

4. Li C. B. Biosorption of chitin and chitosan / Li C. B., Hein S., Wang K. // Mater. Sci. Technol. – 2008. – V. 24. – N 9. – P. 1088–1097.  
 5. Ravi Kumar Majeti N.V. A review of chitin and chitosan applications / Ravi Kumar Majeti N.V. // React. Funct. Polym. – 2000. – V. 46. – P. 1–27.  
 6. Коростылев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ / Коростылев П.П. – М.: Наука, 1964. – 399 с.  
 7. Марченко З.М. Фотометрическое определение элементов / Марченко З.М. – М.: Мир, 1971. – 502 с.  
 8. Wan Ngah W.S. Removal of copper(II) ions from aqueous solution onto chitosan and cross-linked chitosan beads / Wan Ngah W.S., Endud C.S., Mayanar R. // React. Func. Pol. – 2002. – V. 50. – P. 181–190.

9. Varma A.J. Metal complexation by chitosan and its derivatives: a review / Varma A.J., Deshpande S.V., Kennedy J.F. // Carbohydr. Polym. – 2004. – V. 55. – P. 77–93.  
 10. Grini G. Recent development in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment / Grini G. // Prog. Polym. Sci. – 2005. – V. 30. – P. 38–70.  
 11. Guibal E. Metal-anion sorption by chitosan beads: equilibrium and kinetic studies / Guibal E., Milot C., Tobin J. // Ind. Eng. Chem. Res. – 1998. – V. 37, N 4. – P. 1454–1463.

Надійшла до редколегії 12.05.14

Т. Будняк, асп.

Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко НАН України, Київ,  
 Э. Яновская, канд. хим. наук, Н. Ищенко, канд. хим. наук  
 КНУ імені Тараса Шевченка, Київ,  
 В. Тертых, д-р хим. наук  
 Інститут хімії поверхності ім. А.А. Чуйко НАН України, Київ

### АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ХИТОЗАНОМ, СШИТЫМ ГЛУТАРОВЫМ АЛЬДЕГИДОМ

Изучена адсорбция микроколичеств катионов Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) и оксоанионов V(V), Mo(VI), Cr(VI) из водных растворов хитозановыми шариками, предварительно сшитыми глутаровым альдегидом. Оценена сорбционная емкость полученного адсорбента относительно исследуемых ионов при оптимальных pH среды.

Ключевые слова: хитозан, токсичные тяжелые металлы, адсорбция, водоподготовка.

T. Budnyak, PhD student

Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,  
 E. Yanovska, PhD, M. Ischenko, PhD  
 Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv,  
 V. Tertykh, Professor  
 Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine, Kyiv,

### ADSORPTION OF HEAVY METALS BY CHITOSAN CROSSLINKED WITH GLUTARALDEHYDE

Adsorbent based on chitosan beads has been prepared by crosslinking of biopolymer with glutaraldehyde. Crosslinking of chitosan was confirmed by IR spectroscopy. Adsorption of microquantities of Zn(II), Cu(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III) cations and V(V), Mo(VI), Cr(VI) oxoanions from aqueous solutions has been studied by obtained adsorbent taking into account the most suitable pH of the medium. The highest sorption capacities were observed with respect to molybdenum(VI) oxoanions (4.04 mmol/g at pH 2.5 and 1.01 mmol/g at pH 7), vanadium(V) oxoanions (3.58 mmol/g at pH 2.5 and 0.98 mmol/g at pH 7), and copper(II) cations (1.45 mmol/g at pH 8). Chromium(VI) oxoanions extracted by crosslinked chitosan with the adsorption capacity more than 0.63 mmol/g at pH 2.5 and 0.89 mmol/g from the neutral medium. One gram of synthesized composite adsorbs more than 0.23 mmol Cd(II) cations in the neutral medium and 0.33 mmol in the slightly alkaline medium (pH 8); Pb(II) and Fe(III) – about 0.04 mmol at pH 8 and 7, respectively. The synthesized composites were found to show the lowest adsorption capacity with respect to zinc(II) ions.

Keywords: chitosan, toxic heavy metals, adsorption, water treatment.

