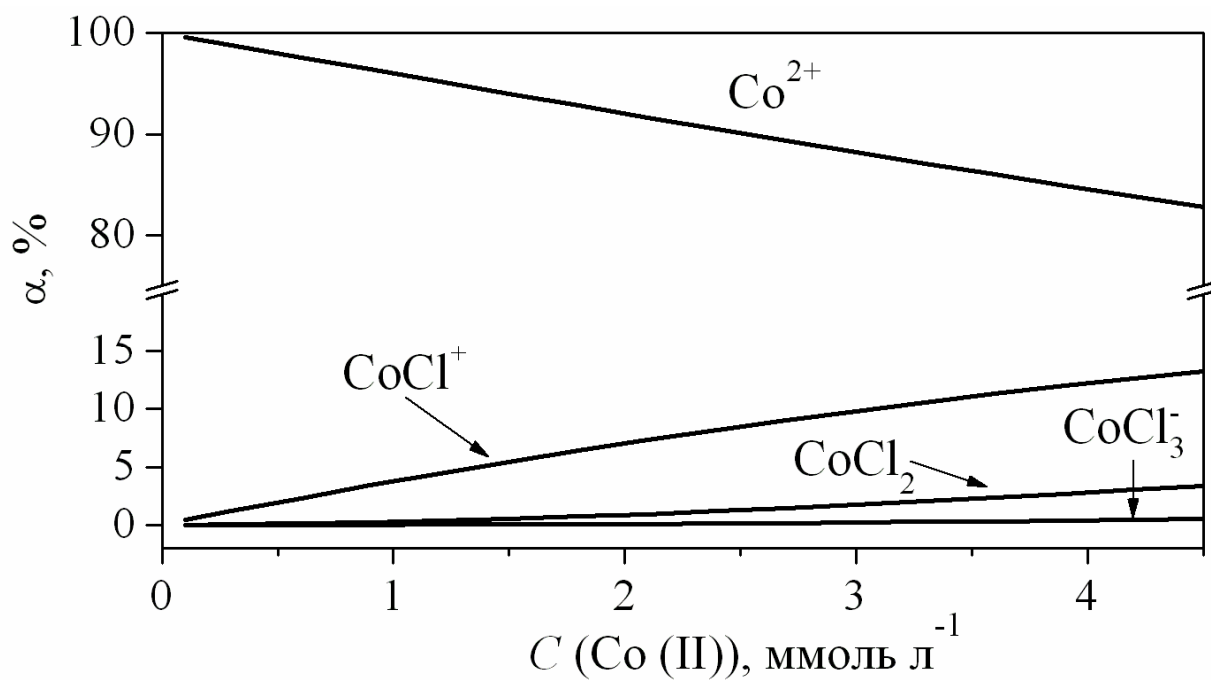
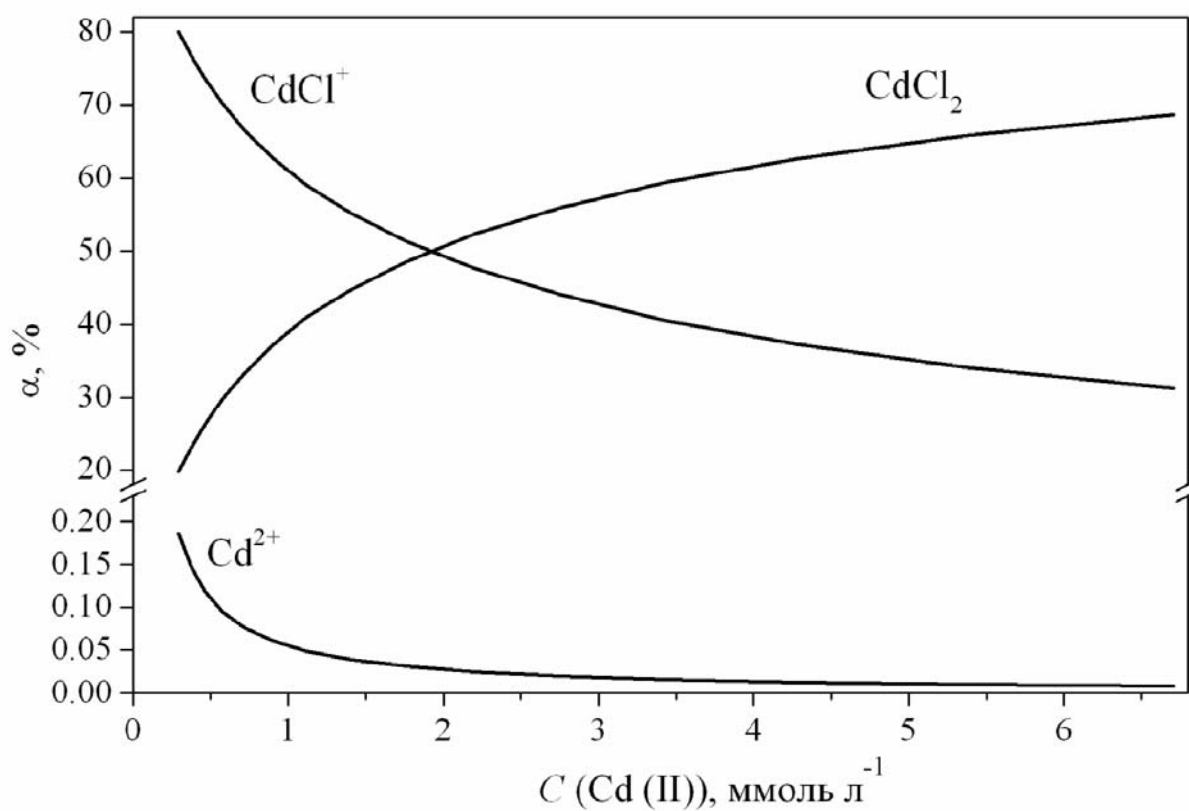


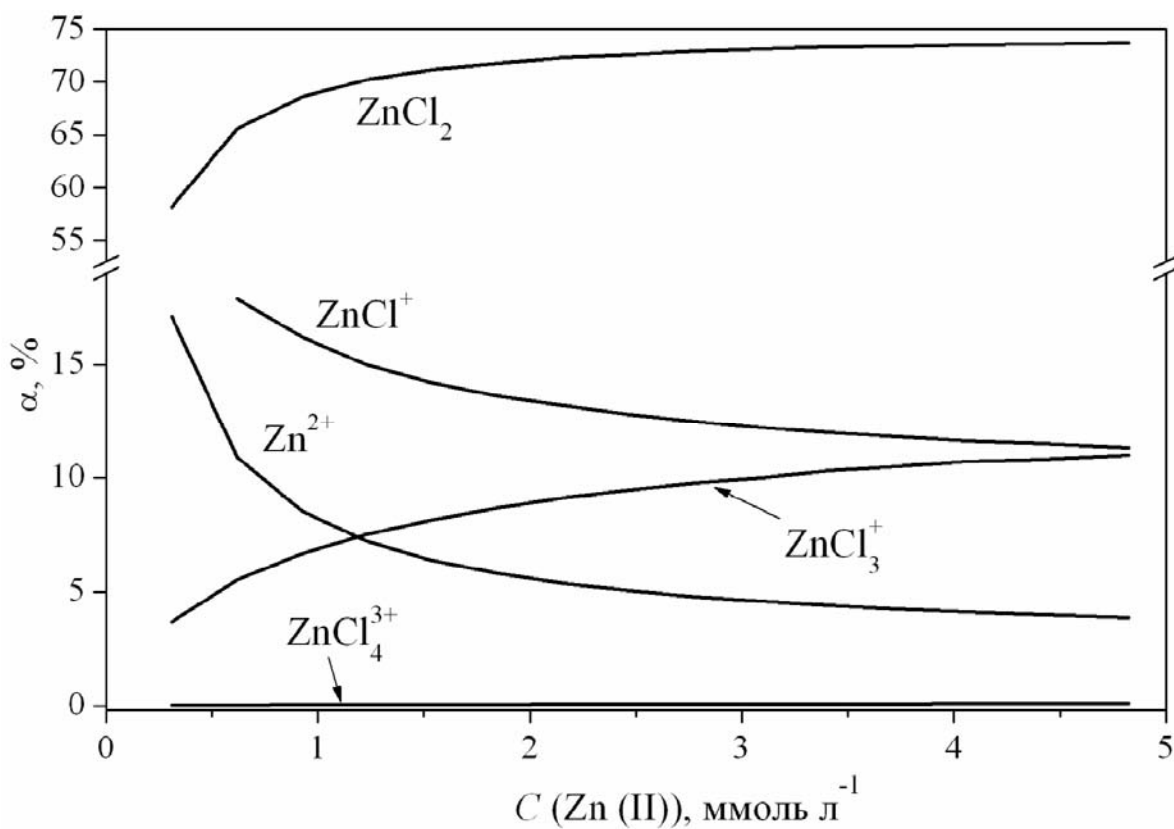
Рис. А2. Ступені утворення хімічних форм Co (II) в метанольних розчинах при 298 К



