

А. Трофимчук, д-р. хим. наук, Е. Андрианова, канд. хим. наук  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ  
Е. Сирьк асп., olena-siryk@yandex.ua  
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д.Овчаренка НАН Украины, Київ

### ИЗВЛЕЧЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТА ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ И ТРИЛОНОМ В

*Получен сорбент с супрамолекулярной структурой на основе силикагеля последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином и динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты. Исследована сорбционная способность полученного сорбента по отношению к ионам меди(II), никеля(II), цинка(II), кобальта(II), кадмия(II) и свинца(II) в статическом и динамическом режимах. Проведенные исследования положены разработку сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в питьевых и природных водах.*

*Ключевые слова: сорбция, силикагель, Трилон В, переходные металлы.*

A. Trokhymchuk, Dr. Sci., O. Andrianova, PhD  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv  
O. Siryk, PhD Student, olena-siryk@yandex.ua  
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

### EXTRACTION OF TRACE METALS FROM SOLUTIONS USING SORBENT SEQUENTIALLY MODIFIED BY POLYHEXAMETHYLENE GUANIDINE AND TRILON B

*Supramolecular sorbent, based on silica gel (SG) sequentially modified with polyhexamethylene guanidine (PHMG) and disodium salt of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), was obtained. It is found that EDTA sorption considerably depends on the acidity of the solution and is maximum at pH of 2.7-3.0. Quantitative desorption of EDTA from SG-PHMG-EDTA surface occurs in a medium of 0.1 M HCl or HNO<sub>3</sub> solutions. This allows to desorb complexes of metals from SG-PHMG-EDTA surface and to conduct their following determination in eluate.*

*Investigated sorptivity of SG-PHMG-EDTA sorbent in relation to ions of copper(II), nickel(II), zinc(II), cobalt(II), cadmium(II) and lead(II) in static and dynamic modes. The optimal conditions for extraction of the studied metals from solutions are at pH 3-6. Upon that degree of sorption of copper(II), nickel(II), lead(II) and zinc(II) is more than 99%, and of cobalt(II) and cadmium(II) – 95%. The pH range of maximum metal ions extraction coincides with pH range of complex formation with EDTA in aqueous solutions. The pH value of 50%-sorption of Cu(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II), Cd(II) and Co(II) are 1.8; 1.9; 2.0; 2.2; 2.4 and 2.5 respectively. This raises the investigation of sorption of transition metals over different concentrations of calcium and magnesium in static and dynamic conditions at various pH values, the volume of aqueous phase, the contact time of the phases and the sampling flow rate. Calcium and magnesium ions do not interfere with quantitative recovery of studied metals in dynamic sorption conditions at pH 3-4 if their total concentration is less than 0.25 g/dm<sup>3</sup>.*

*Our supramolecular sorbent based on silica gel impregnated with polyhexamethylene guanidine and functional groups of ethylenediaminetetraacetic acid is highly competitive with its sorption characteristics to chemically modified silica gel with iminodiacetic acid groups, but its advantage is the ease of synthesis without the use of toxic components and low cost of consumables.*

*Keywords: sorption, silica gel, Trilon B, transition metals.*

УДК (543.054+544.723.21):631.417.2

Р. Линник, канд. хим. наук, linnik\_ros@univ.kiev.ua,  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ГУМІНОВІ КИСЛОТИ, АДСОРБОВАНІ НА ПОВЕРХНІ СИЛІКАГЕЛЯ, МОДИФІКОВАНОГО ЧЕТВЕРТИННОЮ АМОНІЙНОЮ СІЛЛЮ, ДЛЯ ВИЛУЧЕННЯ ЦИНКУ З ПРИРОДНИХ ВОД

*Досліджено сорбцію гумінових кислот силікагелем, модифікованим тетрадециламоній нітратом. На підставі отриманих результатів запропоновано методику нековалентної іммобілізації гумінових кислот на поверхні модифікованого кремнезему. Вивчено стійкість отриманого у такий спосіб сорбенту у розчині з різним рН та концентрацією фонового електроліту. На прикладі цинку(II) встановлено, що після закріплення гумінових кислот на поверхні силікагелю їх функціональні угруповання залишаються доступними для взаємодії з іонами металів. Можливість використання сорбенту, послідовно функціоналізованого тетрадециламоній нітратом і гуміновими кислотами, для вилучення цинку перевірено на прикладі водопровідної води.*

*Ключові слова: гумінові кислоти, тетрадециламонію нітрат, нековалентна іммобілізація, силікагель, цинк.*

**Вступ.** Якість природних вод, зокрема й питних, має важливе значення для життєдіяльності людини. Однією з пріоритетних груп хімічного забруднення водних об'єктів вважаються сполуки металів, оскільки вони не зазнають деструкції у водному середовищі і здатні до накопичення водояними рослинами і тваринами. Високий вміст металів обумовлює порушення обміну речовин у організмі, спричиняє розлад нервової системи й патологічні зміни у внутрішніх органах і тканинах. Саме тому особливої актуальності набуває проблема очищення природних вод від металів-токсикантів, а розробка технологій і матеріалів, придатних для її ефективного розв'язання, є невідкладним завданням сьогодення.