УДК 546.05+546.56

Д. Кисельов, студ. В. Овчинников, канд. хим. наук, В. Амірханов, д-р хим. наук, КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
 С. Ставицька, канд. хим. наук, М. Циба, наук. співроб.,  
 О. Піддубна, мол. наук. співроб., О. Пузій, д-р хим. наук  
 Інститут сорбції та проблем ендоекології НАН України, Київ

### МОДИФІКУВАННЯ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ КАРБАЦИЛАМІДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦІЇ ЙОНІВ Cu(II) ТА La(III)

Отримано три типи активованого вугілля, модифіковані (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом  $Cl_2C-C(O)N(H)P(O)Cl_2$ . За допомогою потенціометричного титрування та ІЧ-спектроскопії виявлено утворення нових поверхневих груп, що містять рухливі протони на всіх досліджуваних зразках. Пориста структура отриманих матеріалів досліджена методом адсорбції-десорбції азоту. Вивчені сорбційні властивості отриманих сорбентів по відношенню до іонів Cu(II) та La(III).

Ключові слова: активоване вугілля, купрум, лантан, адсорбція, карбациламідфосфат, іммобілізація.

**Вступ.** Карбациламідфосфати (КАФ) - структурні аналоги β-дикетонів, в яких одна з двох карбонільних груп заміщена на фосфорильну, а місткова метиленова група - на амідну з утворенням функціонального фрагменту складу  $-C(O)N(H)P(O)=$ . КАФ сполуки використовувалися у розробці нових екстрагентів для вилучення і розділення рідкоземельних металів і урану [1], а також у розробці люмінофорних матеріалів через можливість використання цих лігандів як ефективних "антен" для збудження люмінесценції іонів лантанідів [2]. У зв'язку з наявністю декількох донорних атомів, КАФ ліганди

можуть утворювати бі- і поліядерні комплекси, в тому числі гетерометалічні. Наявність у складі КАФ-сполук P=O групи обумовлює їх високу спорідненість до іонів лантанодів, актиноідів, і d-металів. Перелічені особливості КАФ-сполук роблять їх перспективними об'єктами для модифікування поверхні пористих матеріалів (як, наприклад, активоване вугілля) та для розробки нових селективних адсорбентів.

**Об'єкти і методи досліджень.** Для модифікування вугілля було обрано сполуку (трихлорацетил)фосфорамід дихлорид, синтезовану за наведеною схемою (рис. 1).

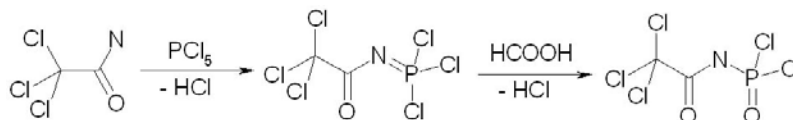


Рис. 1. Схема синтезу модифікатора (трихлорацетил)фосфорамід дихлориду

три типи активованого вугілля були використані для модифікування, а саме: вихідне вугілля Aquasorb 607C

(Chemviron) (AC), окиснене азотною кислотою (AC-Ox) і оброблене фосфорною кислотою при 800 °C (AC-P800)

Модифікування активованого вугілля (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом (рис. 2) проводили у киплячому розчині толуолу з додаванням 5-ти кратного, по відношенню до концентрації поверхневих гідроксильних

груп, надлишку ліганду. Суміш кип'ятили протягом 2 годин. Далі відділяли вугілля від розчину і промивали його спочатку дихлорметаном а потім водою.

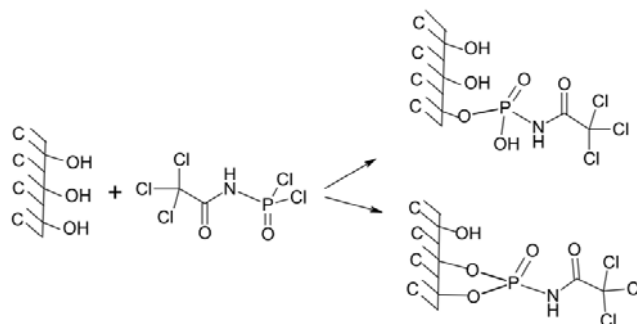


Рис. 2. Схема іммобілізації ліганду на поверхні активованого вугілля

ІЧ спектри у діапазоні 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  реєстрували при кімнатній температурі за допомогою спектрометра FTIR Spectrum BX-II, Perkin-Elmer (зразки у вигляді таблеток з KBr).

Пориста структура активованого вугілля була охарактеризована по ізотермам адсорбції-десорбції азоту, виміряних при 77 K з використанням газоадсорбційного аналізатора Autosorb-6 (Quantachrome, США). Розподіл пор за розмірами був розрахований з використанням методу QSDFT і щільно-циліндричної моделі пор. Поверхневі групи були визначені за допомогою потенціометричного титрування, проведеного при 25 °C в атмосфері аргону з використанням титропроцесору 672 в поєднанні з 655 Dosimat (Metrohm, Швейцарія) [3;4;5].