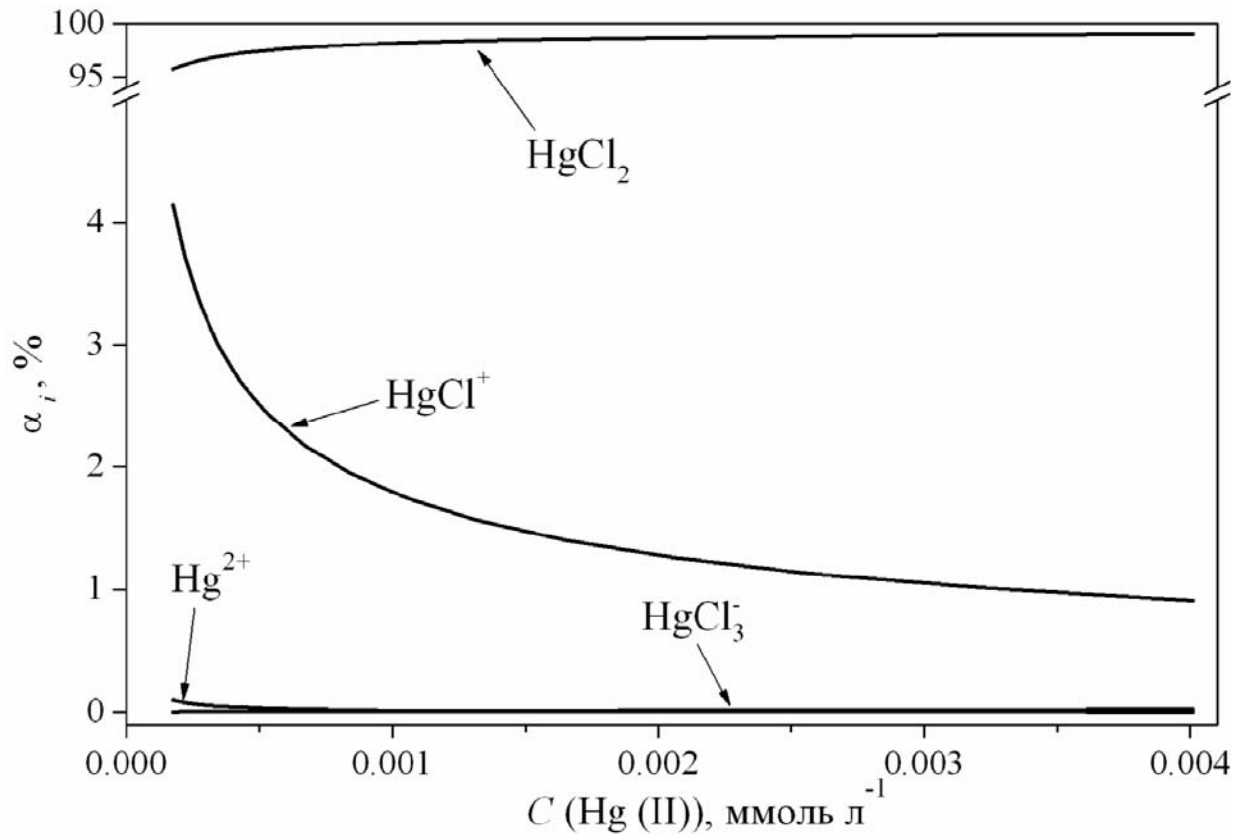
**Рис. А3.** Ступені утворення хімічних форм Co (II) в етанольних розчинах при 298 К



**Рис. А4.** Ступені утворення хімічних форм Cd (II) в метанольних розчинах при 298 К



**Рис. А5.** Ступені утворення хімічних форм Zn (II) в метанольних розчинах при 298 К



**Рис. А6.** Ступені утворення хімічних форм Hg (II) у водних розчинах при 298 К

## ДОДАТОК Б

Залежність рівноважного складу адсорбційної системи та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  від  $C$  ( $\text{M}(\text{II})$ )