Відомо, що гумусові речовини (ГР) здатні зв'язувати іони металів у стійкі комплексні сполуки, значно знижуючи їхню токсичність. За своєю природою ГР – це суміш природних органічних полімерів з нерегулярною будовою, високим ступенем неупорядкованості структури і полідисперсністю молекулярних мас [1, 2]. Унікальна будова, а саме наявність гідрофобного "ароматичного

каркасу" та великої кількості гідрофільних функціональних угруповань, обумовлюють здатність сполук цього класу до іонних і донорно-акцепторних взаємодій, утворення водневих зв'язків, виконання транспортної і протекторної функцій у біосфері. Природне походження цих речовин робить їх екологічно безпечними для довкілля, а широке розповсюдження у природі забезпечує доступність для застосування. Проте висока розчинність ГР при рН >2 заважає безпосередньому їх використанню для створення нових ефективних рекультиваційних технологій для природних вод. Вирішення цієї проблеми – іммобілізація ГР на поверхні твердих носіїв з метою отримання сорбентів для вилучення іонів металів із природних вод. Такими носіями слугують цеоліти [3], хітин [4], різного роду полімерні композити [5, 6], наночастинки Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> [7, 8], силікагель (СГ) [9–11]. Останній вигідно вирізняється серед інших матеріалів для іммобілізації ГР своєю стійкістю у широкому діапазоні температур і рН, характеризується високим значенням площі поверхні. Такі гібридні сорбенти поєднують висо-

ку механічну, термічну й хімічну стійкість СГ з унікальними комплексоутворюючими властивостями ГР. Для їхнього отримання використовують різні підходи. Найпоширеніший спосіб ковалентного прищеплення на поверхні СГ, попередньо обробленого органосиланами. Так можна отримати сорбенти з високим вмістом ГР на поверхні, які стійкі до дії кислот, лугів і електролітів. Основний недолік способу – складна й тривала (до 24 годин) процедура отримання сорбенту, що складається з декількох етапів і передбачає виконання реакцій у середовищі безводних органічних розчинників при підвищеній температурі [12, 13]. ГР – це поліфункціональні поліелектроліти, які містять заряджені функціональні групи, серед яких домінують карбоксильні групи [1]. На цьому ґрунтується адсорбційне закріплення ГР на додатно зарядженій поверхні амінопропілкремнезему [14, 15]. Проте сорбент, отриманий у такий спосіб, недостатньо стійкий за високих значень рН і концентрації електроліту [12]. Пошук нових простих і зручних способів закріплення ГР на поверхні твердих носіїв і дослідження комплексоутворювальних властивостей іммобілізованих ГР є невід'ємною передумовою їхнього використання як природних детоксикантів у рекультивативних технологіях. Метою даної роботи було отримання сорбенту на основі СГ, послідовно модифікованого четвертинною амонійною сіллю, і ГР, що характеризувався б високою сорбційною ємністю щодо іонів металів, а також простотою і експресністю отримання.

**Матеріали і методи дослідження.** В роботі використовували  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  кваліфікації "ос. ч."; хлороформ, гексан кваліфікації "хч"; тетрадециламонію нітрат (ТДАН) кваліфікації "ч.д.а." Боратний (рН 9,18) та ацетатні буферні розчини готували згідно з рекомендаціями [16] з препаратів кваліфікації "хч". Розчин гумінових кислот (ГК) готували розчиненням наважки препарату Fluka (Німеччина) в 0,4 ммоль/л розчині  $\text{KOH}$ . Отриманий розчин фільтрували крізь мембранний фільтр (Millipore, Ірландія) з діаметром пор 0,45 мкм за допомогою водострумного насосу. Для приготування розчинів використовували бідистильовану воду, отриману перегонкою дистилату у кварцевому посуді відповідно до методики [17]. Як матрицю для закріплення ГК використовували мезопоруватий кремнезем SG-60 (Merck, Німеччина;  $S_{\text{пит}}=490 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $d_{\text{пор}}=6,0 \text{ нм}$ ,  $\text{pH}_{\text{суспензії}}=6,5-7,5$ ).