**Результати та їх обговорення.** Показано, що модифікування значно збільшило вміст кислих поверхневих груп на поверхні вуглецевого матеріалу. Результати потенціометричного титрування (рис. 3) показали появу нових поверхневих груп на модифікованих зразках активованого вугілля з  $\text{pK} = 1.5-2.3$ ; 3.6-4.6; 6.6-6.7; та 9.1-9.7. Поверхневі групи з  $\text{pK} = 1.5-2.3$  та 3.6-4.6 можна віднести до  $>\text{P}(\text{O})\text{OH}$  та  $-\text{NH}$  груп. Групи з  $\text{pK} = 6.6-6.7$ ; та 9.1-9.7 складно віднести, тому було зроблено припущення, що ліганд на поверхні частково піддається гідролізу.

Криві розподілення об'єму пор за їх розмірами до модифікації і після неї вказують на те, що модифікування не вносить істотних змін в його текстурні характеристики (рис. 4).

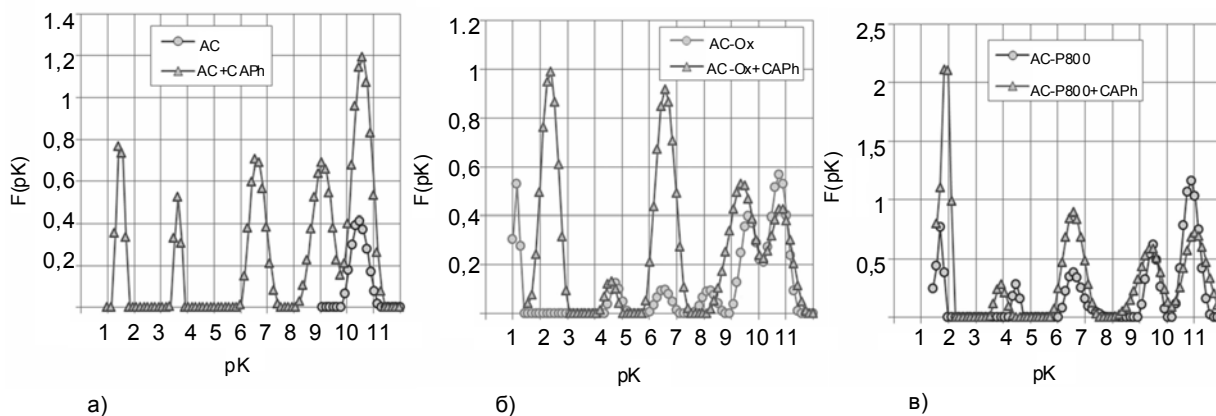


Рис. 3. Розподілення поверхневих груп за  $\text{pK}$ :

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідофосфатом

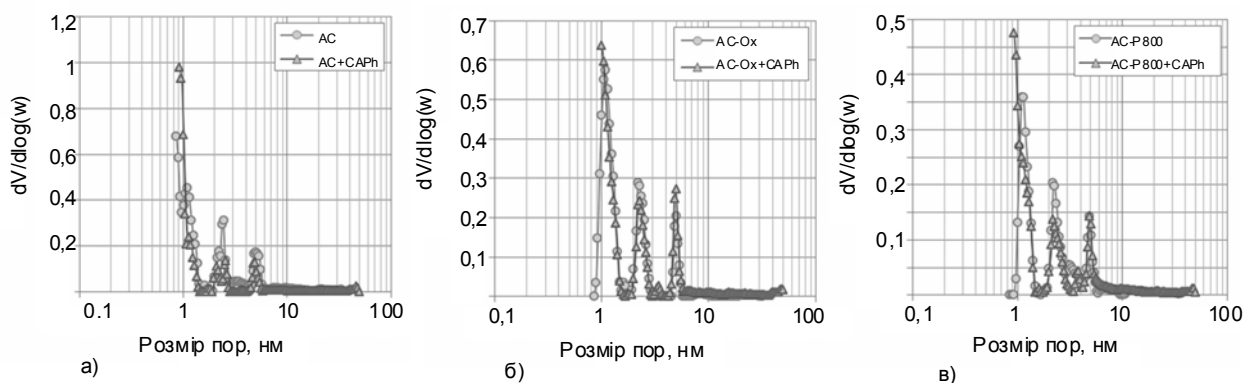


Рис. 4. Криві розподілення об'єму пор за розмірами:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідофосфатом

Зміни питомої поверхні при модифікуванні спостерігались в межах 10% (табл. 1). Найбільша частина пор знаходиться в діапазоні мікропор. Площа поверхні колюється в області 900 – 1200 м<sup>2</sup>/г.