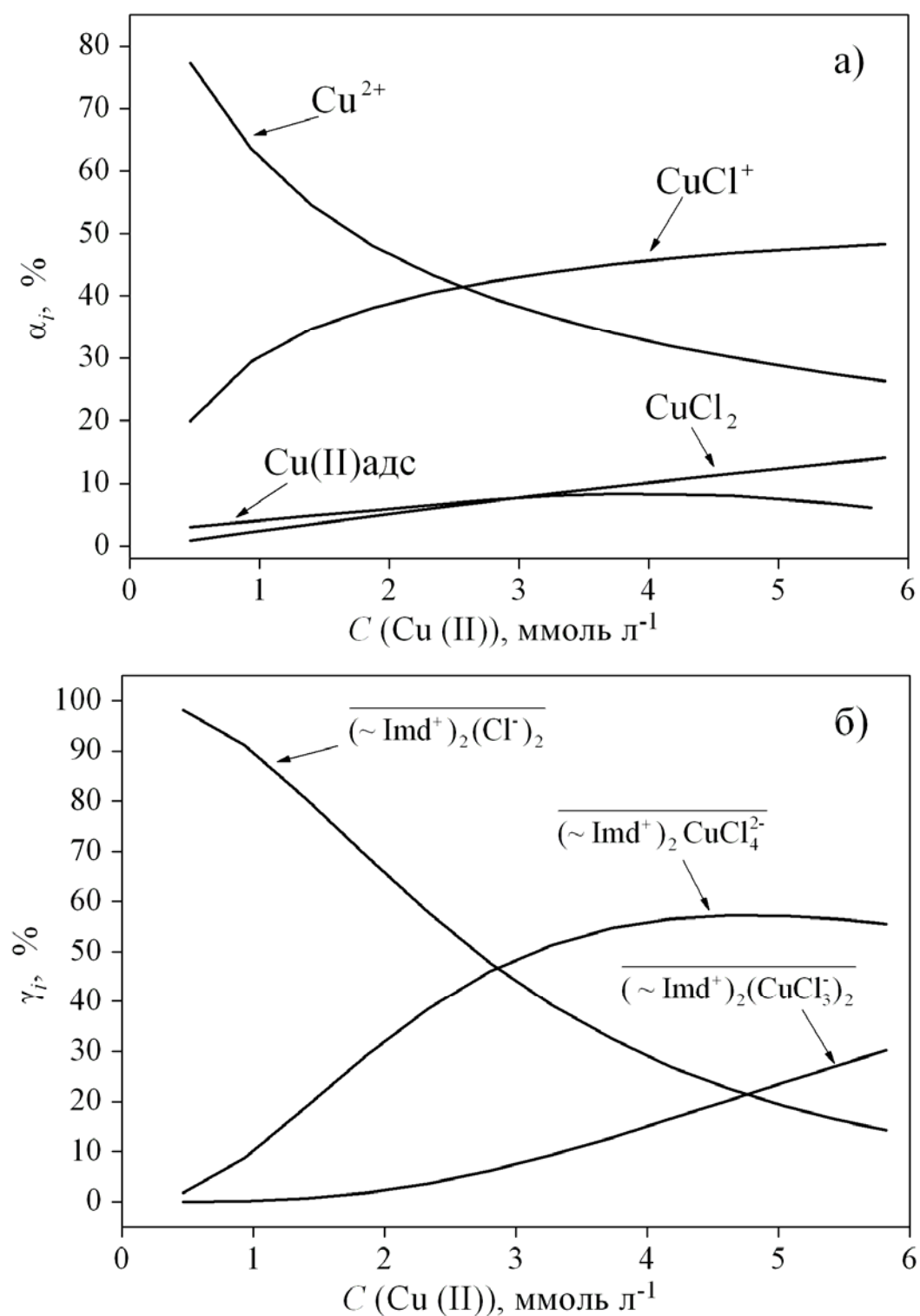
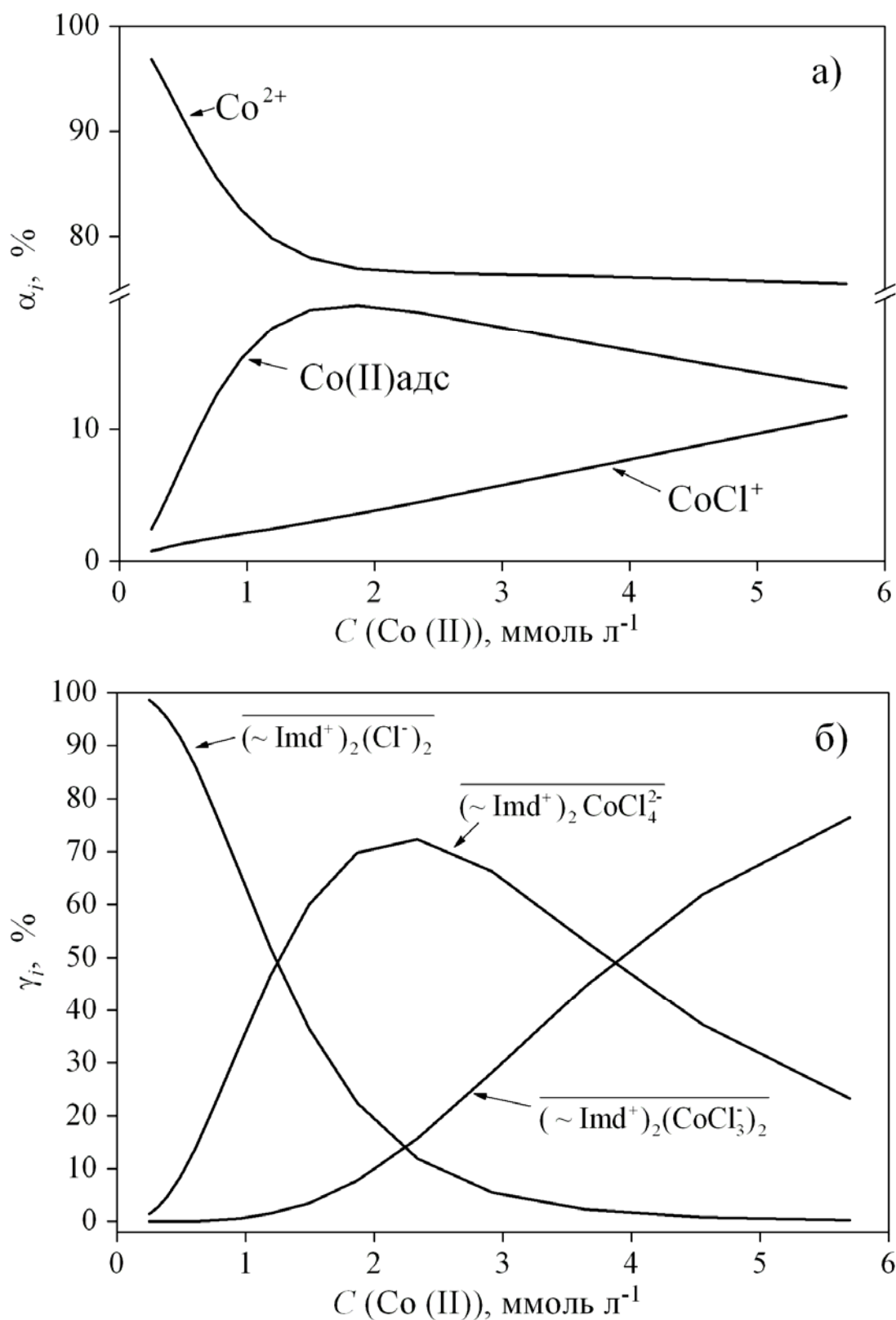
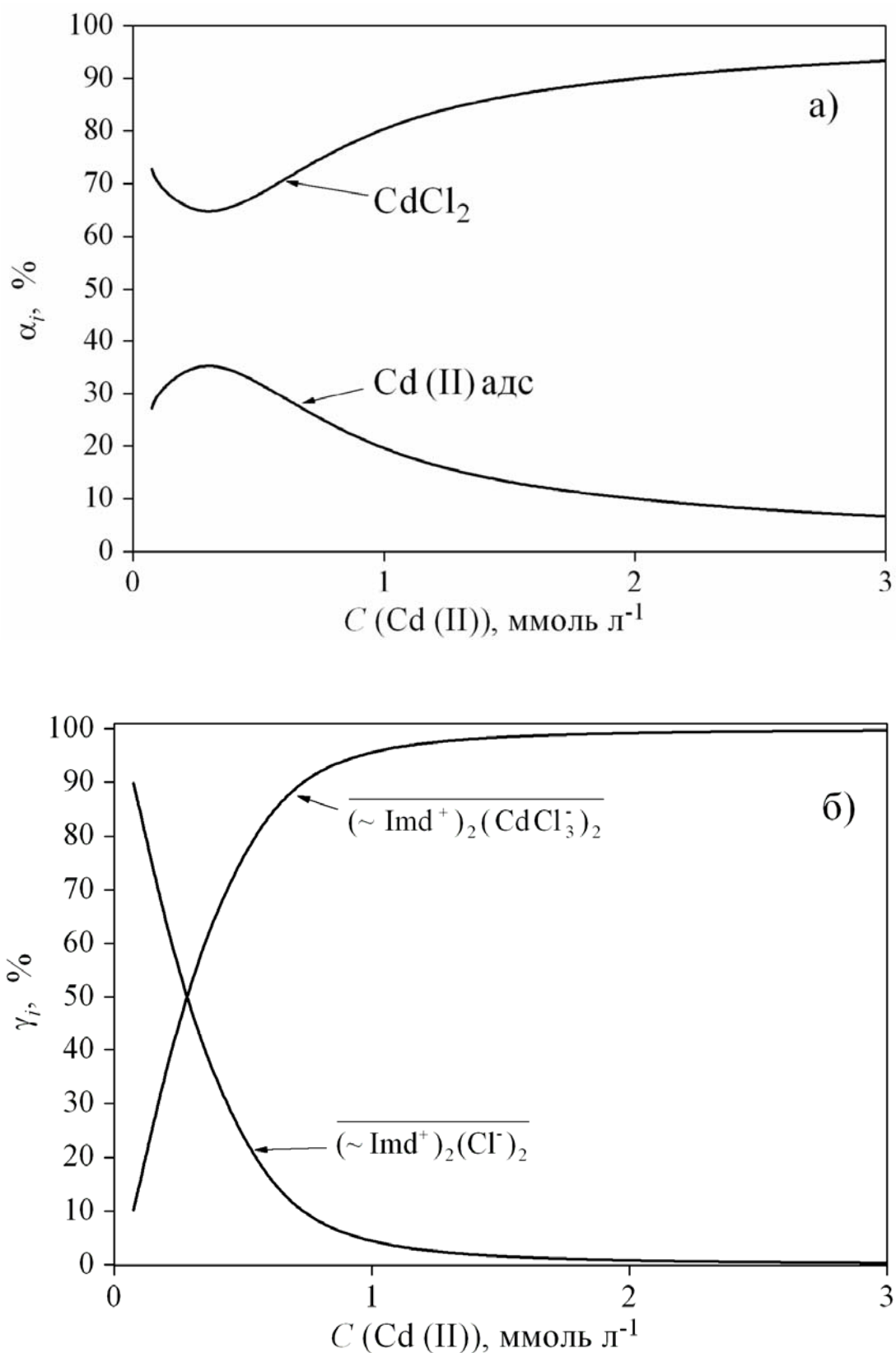