Для контролю за рН розчинів використовували іономір Експерт-001 (Росія) зі скляним комбінованим електродом ЭСК-10614 (Измерительная техника, Росія). Спектри поглинання та флуоресценції розчинів реєстрували відповідно за допомогою спектрофотометра UNICO 2800 UV-Vis та люмінесцентного спектрометра Perkin Elmer LS 55 з ксеноновою імпульсною лампою. Для перемішування суспензій сорбенту використовували магнітні мішалки ММ-5 (Україна) і ПЭ-6100 (Екрос, Росія). Відокремлювали сорбент від розчину шляхом центрифугування за допомогою лабораторної центрифуги ОПн-3 (Киргизстан).

Модифікацію СГ ТДАН здійснювали з хлороформно-гексанового розчину у статичному режимі відповідно до методики [18]. Ємність сорбенту (СГ-ТДАН) за модифікатором становила  $25 \pm 1$  мкмоль/г.

Сорбцію ГК немодифікованим та модифікованим ТДАН кремнеземом досліджували за статичних умов. Для цього 10,0 мл розчину ГК певної концентрації та кислотності і вмістом  $\text{KCl}$  0,1 моль/л перемішували за допомогою магнітної мішалки впродовж 1–60 хв з  $(0,010-0,200) \pm 0,001$  г сорбенту. Сорбент відокремлювали центрифугуванням і висушували на повітрі. Концентрацію ГК у розчині до та після контакту з сорбентом визна-

чали за власною флуоресценцією. Для цього реєстрували спектри флуоресценції розчинів у кварцевих кюветах з  $l = 10$  мм в інтервалі довжин хвиль 330–580 нм при  $\lambda_{\text{будж}} = 305$  нм. Вміст ГК визначали за градувальним графіком, побудованим у координатах "Інтенсивність флуоресценції I, відн. од. – концентрація ГК, мг/л".

Ступінь вилучення ( $\Gamma$ , %) та ємність сорбенту за адсорбатом ( $a$ , моль/г) розраховували за формулами:

$$\Gamma = \frac{(C - [C])}{C} \cdot 100,$$

$$a = \frac{(C - [C]) \cdot V}{m},$$

де  $C$  та  $[C]$  – відповідно початкова та залишкова (рівноважна) концентрація адсорбату, моль/л;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – маса сорбенту, г.

Вплив кислотності середовища та концентрації фоновому електроліту на величину десорбції ГК з поверхні модифікованого сорбенту вивчали за статичних умов. Наважку СГ-ТДАН з адсорбованими ГК масою  $0,020 \pm 0,001$  г переносили у стакан ємністю 50 мл, доливали 10,0 мл водного розчину з певним значенням рН (3,9; 4,8; 5,6; 6,6; 9,2) або з певною концентрацією  $\text{KCl}$  (0,25; 0,50; 0,10 та 1,00 моль/л) та перемішували отриману суспензію за допомогою магнітної мішалки впродовж 60 хв. Сорбент відокремлювали центрифугуванням і визначали у фільтраті концентрацію десорбованих ГК флуоресцентним методом як описано вище.

Величину десорбції ( $D$ , %) розраховували за формулою:

$$D = \frac{C \cdot V}{a \cdot m} \cdot 100,$$

де  $C$  – концентрація ГК у розчині після контакту з сорбентом, мг/л;  $a$  – ємність сорбенту за ГК, мг/г;  $V$  – об'єм розчину, л;  $m$  – маса сорбенту, г.

Взаємодія  $\text{Zn(II)}$  з іммобілізованими ГК залежно від рН розчину, тривалості перемішування суспензії сорбенту досліджували за статичних умов. Для цього готували розчини з концентрацією  $\text{Zn(II)}$  0,5 мг/л. Потрібне значення рН встановлювали додаванням 0,01 і 0,1 моль/л розчинів  $\text{KOH}$  або  $\text{H}_2\text{SO}_4$  і контролювали за допомогою скляного електроду. Відбирали 10,0 мл отриманого розчину у скляні стакани ємністю 50 мл, додавали наважку силікагелю, модифікованого ГК, масою  $0,020 \pm 0,001$  г і перемішували з використанням магнітної мішалки впродовж 1–30 хв. Після відокремлення основної маси сорбента, розчин центрифугували. Рівноважну концентрацію  $\text{Zn(II)}$  у розчині до та після контакту з сорбентом визначали спектрофотометричним методом з 4-(2-піридилазо)резорцином (ПАР) при рН 9,18 [19]. Вміст цинку знаходили за градувальним графіком, побудованим у координатах "Оптична густина розчину при  $\lambda=495$  нм – концентрація цинку, мкг/л". Взаємодію  $\text{Zn(II)}$  з іммобілізованими ГК залежно від концентрації металу у розчині вивчали аналогічно. Готували серію розчинів з різною концентрацією цинку і рН 5,0. Після контакту розчинів з наважкою модифікованого ГК силікагелю впродовж 30 хв відокремлювали сорбент, розчин центрифугували і визначали залишкову концентрацію  $\text{Zn(II)}$  спектрофотометричним методом як описано вище.