Взагалі ІЧ-спектри таких об'єктів, як активоване вугілля, малоінформативні, проте виявити утворення нових поверхневих груп, що мають інтенсивну смугу поглинання в характеристичній для цієї групи ділянці спектру можливо. Так, характерна для карбаціламідофосфату смуга поглинання Р=О зв'язку з'явилась в області 1100 см<sup>-1</sup> у спектрі модифікованого вугілля, що вказує на присутність поверхневих Р=О груп.

Сорбційні властивості отриманих модифікованих сорбентів були досліджені по відношенню до іонів Cu(II) та La(III). Криві сорбції мають S-подібний вигляд (Рис. 5, 6), внаслідок того, що при зростанні рН відбувається послідовне депротонування кислих поверхневих груп, які в депротонованому стані здатні зв'язувати йони металів. рН різкого зростання адсорбції міді при модифікуванні вугілля зсувається в кислу область на 1-2 одиниці рН, а у випадку лантану на 3 одиниці. Сорбційна ємність при рН 4 щодо іонів Cu<sup>2+</sup> та La<sup>3+</sup> у випадку модифікованого вугілля збільшується на 30–40% та 20–50% відповідно, порівняно з не модифікованим вугіллям.

Таблиця 1

Характеристики поруватої структури зразків (площа поверхні (м<sup>2</sup>/г), загальний об'єм пор (см<sup>3</sup>/г), частка мікропор (%), частка мезопор (%))

Зразок	A <sub>БЕТ</sub>	V <sub>tot</sub>	V <sub>mi</sub>	V <sub>me</sub>
AC	1097	0,482	80%	20%
AC+CAPH	733,5	0,328	81%	19%
AC-Ox	1049	0,454	82%	18%
AC-Ox+CAPH	796,1	0,360	77%	23%
AC-P800	782,5	0,344	80%	20%
AC-P800+CAPH	471,6	0,220	74%	26%

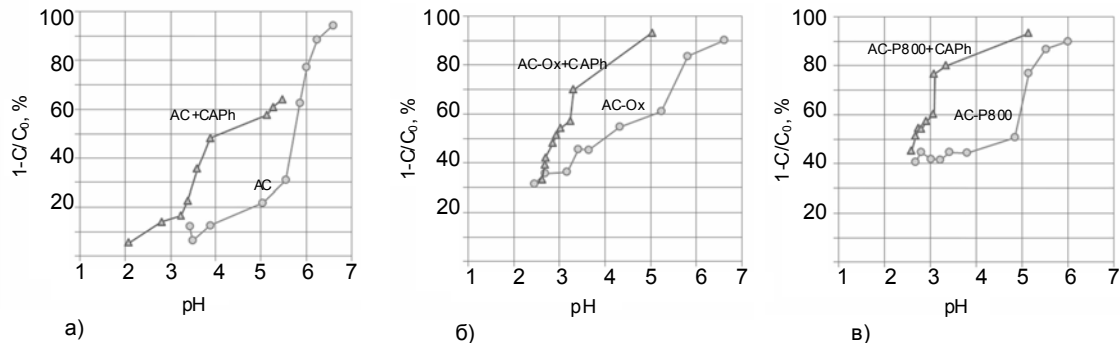


Рис. 5. Залежність ступеню сорбції йонів Cu<sup>2+</sup> від кислотності середовища:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідофосфатом.

