

СОРБЦІЯ НІТРАТУ СВИНЦЮ (II) НАНОПОРИСТИМИ ОРГАНО-НЕОРГАНІЧНИМИ МАТЕРІАЛАМИ

Д.Ю. Ляшенко

*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, 03164 Київ, e-mail: isc412@ukr.net*

Досліджено сорбцію двовалентного свинцю та нітрат-аніонів з нейтральних водних розчинів β -циклодекстринвмісними нанопористими органо-неорганічними матеріалами, які різняться хімічною природою закріплених на поверхні функціональних груп. Процес сорбції характеризується досить високою швидкістю встановлення сорбційної рівноваги для матеріалів з бічними бромацетильними та тіосемікарбазидоацетильними функціональними групами. Виявлено високу спорідненість органо-неорганічних матеріалів до катіонів свинцю ($K_d = 10^3$). Встановлено, що сорбція Pb(II) відбувається внаслідок комплексоутворення з бічними функціональними групами хімічно закріплених β -циклодекстринів, а нітрат-аніони утворюють міцні комплекси включення типу “хазяїн – гість”. β -Циклодекстринвмісні органо-неорганічні матеріали можуть бути перспективними для експрес-аналізу катіонів свинцю (II) та нітрат-аніонів у водних середовищах з подальшим визначенням методом спектрофотометрії у видимій та ультрафіолетовій областях.

Вступ

В останні роки важкі метали залишаються найбільш істотними забруднювачами з великої кількості хімічних речовин, високі концентрації яких викликають погіршення стану навколишнього середовища та, як наслідок, здоров'я людини. Вони не розкладаються, як органічні забруднювачі, а, зазнаючи зміни, лише перерозподіляються по компонентах екосистеми, постійно перебуваючи в ній.

Сполуки свинцю є одними з основних забруднювачів навколишнього середовища через присутність в автомобільному паливі та подальший викид в атмосферу в складі вихлопних газів; крім того, вони потрапляють у водне середовище як відходи целюлозно-паперової промисловості [1–4].

Визначення сполук свинцю ускладнюється тим, що в багатьох об'єктах навколишнього середовища вони містяться в концентрації, нижчій межі виявлення аналітичним методом, що не дозволяє використовувати найбільш поширені прямі методи. Для вирішення даної проблеми в аналітичній практиці зазвичай широко застосовують сорбційні методи концентрування і розділення за допомогою різних типів іонообмінників, деяких біосорбентів, а також селективних хелатотвірних сорбентів [5–17]. Але використання, наприклад, органічних смол та неорганічних іонообмінників лише частково вирішує проблему вилучення важких металів з води та водних розчинів, внаслідок їх низької вибіркової, оскільки зі зменшенням вмісту токсичних домішок істотно знижується ефективність застосування іонообмінних матеріалів. Сорбенти, які використовуються з цією метою, можна поділити на дві великі групи: неорганічні речовини – алюмосилікати, оксиди, сульфідів, та сполуки на основі органічних полімерів, що містять іонообмінні або комплексоутворюючі групи. На межі цих двох груп перебувають сорбенти з неорганічною основою та нанесеним на її поверхню органічною речовиною – модифікатором, який має активні в сорбції функціональні групи. Інтерес до цих сорбентів викликаний специфічними властивостями останніх: неорганічний каркас надає їм високу швидкість встановлення сорбційної рівноваги та

здатність не набухати і, як наслідок, можливість використання у водних та органічних середовищах, термічну та радіаційну стійкість, механічну міцність, а органічний модифікатор забезпечує селективність і повноту зв'язування іонів. Хімічно модифіковані функціональними β -циклодекстринами органо-неорганічні матеріали можуть бути перспективними для вилучення та хімічного аналізу слідових кількостей токсичних катіонів і аніонів (нітритів, нітратів, фторидів, арсенатів) за рахунок поєднання властивостей сполук включення типу “хазяїн – гість” та можливості утворення міцних комплексів з катіонами важких металів завдяки присутності в поверхневому шарі комплексотвірних функціональних груп. Шляхом модифікування поверхні аморфного кремнезему β -циклодекстрином та його функціональними похідними нами були створені такі сорбенти та вивчена їх сорбційна здатність щодо нітратів двовалентних ртуті, кадмію та цинку [18–20].