**Результати та їхнє обговорення.** При рН 3–10 ступінь вилучення ГК з водних розчинів немодифікованим СГ не перевищує 3–7% (рис. 1). Відомо [20], що іммобілізація на поверхні СГ високомолекулярних четвертинних амонієвих солей надає сорбенту аніонообмінних властивостей. Так, цеоліти, модифіковані гексадецилтриметиламоній бромідом характеризуються значно ви-

цюю, порівняно з немодифікованим матеріалом, спорідненістю до ГК [3]. Автори [21] використали сорбент, модифікований цетилпіридиній бромідом і ГК, для вилучення іонів  $\text{Cu(II)}$  з водних розчинів. Нами було використано як модифікатор ТДАН, закріплення якого на поверхні СГ здійснювали шляхом нековалентної іммобілізації з суміші органічних розчинників [18]. З рис. 1 видно, що залежно від рН розчину СГ-ТДАН вилучає від 80 до 45% ГК (рис. 1). В подальшому сорбцію ГК вивчали при рН 3,0, і 7,0.

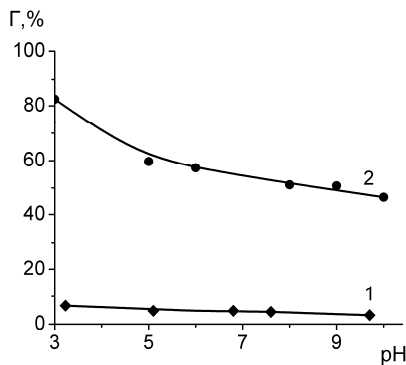


Рис. 1. Сорбція ГК немодифікованим (1) та модифікованим ТДАН (2) СГ залежно від рН розчину.  $C_{\text{ГК}} = 5 \text{ мг/л}$ ;  $m = 0,020 \text{ г}$ ;  $\tau = 60 \text{ хв}$ ;  $V = 10,0 \text{ мл}$ ;  $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ моль/л}$

Враховуючи активні групи поверхні немодифікованого і модифікованого СГ можна припустити, що значний внесок у механізм закріплення ГК на поверхні вносить електростатична взаємодія між кислотними групами молекул ГК (карбоксильними, фенольними тощо) і четвертинним амонійним нітрогеном іммобілізованого ТДАН (рис. 2). Однак не слід нехтувати й внеском гідрофобної взаємодії, зокрема за рахунок сил Ван дер Ваальса, а також можливість взаємодії ГК з іммобілізованим ТДАН за розподільчим механізмом. Подібне припущення щодо механізму іммобілізації ГК висловлюють й автори [3], досліджуючи адсорбцію ГК на поверхні цеоліту, модифікованого гексадецилтриметиламоній бромідом. Підтвердженням цьому може бути адсорбція ГК на поверхні немодифікованого СГ, а також характер залежності ступеня вилучення ГК немодифікованим і модифікованим СГ від рН розчину. У кислому середовищі кислотні функціональні групи ГК будуть здебільшого недисоційовані. Збільшення рН розчину сприятиме зростанню кількості дисоційованих груп, а, отже, заряджених негативно груп. У такому випадку ступінь вилучення ГК за рахунок електростатичної взаємодії мав би зростати. Проте спостерігається зворотний ефект (рис. 1), що можна пояснити зменшенням внеску гідрофобної взаємодії [3]. Крім того, на ступінь вилучення може впливати й конформація молекул ГК, яка, як відомо, також залежить від рН. Зокрема у кислому середовищі вони можуть мати сферичну структуру, а при збільшенні рН набувати лінійної будови [22].

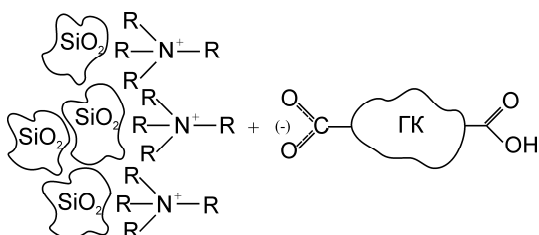


Рис. 2. Схема іммобілізації ГК на поверхні СГ-ТДАН за рахунок електростатичної взаємодії.