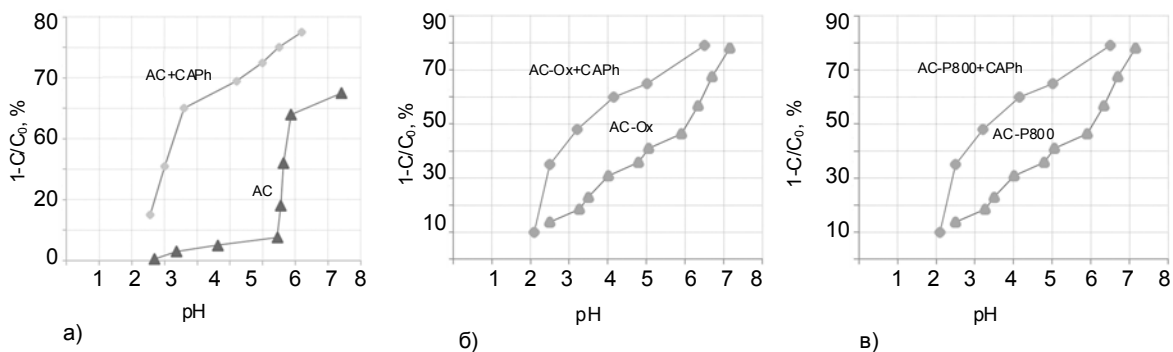


Рис. 6. Залежність ступеню сорбції йонів La<sup>3+</sup> від кислотності середовища:

а – порівняння вихідного вугілля з модифікованим, б – порівняння окисненого звичайного вугілля з окисненим модифікованим, в – порівняння обробленого фосфатною кислотою вугілля, та, його ж, модифікованого карбаціламідофосфатом

**Висновки.** Здійснено модифікацію активованого вугілля (трихлорацетил)фосфорамід дихлоридом. За допомогою потенціометричного титрування виявлено утворення нових поверхневих груп, що містять рухливі протони на всіх досліджуваних зразках та мають значення рК: ≈ 1.5 (Р-О-Н); 4 (N-Н); 6.5 ;9 (гідроліз). Показано, що модифікація активованого вугілля привела до збільшення кислотності поверхневих груп приблизно на 1,25 ммоль / г при рН = 9. Виявлено, що сорбційна ємність, по відношенню до іонів Cu<sup>2+</sup> і La<sup>3+</sup>, порівняно з немодифікованим у випадку модифікованого вугілля збільшується на 30–40% та 20–50% відповідно. Активоване вугілля, модифіковане (трихлорацетил)фосфор-

амід дихлоридом є ефективним адсорбентом йонів Cu(II) та La(III) з водних розчинів.

**Список використаних джерел:**

1. Synthesis and crystal structures of new dioxouranium(VI) complexes based on carbacylamidophosphates (CAPH). Investigation of extraction properties of some CAPH ligands in respect of dioxouranium(VI) nitrate / R.V. Yizhak, K.O. Znoviyak, V.A. Ovchynnikov, T.Yu. Sliva, I.S. Konovalova, V.V. Medvediev, O.V. Shishkin, V.M. Amirkhanov // Polyhedron. – 2013. – 62. – P. 293–299.
2. Dinuclear 3d metal complexes based on a carbacylamidophosphate ligand: redetermination of the ligand crystal structure / O.O. Litsis, V.A. Ovchynnikov, S.V. Shishkina, T.Y. Sliva, V.M. Amirkhanov // Transition Met. Chem. – 2013. – 38(4). – P. 473–479.
3. Elucidation of the ion binding mechanism in heterogeneous carbon-composite adsorbents / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, J.A. Ritter, A.D. Ebner, C.E. Holland // Carbon. – 2001. – 39(15). – P. 2313–2324.

4. Tascón JMD. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García // Carbon. – 2005. – 43(14). – P. 2857–2868.

5. Structural and surface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, M. Sobiesiak, B. Gawdzik // Adsorption. – 2013. – 19(2-4). – P. 717–722.

Надійшла до редколегії 25.06.14

Д. Киселев, студент, В. Овчинников, канд. хим. наук,  
В. Амирханов, д-р хим. наук  
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев  
С. Ставицкая, канд. хим. наук, М. Циба, науч. сотрудник,  
О. Поддубная, мл. науч. сотрудник, А. Пузий д-р хим. наук  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

### МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu(II) И La(III)

Получены три типа активированных углей, модифицированных (трихлорацетил)фосфорамид дихлоридом  $Cl_3C-C(O)N(H)P(O)Cl_2$ . С помощью потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии обнаружено образование новых поверхностных групп, содержащих подвижные протоны на всех исследуемых образцах. Пористая структура полученных материалов исследована методом адсорбции-десорбции азота. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ионам Cu (II) и La (III).

Ключевые слова: активированный уголь, медь, лантан, адсорбция, карбациламидофосфат, иммобилизация.