Метою даної роботи є визначення спорідненості поверхні органо-неорганічних матеріалів, які містять хімічно закріплені β -циклодекстрин (β -ЦД) та його похідні, до катіонів свинцю (II) та нітрат-аніонів у нейтральних розчинах нітрату свинцю.

Експериментальна частина

Раніше нами було синтезовано β -циклодекстринвмісні органокремнеземи за наступними хімічними перетвореннями. Макропористий аморфний кремнезем – сілохром С-120 слугував вихідним кремнеземним носієм та був використаний для одержання органо-неорганічних матеріалів. Хімічну іммобілізацію β -циклодекстрину та його функціональних похідних здійснювали з використанням амінопропіл-кремнезему. β -Циклодекстринвмісні органокремнеземи синтезували хімічним модифікуванням поверхні амінопропілкремнезему монотолуолсульфоніл- β -циклодекстрином та бром- і тіосемікарбазидоацетильними похідними гептакис-(6-*O*-(толуолсульфоніл))- β -циклодекстрину (органонеорганічні матеріали 1-3) (табл. 1).

Спектрофотометричний метод визначення різних хімічних речовин, в тому числі важких металів, поєднує надійність і універсальність з простотою і доступністю. Тому визначення катіонів Pb(II) та нітрат-іонів здійснювали шляхом спектрофотометрії в ультрафіолетовій та видимій областях. В роботі використовували 0,9 М нітрат свинцю ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) та 0,1 М розчини ацетату натрію та оцтової кислоти з рН = 5,5. Для визначення нітрат-іонів попередньо будували калібрувальний графік та записували УФ спектри поглинання вихідних та рівноважних розчинів в інтервалі довжин хвиль 260–340 нм з максимумом поглинання при $\lambda_{\text{max}} = 305$ нм [21] в кварцових кюветах ($l = 1,0$ см) (рис. 1, а).

У видимій області катіони двовалентного свинцю при рН = 5,5 утворюють комплекси з ксиленоловим оранжевим складу 1 : 1. Забарвлені розчини свинцю (II) підпорядковуються закону Бугера–Ламберта–Бера при концентраціях від 0 до 10,0 мг/л [22]. Розчин ксиленолового оранжевого стійкий протягом 4 діб [23].

Для приготування калібрувального графіка, а також аналізу вихідних та рівноважних розчинів після сорбції у колби об'ємом 50 мл, що містили 10 мл ацетатного буферного розчину з рН = 5,5, доливали від 0,1 до 1,0 мл водного розчину нітрату свинцю. В кожену колбу додавали 3,0 мл розчину індикатора, доводили дистильованою водою до мітки і перемішували. Розчин порівняння готували, додаючи всі необхідні реактиви, крім вихідного розчину нітрату свинцю. Оптичну густину вимірювали на спектрофотометрі Specord M 40 в інтервалі довжин хвиль $\lambda = 420\text{--}700$ нм ($l = 1,0$ см). За літературними даними в електронному спектрі ксиленолового оранжевого присутні дві смуги поглинання з максимумами при $\lambda_{\text{max}} = 440$ і $\lambda_{\text{max}} = 575$ нм (рис. 1, б). Про утворення комплексу ксиленолового

оранжевого з катіонами свинцю (II) свідчить наявність смуги поглинання в спектрі з максимумом при $\lambda_{\max} = 570$ нм (рис. 1, б, в) [22].