Відомо [1], що з одновалентними катіонами, такими як  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ , ГК утворюють розчинні комплекси, в той час як в присутності двозарядних іонів (наприклад  $\text{Ca}^{2+}$ ) можуть утворювати нерозчинні осадки. Нами було з'ясовано вплив  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  і  $\text{CaCl}_2$  на сорбцію ГК. Як з'ясувалося, вплив хлориду натрію практично не відрізняється від впливу хлориду калію. Додавання хлориду кальцію істотно не підвищує ступінь вилучення ГК. Тому в подальшому як фоновий електроліт використовували розчин  $\text{KCl}$ . Дослідження сорбції ГК модифікованим СГ залежно від тривалості перемішування суспензії сорбенту свідчить про досить швидке встановлення рівноваги. Так, при сорбції з розчину з рН 3,0 час встановлення рівноваги не перевищує 10 хв (рис. 3). При сорбції ГК з розчину з рН 7,0 для встановлення рівноваги необхідно більше часу – 30–40 хв. Ізотерми сорбції, наведені на рис. 4, можуть свідчити про різний механізм взаємодії ГК з модифікованим СГ при різних рН. Максимальна сорбційна ємність отриманих сорбентів на ділянці ізотерм, що відповідає мономолекулярній адсорбції, становить 11,4 (рН 3,0) та 7,1 (рН 7,0) мг/г.

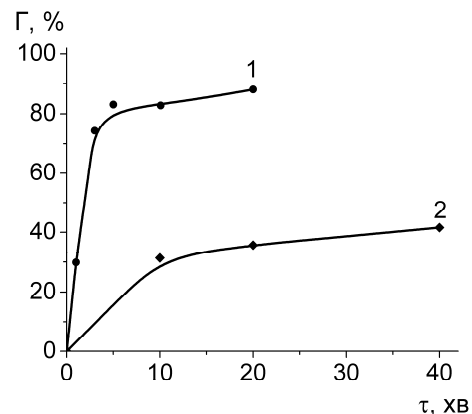


Рис. 3. Сорбція ГК модифікованим ТДАН СГ при рН 3,0 (1) і 7,0 (2) залежно від тривалості перемішування суспензії.  $C_{\text{ГК}} = 5,0 \text{ мг/л}$ ;  $m = 0,020 \text{ г}$ ;  $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ моль/л}$ ;  $V = 10,0 \text{ мл}$ .

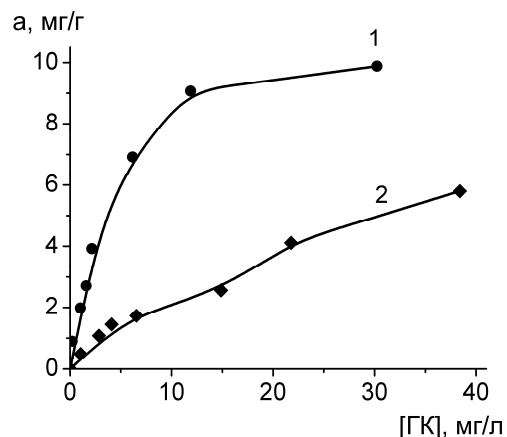


Рис. 4. Ізотерма сорбції ГК модифікованим ТДАН СГ.  $m = 0,020 \text{ г}$ ;  $C_{\text{КСІ}} = 0,09 \text{ М}$ ;  $V = 10,0 \text{ мл}$ ;  $\tau = 60 \text{ хв}$ ;  $T = 293 \pm 1 \text{ К}$ ; рН: 3,0 (1); 7,0 (2)

На підставі одержаних результатів розроблено методику іммобілізації ГК на поверхні силікагелю. Для отримання сорбенту з ємністю за ГК 3,5 мг/г у конічну колбу ємністю 500 мл вносять 250 мл 20 мг/л розчину ГК з рН 7,0, додають розчин  $\text{KCl}$ , щоб його концентрація становила 0,09 моль/л, та наважку силікагелю, модифікованою  $\text{CHAS}$ , масою 0,500 г. Вміст колби перемішують з вико-

ристанням магнітної мішалки впродовж 60 хв., сорбент відокремлюють і висушують до повітряносухого стану.

Для з'ясування можливості використання іммобілізованих ГК для вилучення іонів металів з природних вод було досліджено їхню десорбцію з поверхні СГ-ТДАН залежно від рН розчину та концентрації фонового електроліту. При рН 5–7 ступінь десорбції ГК з поверхні сорбенту, модифікованого при рН 7,0, не перевищує 15%. У розчині з концентрацією хлориду калію менше 0,25 моль/л з поверхні СГ-ТДАН десорбується не більше 30–35% ГК.