Рис. Б1. Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «метанольний розчин  $\text{CuCl}_2 - \text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  (б) від концентрацій  $\text{CuCl}_2$  в розчині

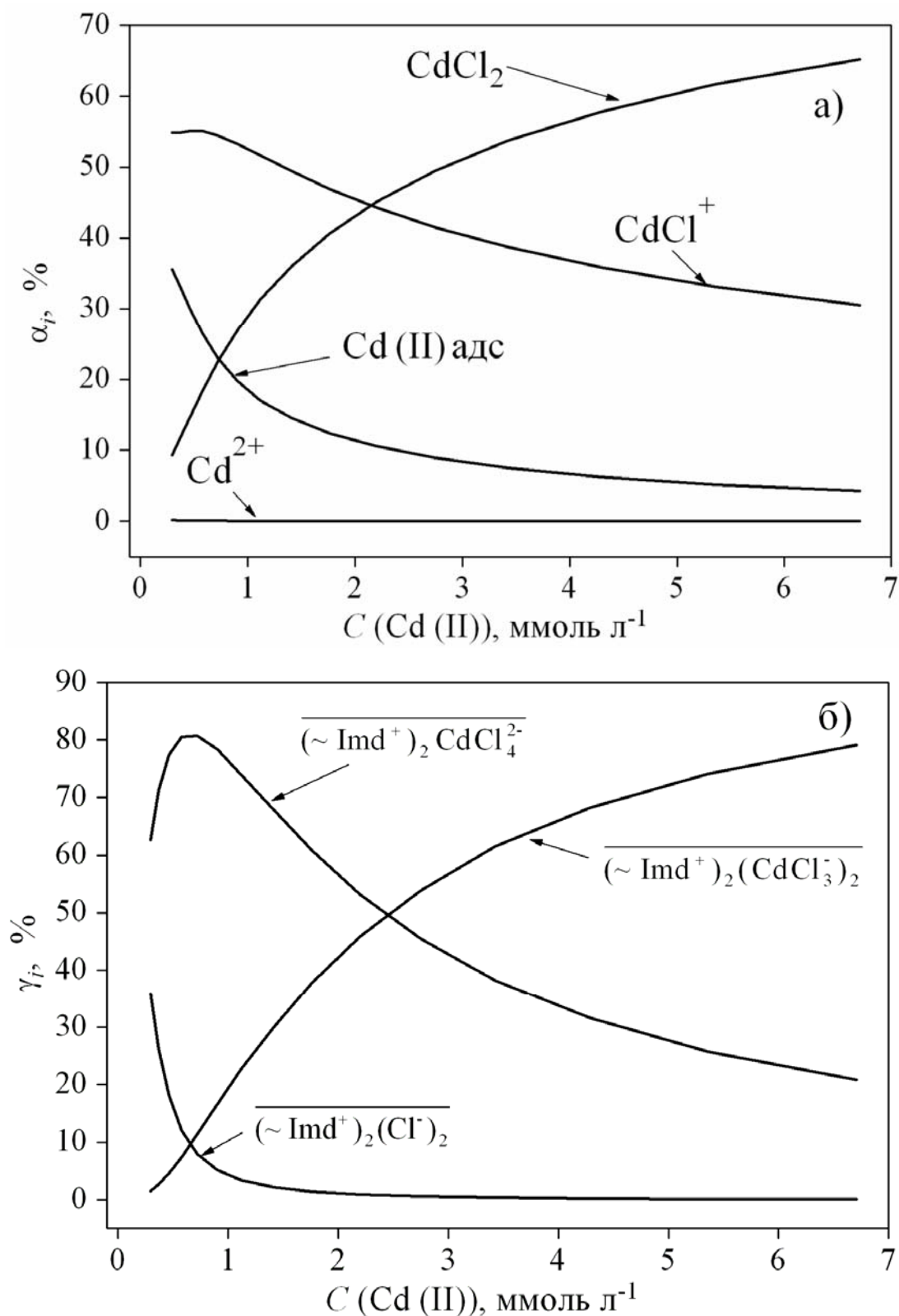




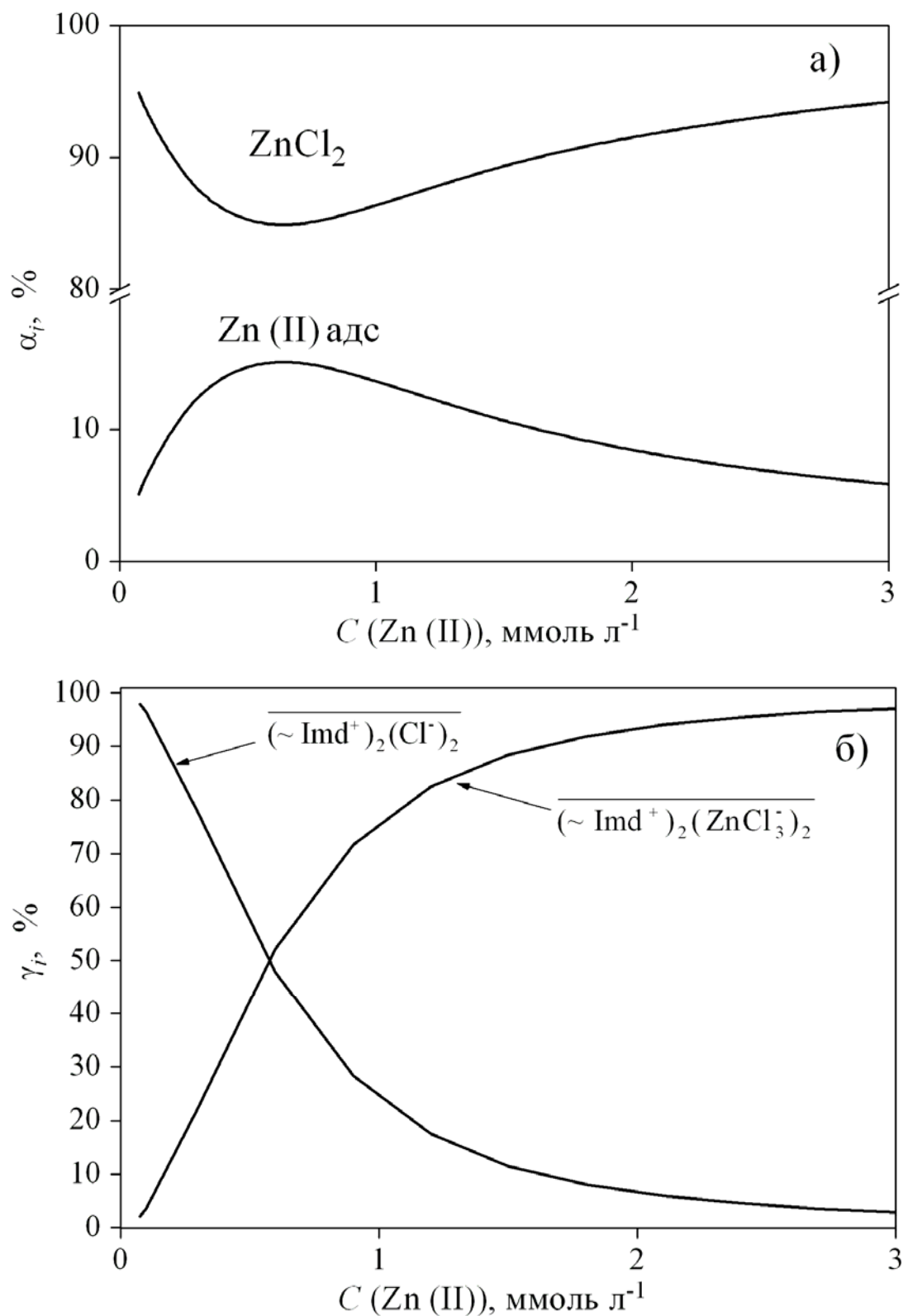
**Рис. Б2.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «метанольний розчин  $\text{CoCl}_2 - \overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  (б) від концентрацій  $\text{CoCl}_2$  в розчині



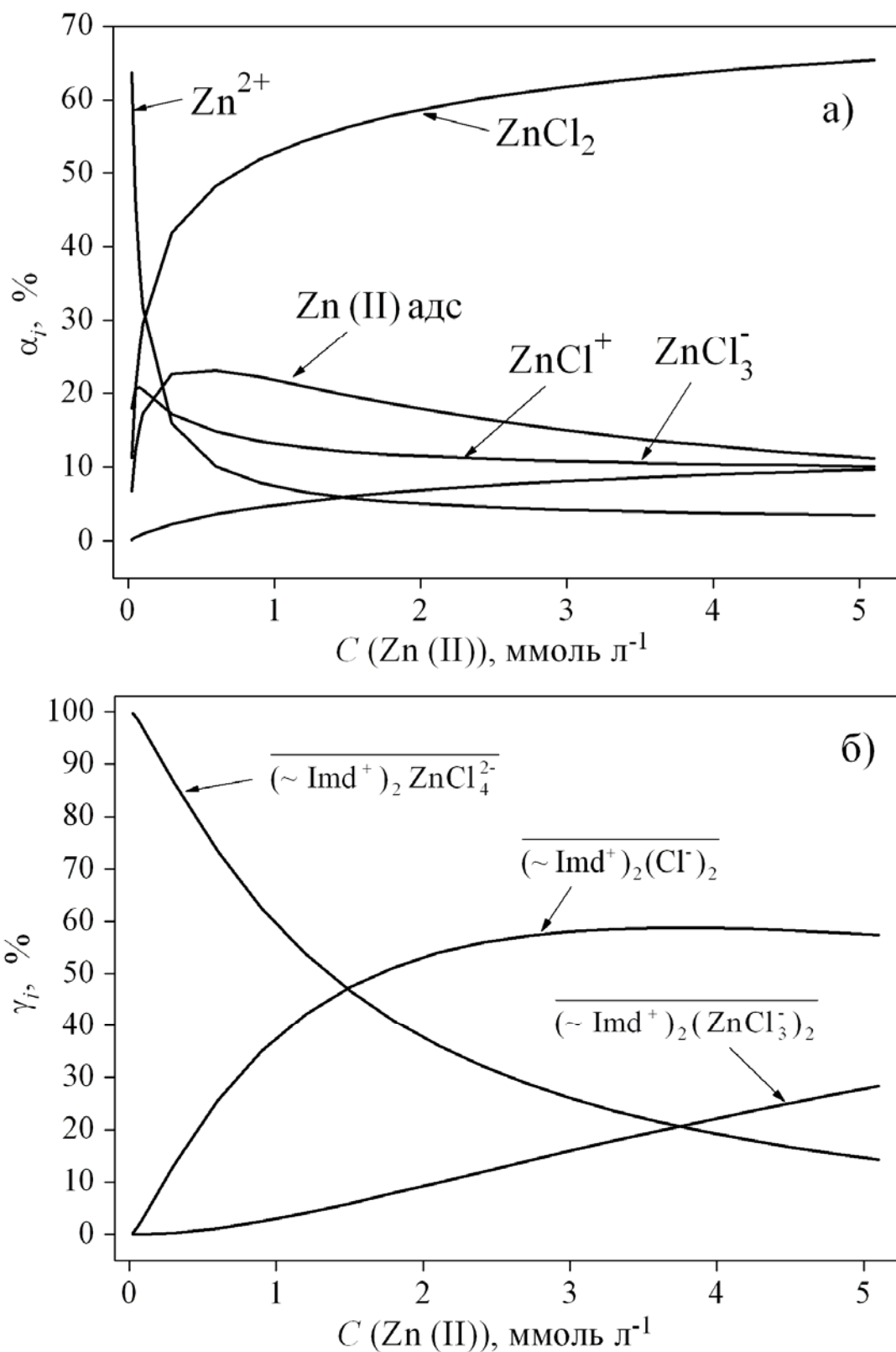
**Рис. Б3.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «етанольний розчин  $\text{CdCl}_2 - \text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  (б) від концентрацій  $\text{CdCl}_2$  в розчині