Таблиця 1. Будова поверхневого шару та структурно-сорбційні параметри органо-неорганічних матеріалів, хімічно модифікованих функціональними β -циклодекстринами

| Органо-неорганічний матеріал | Будова закріпленого органічного шару | Концентрація функціональних груп, ммоль/г | $S_{\text{нит.}}$ (за БЕТ), м ² /г | $V_{\text{пор}}$, см ³ /г | $d_{\text{сер.}}$, нм |
|------------------------------|--------------------------------------|---|---|---------------------------------------|------------------------|
| 1 | | 0,02 | 98 | 0,60 | 29 |
| 2 | | 0,01 | 95 | 0,50 | 24 |
| 3 | | 0,01 | 90 | 0,42 | 17 |

Вивчення сорбції катіонів Pb(II) проводили при 22 °С у статичних умовах методом окремих наважок з водних розчинів нітрату свинцю з рН = 6,88 в залежності від часу контакту з органо-неорганічними матеріалами та концентрації рівноважного розчину нітрату свинцю. При вивченні кінетики сорбції Pb(II) до серії наважок органокремнеземів додавали по 10 мл 0,001 М розчину Pb(NO₃)₂, перемішували та відокремлювали тверду фазу через 5, 10, 15, 30, 60, 120 та 240 хв фільтруванням.

При дослідженні рівноважної сорбції Pb(II) суспензію, яка містила 0,025 г органокремнезему та 10,0 мл розчину нітрату свинцю з концентрацією $8,0 \cdot 10^{-4}$ – $1,0 \cdot 10^{-3}$ М, термостатували протягом 4 год при безперервному струшуванні.

Оцінку похибки визначення концентрації свинцю (II) здійснювали, виходячи з того, що похибка методу аналізу складається з трьох складових, обумовлених похибкою у визначенні констант A і B калібрувального графіка і значення D сигналу оптичної густини. За допомогою методу найменших квадратів були розраховані коефіцієнти A і B , а також їх абсолютні похибки ΔA і ΔB при довірчій імовірності 0,95. Відносна похибка концентрації іонів Pb(II) у розчині розраховувалася за рівнянням

$$\Delta C/C = (\Delta A + \Delta B \cdot D + B \cdot \Delta D) / C_{\text{ист}},$$

де ΔA і ΔB – абсолютні похибки, а ΔD – систематична похибка приладу, яка дорівнює 0,005 [24]. Похибка визначення вмісту металу у твердій фазі складала 4,69%, а нітрат-іонів – 5%.

Величини сорбції катіонів свинцю та нітрат-іонів розраховували за формулою

$$a = \frac{(C_0 - C)V}{m},$$

де a – величина сорбції Pb(II) або NO₃⁻, мг/г; C_0 і C – вміст катіонів свинцю (нітрат-іонів) в розчині до та після контакту з орґано-неорґанічним матеріалом, мг/л; V – об'єм розчину нітрату свинцю, л; m – наважка.

Ступінь вилучення нітрат-аніонів (α) розраховували за формулою

$$\alpha = \frac{(C_0 - C_{\text{ривн.}})}{C_0} \times 100\%,$$

де C_0 та $C_{\text{ривн.}}$ – концентрація нітрат-іонів відповідно у вихідному та рівноважному розчинах нітрату свинцю, моль/л.

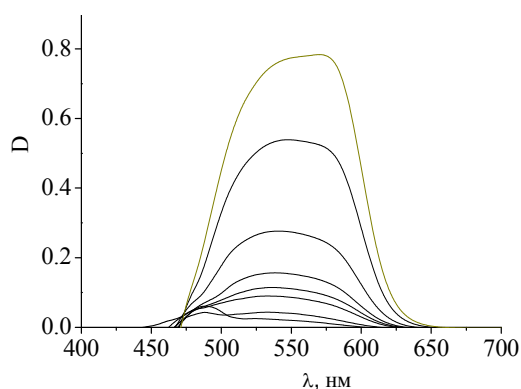


Рис. 1 а. УФ спектри поглинання нітрат-іона в залежності від його концентрації в розчині нітрату свинцю.