**Взаємодія цинку з іммобілізованими ГК.** Взаємодію отриманого функціоналізованого сорбенту з іонами цинку вивчали за статичних умов. Як з'ясувалося, комплексоутворювальні властивості ГК щодо іонів цинку зберігаються після їх іммобілізації на поверхні СГ. Це вказує на те, що після закріплення на поверхні СГ функціональні угруповання ГК залишаються доступними для взаємодії з металом. Ступінь вилучення цинку з водного розчину в інтервалі рН 5–8 становить майже 100% (рис. 5). Подальші дослідження взаємодії металу з іммобілізованими ГК проводили при рН 5,0 з метою уникнення гідролізу металу [23]. За такого значення рН тривалість встановлення рівноваги комплексоутворення становить 20–25 хв. Ізотерма сорбції цинку функціоналізованим СГ на початковій ділянці належить до Н-типу (рис. 6), що свідчить про високу спорідненість іммобілізованих ГК до іонів металу.

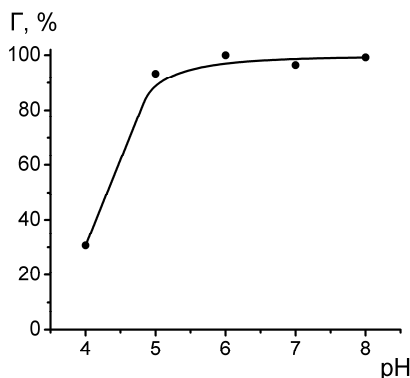


Рис. 5. Сорбція цинку модифікованим ГК силікагелем залежно від рН розчину.  
 $a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$ ;  $m = 0,020 \text{ г}$ ;  $\tau = 30 \text{ хв}$ ,  $V=10,0 \text{ мл}$ ,  $C_{Zn} = 0,5 \text{ мг/л}$ .

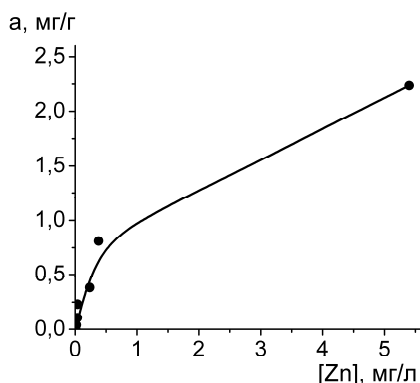


Рис. 6. Ізотерма сорбції Zn(II) модифікованим ГК силікагелем.  
 $a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$ ;  $m = 0,020 \text{ г}$ ,  $V=10,0 \text{ мл}$ ;  $pH = 5,0$ ;  
 $\tau = 30 \text{ хв}$ ;  $T = 295 \pm 1 \text{ К}$ .

Відомо, що комплексоутворення з іонами металів призводить до гасіння флуоресценції ГР, зокрема й ГК [24]. Таке явище спостерігалось нами при дослідженні взаємодії Zn(II) з ГК у розчині. Однак при дослідженні взаємодії металу з ГК у гетерогенній системі було вста-

новлено, що зв'язування іонів цинку іммобілізованими ГК супроводжується зростанням інтенсивності їхньої флуоресценції (рис. 7), що може бути використане для визначення вмісту металу в природних водах сорбційно-флуоресцентним методом.

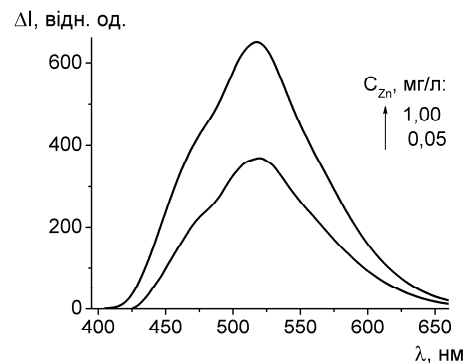


Рис. 7. Спектри флуоресценції сорбентів з ГК, оброблених розчином цинку з різною концентрацією.  
 $a_{ГК} = 3,6 \text{ мг/г}$ ;  $m = 0,02 \text{ г}$ ;  $pH 5,0$ .