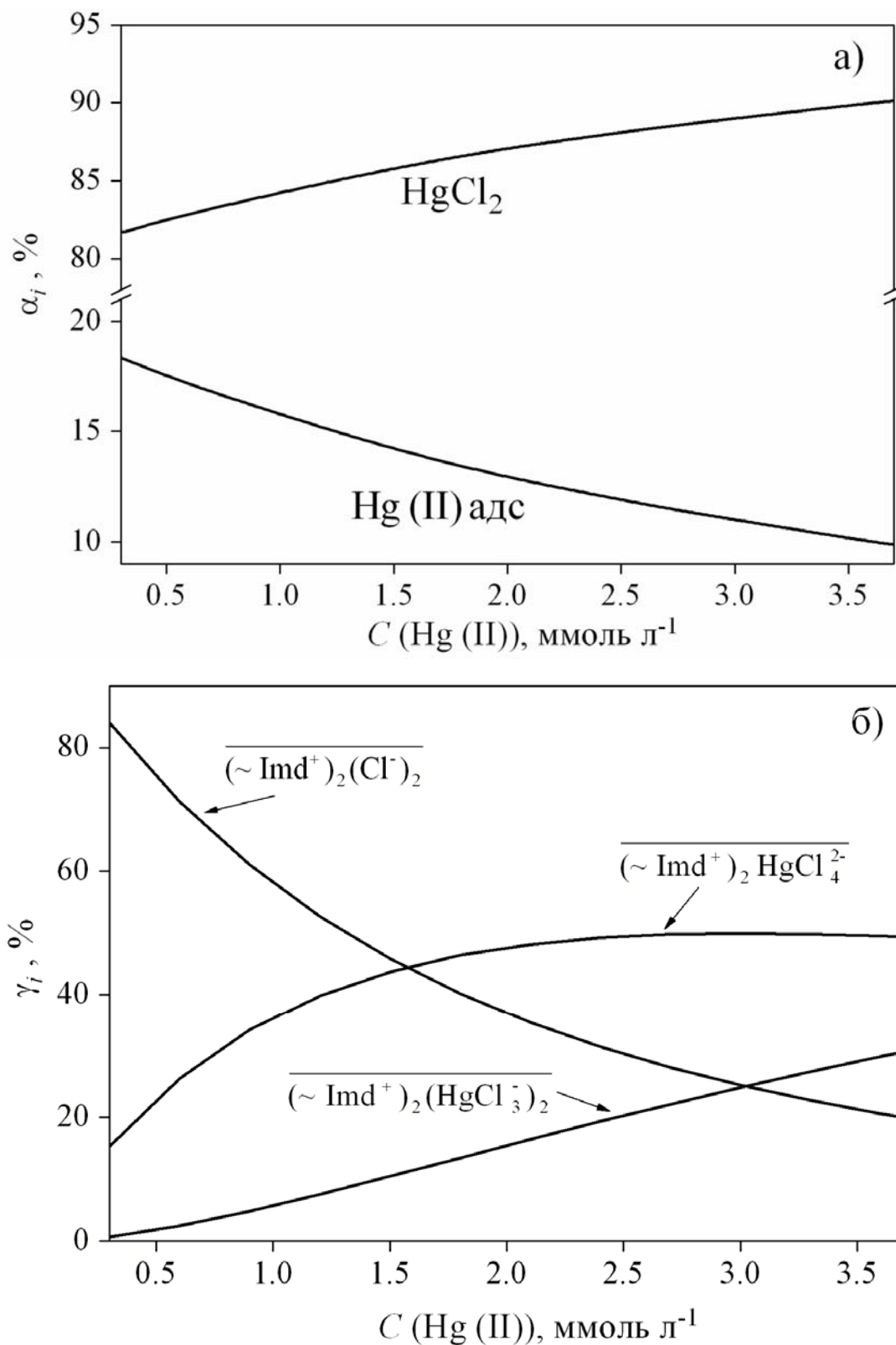
**Рис. Б4.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «метанольний розчин  $\text{CdCl}_2 - \text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  (б) від концентрацій  $\text{CdCl}_2$  в розчині



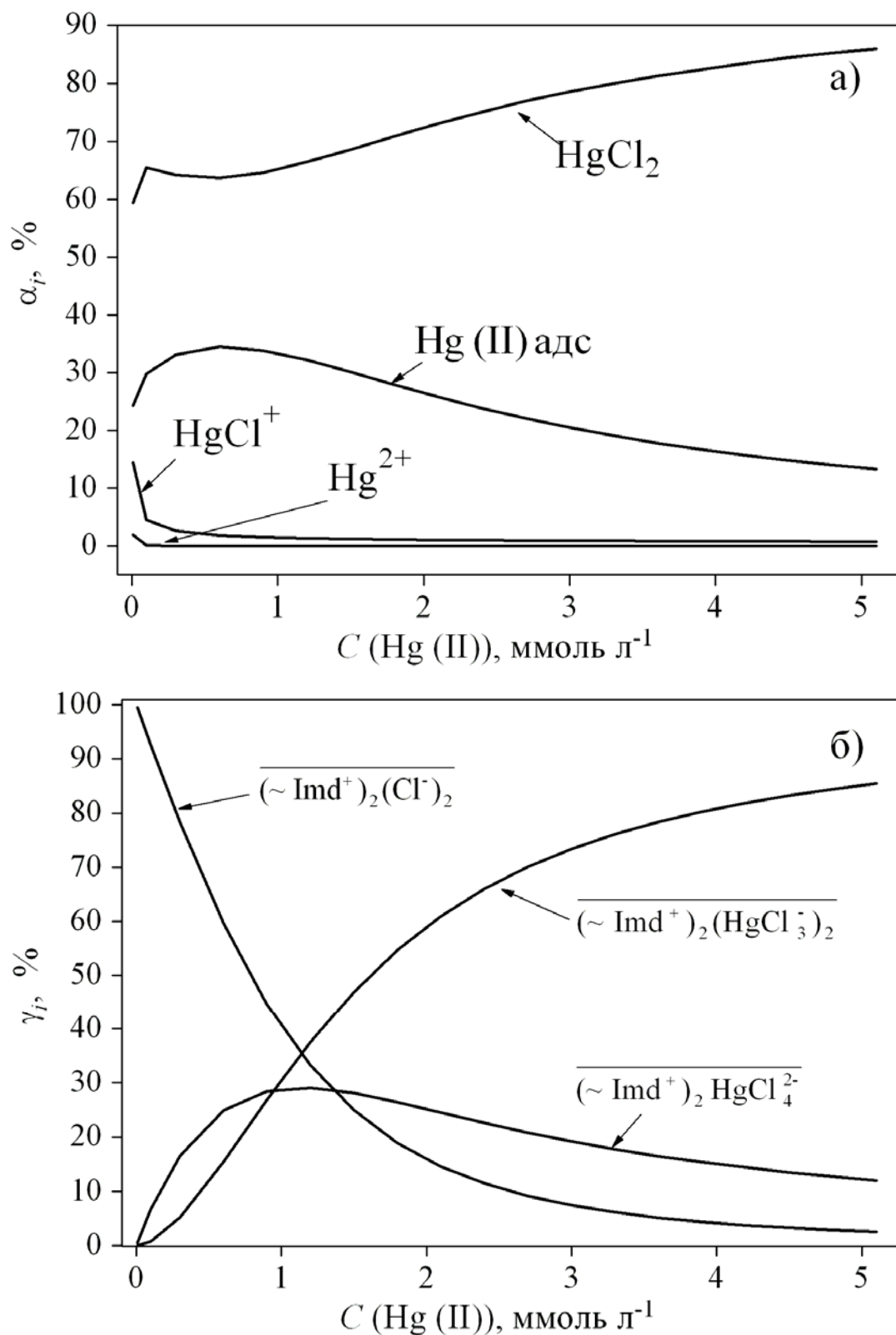
**Рис. Б5.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «етанольний розчин  $\text{ZnCl}_2 - \text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-$  (б) від концентрацій  $\text{ZnCl}_2$  в розчині



**Рис. Б6.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «метанольний розчин  $\text{ZnCl}_2 - \overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+ \text{Cl}^-}$  (б) від концентрацій  $\text{ZnCl}_2$  в розчині



**Рис. Б7.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «етанольний розчин  $\text{HgCl}_2$  –  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  (б) від концентрацій  $\text{HgCl}_2$  в розчині