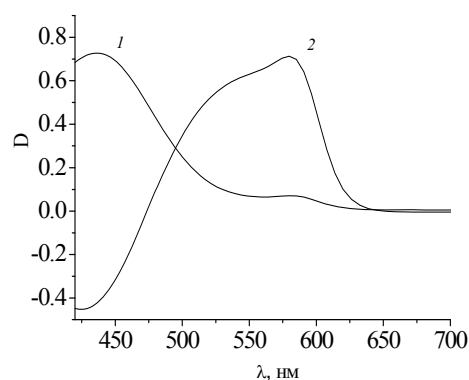


Рис. 1 б. Спектри поглинання протонованої форми карбоксильних груп ксиленолового оранжевого при рН = 5,5 (1) та комплексу ксиленолового оранжевого з 0,001 М розчином нітрату свинцю (2).

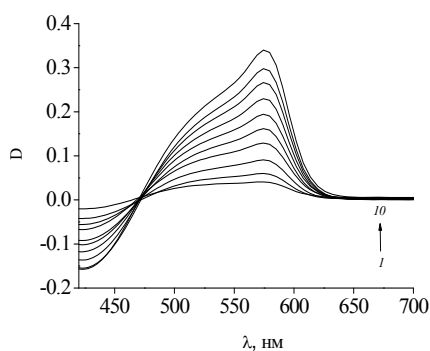


Рис. 1 в. Спектри поглинання комплексу ксиленолового оранжевого з 0,001 М розчином нітрату свинцю: 0,1 – 1,0 мл (1–10).

Коефіцієнти розподілу (K_d) розраховували за наступним рівнянням:

$$K_d = \frac{C_{\text{тв.фаза}}}{C_{\text{рiвн.}}},$$

де K_d – коефіцієнт розподілу, мл/г, $C_{\text{тв.фаза}}$ – вміст металу в фазі органо-неорганічного матеріалу, ммоль/г, $C_{\text{рiвн.}}$ – кількість металу в рівноважному розчині, ммоль/мл.

Відносний вміст різних форм Pb(II) у водних розчинах в інтервалі $\text{pH} = 1-14$ в залежності від концентрації вільних іонів NO_3^- оцінювали, використовуючи програму Chemical Equilibria in Aquatic System.

Розподіл стану бромоацетильних та тіосемікарбазидоацетильних функціональних груп на поверхні органо-неорганічних матеріалів в залежності від pH розраховували за допомогою програми CurTipot V.3.5.4.

Результати та їх обговорення

З водних розчинів $\text{Pb(NO}_3)_2$ в умовах експерименту з $\text{pH} = 6,88$ на поверхні досліджуваних органо-неорганічних матеріалів Pb(II) може сорбуватись у вигляді двох існуючих у цих умовах форм – Pb^{2+} та Pb(OH)^+ , 80% з яких припадає на гідратований катіон свинцю, а 20% на частково гідролізований (рис. 2, 1–4).

Важливою характеристикою сорбентів є час досягнення сорбційної рівноваги. З метою визначення часу встановлення рівноваги між водним розчином нітрату свинцю та органо-неорганічними матеріалами 1–3 були одержані кінетичні криві сорбції. Досліджені β -циклодекстринвмісні матеріали за швидкістю встановлення сорбційної рівноваги значно перевищують функціональні іонообмінники. При контакті з розчином нітрату свинцю рівновага настає: для 1 – за 1 год, а для 2 та 3 – протягом 10 хв (рис. 3). Розраховане з кінетичних кривих мольне відношення $[\text{Pb}^{2+}] : [\beta\text{-ЦД}]$ складає 4 : 1, 12 : 1 та 16 : 1 відповідно для матеріалів 1, 2 та 3 (табл. 2).