Отримані сорбенти було використано для вилучення ГК з природних вод, а також для вилучення цинку з водопровідної води. У першому випадку використовували СГ-ТДАН, у другому – СГ, послідовно модифікований ТДАН і ГК. Пробу води, відібрану з озера в Пущі-Водиці (м. Київ, Оболонський район), попередньо фільтрували крізь мембранний фільтр з діаметром пор 0,45 мкм. Фільтрат об'ємом 10 мл переносили у скляний стакан, додавали наважку модифікованого сорбенту і перемішували впродовж 60 хв. Ці ж операції було виконано для проб, до яких додатково було внесено 5 та 10 мг/л ГК. Після контакту з сорбентом вміст ГР в усіх пробах зменшився майже втричі, порівняно з вмістом до контакту з сорбентом (табл. 1). Це свідчить про перспективність використання запропонованого нами підходу для вилучення ГК, як можливого етапу підготовки води для технологічних або інших потреб.

Таблиця 1  
 Результати визначення вмісту ГК і Zn(II) у пробах озерної та водопровідної води до (I) та після (II) контакту з функціоналізованими сорбентами

Компонент	Введено, мг/л	Знайдено, мг/л	
		I	II
ГК	0	9±1	3±1
	5,0	15±2	5±1
	10,0	20±1	7±2
Zn	0	0,16±0,06	0,05±0,01
	1,0	1,1±0,2	0,4±0,1

Можливість використання сорбенту, функціоналізованого ЧАС і ГК, для вилучення цинку перевірено на прикладі водопровідної води. Воду з водопровідного крану попередньо зливали впродовж 40 хв і відбирали необхідний об'єм. Доводили рН проби до 5,0, додавали наважку сорбенту, модифікованого ЧАС і ГК і перемішували впродовж 30 хв. Відокремлювали сорбент і визначали вміст цинку методом атомно-абсорбційної спектроскопії. Ці ж операції було виконано для проби, до якої додатково було внесено 1 мг/л Zn(II). В результаті обробки вміст металу у пробах знижувався майже у 3 рази (табл. 1).

**Висновки.** Сорбент на основі СГ, модифікованого ТДАН, виявився перспективним матеріалом для іммобілізації ГК. Закріплення останніх на поверхні твердої матриці розширює можливість використання цих природних детоксикантів для вилучення іонів металів з природних вод. Функціональні групи іммобілізованих ГК

зберігають здатність до взаємодії з іонами металів, про що свідчать результати дослідження сорбції Zn(II) на поверхні отриманого сорбенту.

*Автор висловлює подяку завідуючій кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка д-ру хім. наук, проф. О.А. Запорожець за участь у обговоренні результатів дослідження і підготовці матеріалу статті, а також магістру С.В. Кондратенко за допомогу при виконанні експерименту.*

#### Список використаних джерел

1. Попов А.И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование. Под ред. Е.И. Ермакова. СПб.: Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2004, 248 с.
2. Popov A.I. Humic substances: properties, structure, formation. Ed. by E.I. Ermakov. St. Petersburg, Saint Petersburg University Publisher, 2004, 248 p. (In Russian).
3. Abbt-Braun G., Lankes U., Frimmel F.H. *Aquat. Sci.*, 2004, 66, 151–170.
4. Zhan Y., Lin J., Qiu Y., Gao N., Zhu Z. *Front. Environ. Sci. Engin. China*, 2011, 5(1), 65–75.
5. Santosa S.J., Sundari S., Sudiono S., Rahmanto W. H. *e-J. Surf. Sci. Nanotech.*, 2006, 4, 46–52.
6. Anirudhan T.S., Suchithra P.S. *Chem. Eng. J.*, 2010, 156, 146–156.
7. Chen J.H., Ni J.C., Liu Q.L., Li S.X. *Desalination*, 2012, 285, 54–61.
8. Liu J.F., Zhao Z.S., Jiang G.B. *Environ. Sci. Technol.*, 2008, 42, 6949–6954.
9. Bayrakci M., Gezici O., Bas S.Z., Ozmen M., Maltas E. *Mater. Sci. Eng., C*, 2014, 42, 546–552.