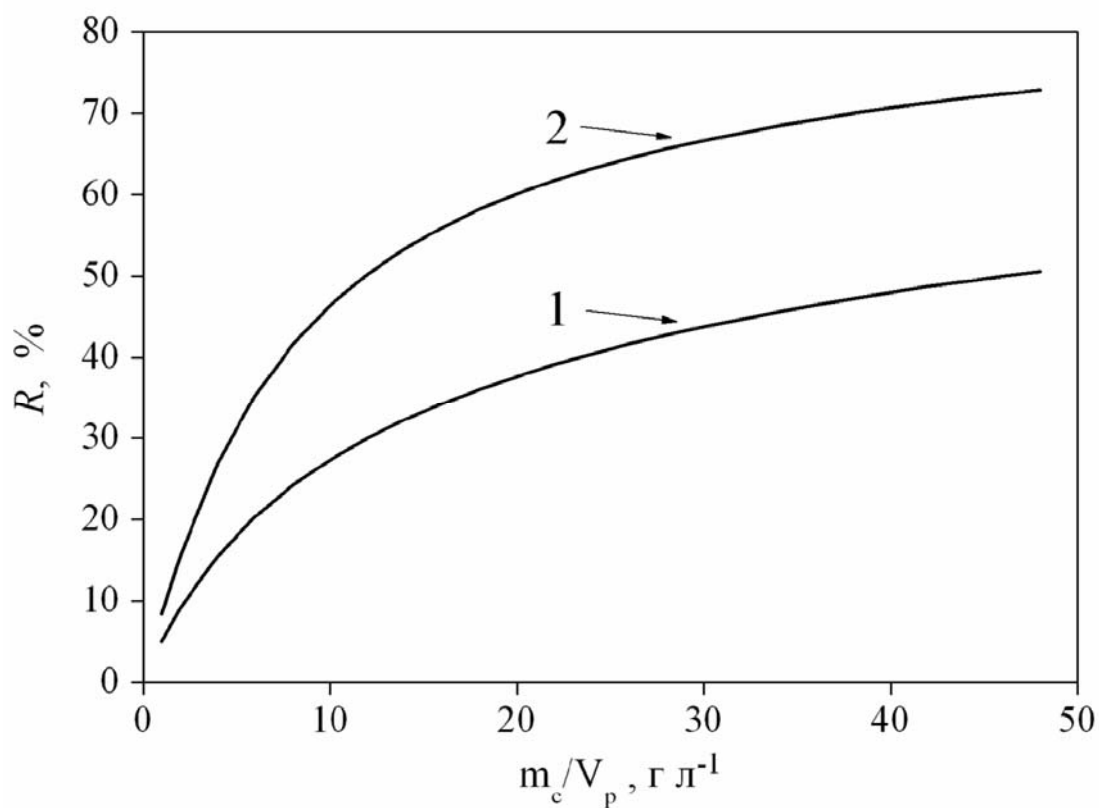


**Рис. Б8.** Залежність рівноважного складу адсорбційної системи «водний розчин  $\text{HgCl}_2 - \overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$ » (а) та ступенів утворення різних хімічних форм на поверхні  $\overline{\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^-}$  (б) від концентрацій  $\text{HgCl}_2$  в розчині

## ДОДАТОК В

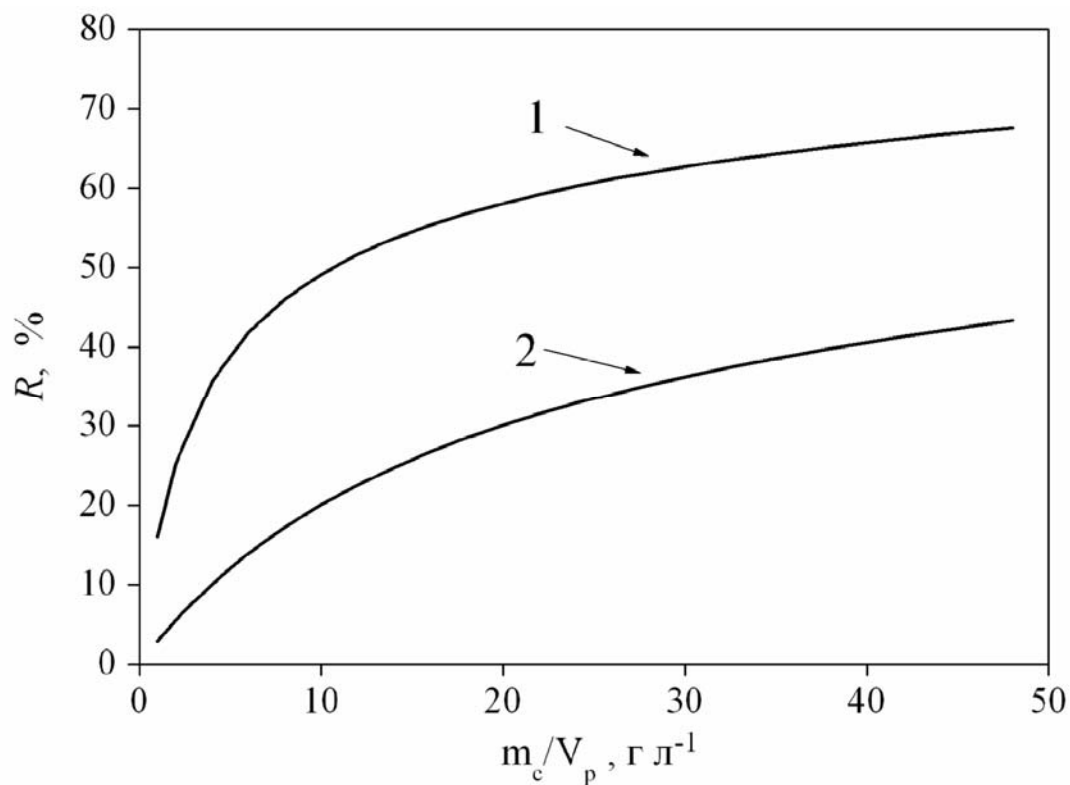
Розраховані ступені вилучення  $MCl_2$  ( $R$ , %) із розчинів. Умови:  $T = 298$  К,