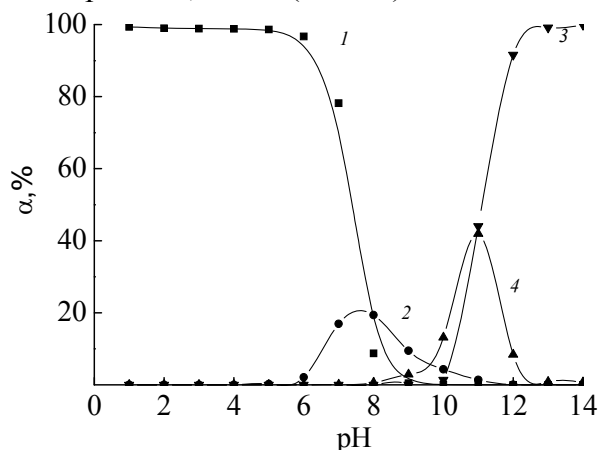


Рис. 2. Криві розподілу форм свинцю (II) у 1,0 мМ водному розчині нітрату свинцю в залежності від pH : 1– Pb^{2+} , 2– Pb(OH)^+ , 3– Pb(OH)_2 , 4– Pb(OH)_3^- .

На рис. 4 представлені ізотерми сорбції катіонів свинцю на органо-неорганічних матеріалах. В табл. 2 наведені результати розрахунку коефіцієнта розподілу, який є найбільш коректною характеристикою процесу сорбції, що дозволяє порівнювати сорбенти між собою. З даних табл. 2 видно, що всі синтезовані β -циклодекстринвмісні органо-неорганічні матеріали мають високий (10^3) коефіцієнт розподілу, який

підвищується при введенні в молекулу β -циклодекстрину комплексоутворюючих лігандів (табл. 1). Хімічно закріплені на поверхні бромоацетильні та тіосемікарбазидоацетильні функціональні групи знаходяться в молекулярній формі (рис. 5 (а), (б)). Тому можна вважати, що сорбція катіонів свинцю (II) відбувається в результаті комплексоутворення.

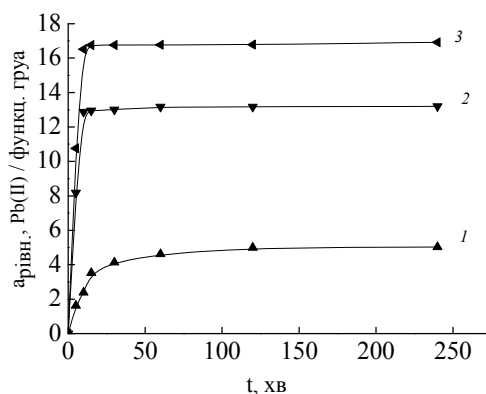


Рис. 3. Кінетичні криві сорбції Pb(II) органо-неорганічними матеріалами 1–3 (криві 1–3 відповідно).

Таблиця 2. Коефіцієнти розподілу та будова поверхні органо-неорганічних матеріалів

| Органо-неорганічний матеріал | Коефіцієнт розподілу Kd, мл/г | Кількість функціональних груп (на одну молекулу закріпленого β -ЦД) | Мольне відношення $[Pb^{2+}] : [\beta\text{-ЦД}]$ |
|------------------------------|-------------------------------|---|---|
| 1 | 292 | 14 | 4 : 1 |
| 2 | 385 | 5 9 | 12 : 1 |
| 3 | 410 | 5 9 | 16 : 1 |

Раніше нами було встановлено, що центрами сорбції двовалентних катіонів ртуті, кадмію та цинку є функціональні групи закріплених молекул β -циклодекстринів, а внутрішню порожнину олігосахариду займає нітрат-іон [19, 20, 25–28]. Нітрат-іон входить в тор молекули олігосахариду через його широкий край і розміщується у верхній частині. Після сорбції нітрату свинцю (II) β -циклодекстринвмісними органо-неорганічними матеріалами в УФ спектрі рівноважних розчинів реєструється симетрична смуга поглинання з $\lambda_{max} = 305$ нм (рис. 6), яка належить $n \rightarrow \pi^*$ переходу в нітрат-іоні [21]. При цьому концентрація нітрат-іонів у рівноважних розчинах зменшується, що свідчить про взаємодію NO_3^- з органо-неорганічними матеріалами. На підставі розрахунку геометричних параметрів внутрішньої порожнини молекули β -ЦД, катіона свинцю та нітрат-іона можна припустити, що якщо об'єм тору молекули β -циклодекстрину становить $0,262 \text{ нм}^3$, його верхньої частини $0,156 \text{ нм}^3$, а об'єм та діаметр гідратованого нітрат-іона $0,153 \text{ нм}^3$ і $0,67 \text{ нм}$ відповідно, то діаметр гідратованого катіона свинцю значно більший – $0,802 \text{ нм}$ [29]. Це може свідчити, що саме NO_3^- взаємодіє з функціональними групами поверхні шляхом входження аніона у внутрішню порожнину β -циклодекстрину з утворенням на поверхні сполук включення типу “хазяїн – гість”. Ступінь вилучення нітрат-аніонів складав 80%.