D. Kyselov, student, V. Ovchynnikov, PhD., V. Amirkhanov, Professor  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
S. Stavitskaya, PhD, M. Tsyba, Research associate,  
O. Poddubnaya, Research associate, A. Puziy, PhD  
Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NASU, Kyiv

### MODIFICATION OF CARBON WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATES FOR ADSORPTION OF Cu(II) AND La(III) METAL IONS

The article is devoted to investigation of adsorption properties of activated carbon, modified by carbacylamidophosphate. Carbacylamidophosphates (CAPH) are structural analogues of  $\beta$ -diketones in which one of two carbonyl groups replaced by phosphoric group, and bridging methylene group replaced by the amide group forming a functional fragment  $-C(O)N(H)P(O)=$ . CAPH compounds have been used in elaboration of new extractants for the extraction and separation of rare earth metals and uranium. The presence of  $P=O$  group confer affinity to the lanthanide, actinide ions, and to the d-metals. That is why the CAPH are perspective objects for surface modification of porous materials such as activated carbon for development of new selective adsorbents. Three types of activated carbon, modified by (trichloroacetyl)phosphoramid dichloride  $Cl_3C-C(O)-N(H)-P(O)Cl_2$  were obtained. According to potentiometric titration and infrared spectroscopy data the formation of new surface groups containing acidic protons in all samples were revealed. Porous structure of carbons was characterized by nitrogen adsorption method. Modified carbons have been investigated in respect of copper(II) and lanthanide(III) ions.

Key words: activated carbon, copper, lanthanum, adsorption, carbacylamidophosphate, immobilization.

УДК 543.4:54.412.2.544.723–546.9

Р. Горда, провідний інженер,  
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ  
А. Трохимчук, д-р хим. наук,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
О. Легенчук, мол. наук. співроб.  
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

### КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II), Rh(III) ТА Ru(IV) НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено оптимальні умови кольориметричного визначення благородних металів на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тиосечовинними групами за допомогою офісного сканера та комп'ютерних програм обробки зображень. Встановлено, що даний метод може бути застосований як кількісний, для їх лабораторного експрес-аналізу.

Ключові слова: кольориметрія, силкагелі, благородні метали.

**Вступ.** Селективне виділення мікроконцентрацій благородних металів з технологічних розчинів та їх подальше визначення, залишається актуальною задачею на даний час. Одним із ефективних методів її вирішення є сорбційне концентрування з використанням силкагелів хімічно модифікованих сірковмісними групами [1-2]. Використання цих сорбентів у рутинному аналізі в значній мірі обумовлено простотою і доступністю їх одержання та впровадженням дешевих способів визначення металів у фазі сорбенту. Останнім часом все більшу увагу привертає кольориметрія [3], яка, з розвитком офісної техніки, стала простим і доступним методом аналізу.

В даній роботі представлено результати кольориметричного визначення Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тиосечовинними групами (ТСС) за розробленим нами способом синтезу [4] з використанням офісного сканера в якості аналітичного приладу.

**Експериментальна частина.** Вихідні розчини паладію (II) ( $13,2 \text{ мг/см}^3$  в 2М HCl), родію (III) ( $0,674 \text{ мг/см}^3$  в 2М HCl), рутенію (IV) ( $0,658 \text{ мг/см}^3$  в 4М HCl) готували

розчиненням точних наважок комерційних препаратів  $PdCl_2$ ,  $RhCl_3 \cdot 4H_2O$ ,  $K_4[Ru_2OCl_{10}]$  (Fluka) кваліфікації „х.ч.” у хлоридній кислоті певної концентрації. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням стандартних розчинів дистильованою водою [5].

В роботі був використаний сорбент на основі силкагелю (Silica gel 60 фірми Merck фракція 0,1–0,2 мм, питома поверхня  $260 \text{ м}^2/\text{г}$ , середній діаметр пор 12 нм) з ковалентно закріпленими тиосечовинними групами (ТС) який синтезували за наступною методикою [4]: до 100 г 3-амінопропіл силкагелю з концентрацією прищеплених аміногруп  $0,5 \text{ ммоль/г}$  додавали 500  $\text{см}^3$  октилового спирту, в якому попередньо розчинили 0,1 моль тиоціанату амонію і нагрівали при перемішуванні до  $160^\circ\text{C}$  протягом 1 год. Одержаний пропілтіосечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою, та висушували у вакуумі. Кількість прищеплених поверхневих груп, визначена за допомогою гравіметричного аналізу на сірку [6], складала  $0,4 \pm 0,05 \text{ ммоль/г}$ .

Приготування шкали кольоровості: в мірні колби вводили стандартний розчин визначуваного компонен-