9. Klavins M., Eglite L. *Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect.*, 2002, 203, 47–54.
10. Emy G.L., Gonçalves B.M., Esteves V.I. *J. Chromatogr. A*, 2013, 1306, 104–108.
11. Stathi P., Deligiannakis Y. *J. Colloid Interface Sci.*, 2010, 351, 239–247.
12. Koopal L.K., Yang Y., Minnaard A.J., Theunissen P.L.M., Van Riemsdijk W.H. *Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect.*, 1998, 141, 385–395.
13. Prado A.G.S., Miranda B.S., Dias J.A. *Colloid Surfaces Physicochem. Eng. Aspect.*, 2004, 242, 137–143.
14. Marko-Varga G., Csiky I., Jönsson J.Å. *Anal. Chem.*, 1984, 56, 2066–2069.
15. Szabó G., Farkas G., Bulman R.A. *Chemosphere*, 1992, 24, 403–412.
16. Lurie J. *Handbook of Analytical Chemistry*. Mir Publishers, Moscow, 1975, 488 p.
17. Коростелев П.П. Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962, 311 с.
18. Korostelev P.P. Preparation of solutions for chemical and analytical works. Moscow, Izd-vo AN SSSR, 1962, 311 p.
19. Zaporozhets O.A., Zin'ko L.S., Kachan I.A. *J. Anal. Chem.*, 2007, 62, 1146–1150.
20. Иванов А.В., Фигуровская В.Н., Иванов В.М. *Вестн. моск. ун-та. сер.2. Химия*, 1992, 33(6), 570–574.
21. Ivanov A.V., Figurovskaja V.N., Ivanov V.M. *MSU Vestnik. Series 2. Chemistry*, 1992, 33(6), 570–574 (In Russian).
22. Zaporozhets O.A., Nadzhafova O.Yu., Zubenko A.I., Sukhan V.V. *Talanta*, 1994, 41, 2067–2071.
23. Lin J., Zhan Y., Zhu Z. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 2011, 384, 9–16.
24. Myneni S.C.B., Brown J.T., Martinez G.A., Meyer-Illse W. *Science*, 1999, 286, 1335–1337.
25. Baes C.F., Jr., Mesmer R.E. *The Hydrolysis of Cations*. New York, Wiley-Interscience, 1976, 489 p.
26. Provenzano M.R., D'Orazio V., Jerzykiewicz M., Senesi N. *Chemosphere*, 2004, 55, 885–892.

Надійшла до редколегії 18.06.15

R. Linnik, канд. хім. наук, linnik\_ros@univ.kiev.ua  
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ

### ГУМИНОВЫЕ КИСЛОТЫ, АДсорбированные на поверхности силикагеля, модифицированного четвертичной аммониевой солью, для извлечения цинка из природных вод

*Исследована сорбция гуминовых кислот силикагелем, модифицированным нитратом тетрадециламмония. На основании полученных результатов предложена методика нековалентной иммобилизации гуминовых кислот на поверхности модифицированного кремнезема. Изучена устойчивость полученного таким путем сорбента в растворе с различным pH и концентрацией фоновых электролитов. На примере цинка(II) установлено, что после закрепления гуминовых кислот на поверхности силикагеля их функциональные группы сохраняют доступность для взаимодействия с ионами металлов. Возможность использования сорбента, последовательно функционализированного нитратом тетрадециламмония и гуминовыми кислотами, для извлечения цинка проверена на примере водопроводной воды.*

*Ключевые слова:* гуминовые кислоты, нитрат тетрадециламмония, нековалентная иммобилизация, силикагель, цинк.

R. Linnik, PhD, linnik\_ros@univ.kiev.ua  
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv

### HUMIC ACID ADSORBED ONTO SILICA GEL SURFACE, MODIFIED WITH A QUATERNARY AMMONIUM SALT, FOR THE ZINC REMOVAL FROM NATURAL WATERS

*Humic substances are naturally occurring, biogenic organic matter that promote the detoxification both organic and inorganic compounds in aquatic ecosystems. They have not been widely used in remediation of natural waters due to the fact that it is difficult to separate from the solution. An adsorbent based on silica gel sequentially modified with a quaternary ammonium salt, tetradecylammonium nitrate, and humic acids was proposed for the removal of Zn(II) from the tap water. The optimal conditions of the humic acids immobilization on modified silica gel were studied. The maximum amount of humic acids onto sorbent was from 7.1 to 11.4 mg/g depending on the method of producing (sorption at pH 7.0 or 3.0 respectively). The stability of sorbent in solution with different pH and concentration of background electrolyte was studied. The humic acids immobilized are stable to dissolution in a wide range of pH and KCl concentration. Desorption of humic acids from sorbent surface at pH 5–7 is not more than 15%. Functional groups of immobilized humic acids are available for metal ions binding, that by the example with Zn(II) was found. Effect of pH, concentration of metal ions on the Zn(II) interaction with solid-phase humic acids was investigated. The removal of Zn(II) from solution reaches 94–97% at pH 5.0–6.0. A sorption isotherm of Zn(II) on silica modified with humic acids at low initial concentration of metal ions as H-type can be described. The uptake of Zn(II) was relatively rapid, and the equilibrium conditions were reached during 20–25 min. The modified sorbent for the Zn(II) removal from tap water was used. The sorbent, based on silica gel sequentially modified with tetradecylammonium nitrate and humic acids, can be regarded as prospective materials in remediation technologies and for metal ions determination in natural waters.*

*Keywords:* humic acids, tetradecylammonium nitrate, noncovalent immobilization, silica gel, zinc.