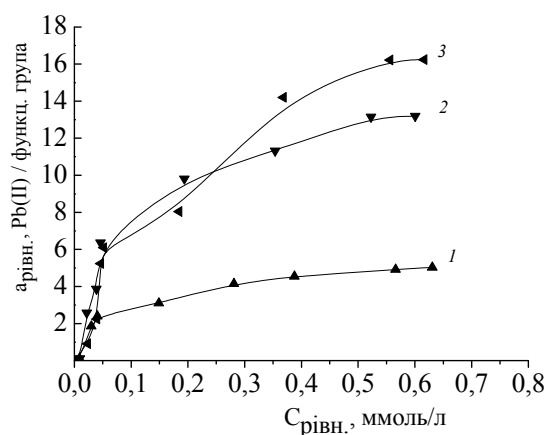


Рис. 4. Ізотерми сорбції свинцю (II) на органо-неорганічних матеріалах 1–3 (криві 1–3 відповідно).

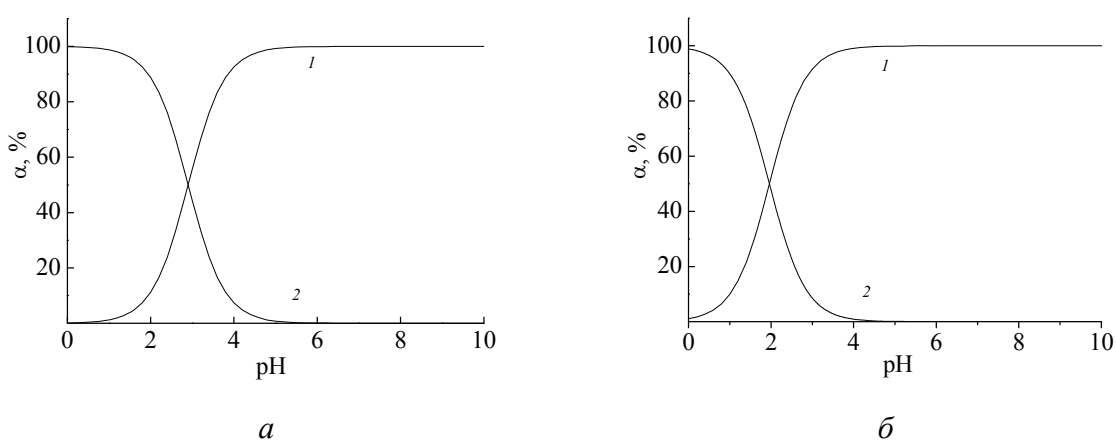


Рис. 5. Діаграми розподілу молекулярних (1) та іонізованих (2) форм бромоацетильних (а) та тіосемікарбазидоацетильних (б) функціональних груп поверхні кремнеземів в залежності від рН.

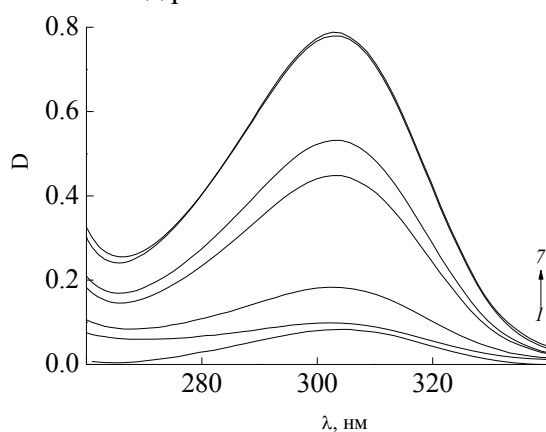


Рис. 6. УФ спектри поглинання рівноважних розчинів $Pb(NO_3)_2$ після сорбції.