$$C(MCl_2) = 1 \text{ ммоль л}^{-1}$$

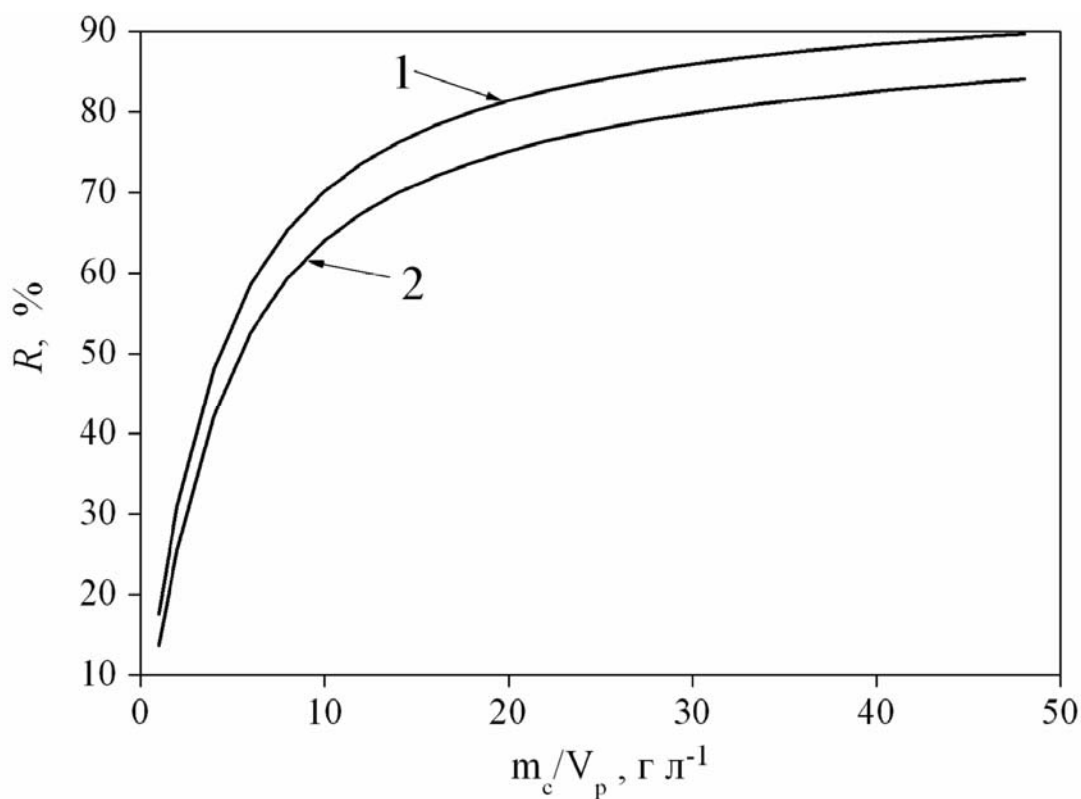


**Рис. В1.** Залежність ступеня вилучення матеріалом  $\overline{SiO_2 \sim Imd^+Cl^-}$   $CuCl_2$  із метанольного (1) та етанольного (2) розчинів від відношення  $m_c/V_p$

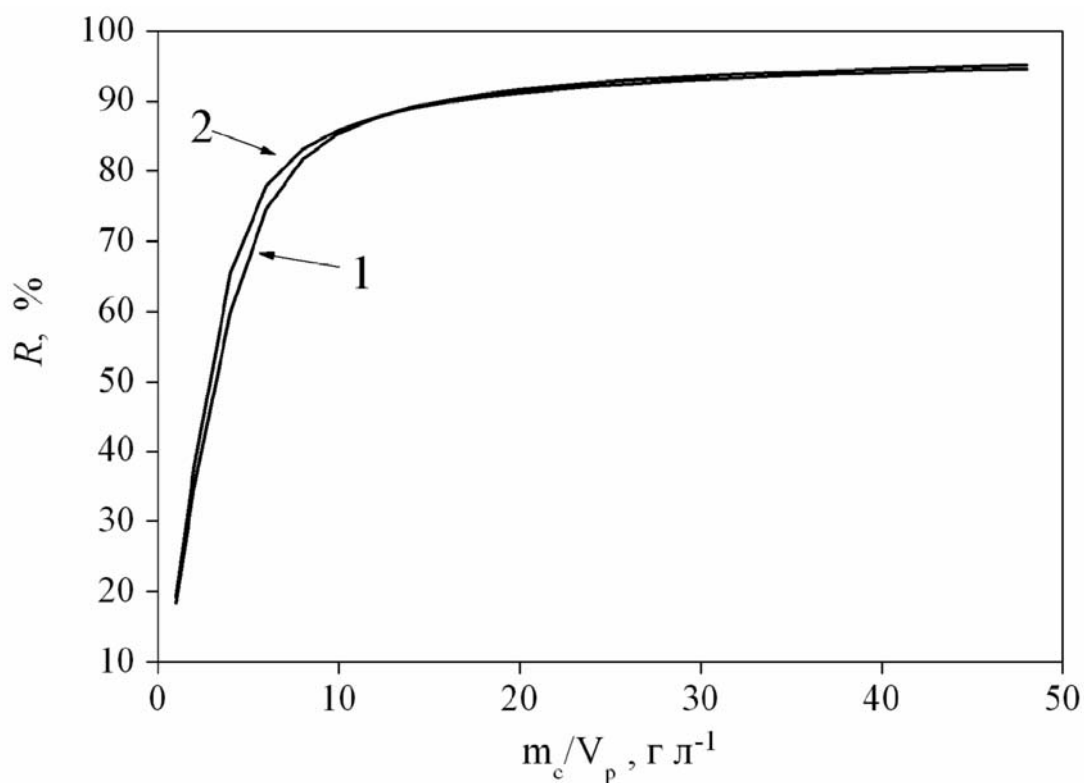




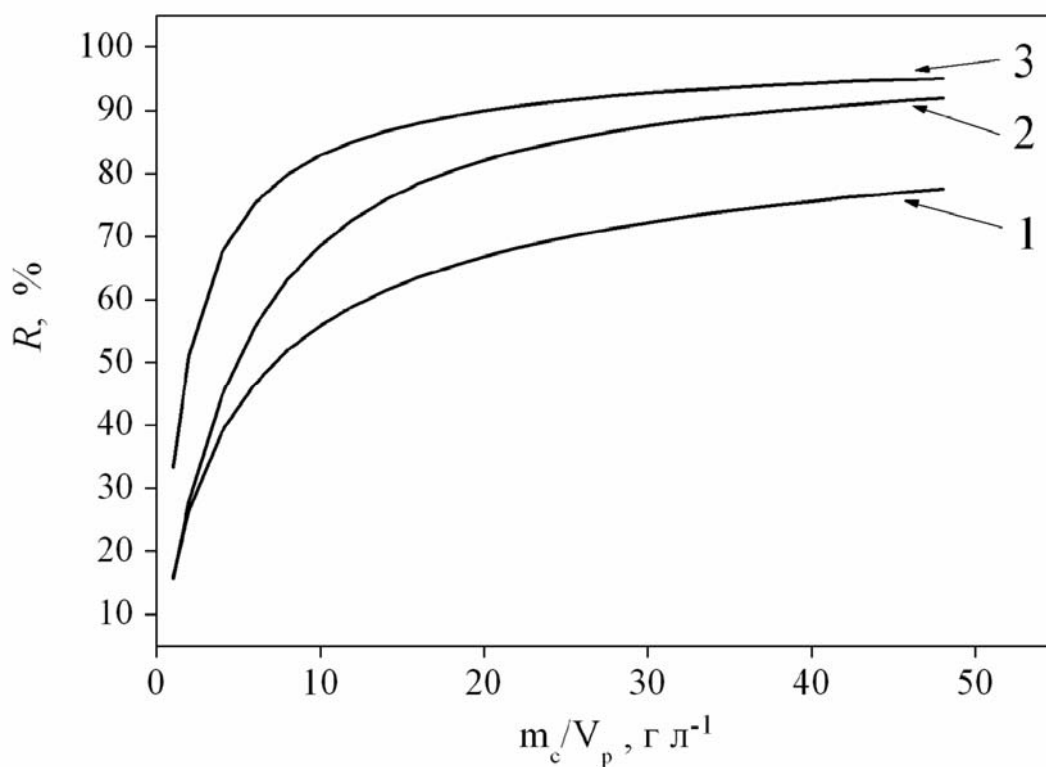
**Рис. В2.** Залежність ступеня вилучення матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \text{CoCl}_2$  із метанольного (1) та етанольного (2) розчинів від відношення  $m_c/V_p$



**Рис. В3.** Залежність ступеня вилучення матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \text{ZnCl}_2$  із метанольного (1) та етанольного (2) розчинів від відношення  $m_c/V_p$



**Рис. В4.** Залежність ступеня вилучення матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \text{ CdCl}_2$  із метанольного (1) та етанольного (2) розчинів від відношення  $m_c/V_p$



**Рис. В5.** Залежність ступеня вилучення матеріалом  $\text{SiO}_2 \sim \text{Imd}^+\text{Cl}^- \text{ HgCl}_2$  із метанольного (1), етанольного (2) та водного (3) розчинів від відношення  $m_c/V_p$