Таким чином, представлені експериментальні дані свідчать про доцільність використання синтезованих β-циклодекстринвісних органо-неорганічних матеріалів, особливо з тіосемікарбазидоацетильними функціональними лігандами, в концентруванні та експрес-аналізі одночасно катіонів свинцю (II) і нітрат-аніонів з наступним спектрофотометричним детектуванням.

Висновки

В результаті проведених досліджень встановлено, що синтезовані β -циклодекстринвмісні органо-неорганічні матеріали здатні ефективно вилучати з водних розчинів нітрату свинцю як катіони свинцю (II), так і нітрат-аніони, утворюючи при цьому міцні комплекси. Виявлено високу спорідненість ($K_d = 10^3$ мл/г) органо-неорганічних матеріалів щодо катіонів свинцю (II). Продемонстровано можливість вилучення нітрат-аніонів з водних розчинів. Показано, що нітрат-аніони утворюють міцні комплекси типу “хазяїн – гість” і розміщуються на поверхні органо-неорганічних матеріалах в порожнині β -циклодекстрину через відповідність їх геометричних розмірів та завдяки присутності кисневмісних фрагментів кислот у складі глікозидних кілець олігосахариду. Одержані дані дозволяють рекомендувати такі матеріали для експрес-аналізу катіонів свинцю (II) та нітрат-аніонів з водних розчинів із наступним визначенням за допомогою спектрофотометрії.

Робота виконана за фінансової підтримки цільової комплексної програми фундаментальних досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми наноструктурних систем, наноматеріалів, нанотехнологій”.

Література

1. Li Q., Zhai J., Zhang W., Wang M., Zhou J. Kinetic studies of adsorption of Pb(II), Cr(III) and Cu(II) from aqueous solution by sawdust and modified peanut husk // J. Hazard. Mater. B. – 2007. – V. 141. – P. 163–167.
2. Naseem R., Tahir S.S. Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent // Water Res. – 2001. – V. 35. – P. 3982–3986.
3. Adebowale K.O., Unuabonah I.E., Olu-Owolabi B.I. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate-and phosphate-modified kaolin // Appl. Clay Sci. – 200. – V. 529. – P. 145–148.
4. Erdem M., Ozverdi A. Lead adsorption from aqueous solution onto siderite // Sep. Purif. Technol. – 2005. – V. 42. – P. 259–264.
5. Bereket G., Aroguz A.Z., Ozel M.Z. Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite // J. Colloid Interface Sci. – 1997. – V. 187. – P. 338–343.
6. Gupta S.S., Bhattacharyya K.G. Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II) // Appl. Clay Sci. – 2005. – V. 30. – P. 199–208.
7. Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. Pb(II) uptake by kaolinite and montmorillonite in aqueous medium: Influence of acid activation of the clays // Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects. – 2006. – V. 277, N 1–3. – P. 191–200.
8. Tunali S., Akar T., Özcan A.S., Kiran I., Ozcan A. Equilibrium and kinetics of biosorption of lead(II) from aqueous solutions by *Cephalosporium aphidicola* // Sep. Purif. Technol. – 2006. – V. 47. – P. 105–112.
9. Sekar M., Sakthi V., Rengaraj S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead(II) on activated carbon prepared from coconut shell // J. Colloid Interface Sci. – 2004. – V. 279. – P. 307–313.
10. Doyurum S., Celik A. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake // J. Hazard. Mater. B. – 2006. – V. 138. – P. 22–28.
11. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. Removal of lead(II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics // Separation Science and Technology. – 2001. – V. 36, N. 2. – P. 241–261.
12. Özcan A.S., Özcan A., Tunali S., Akar T., Kiran I., Gedikbey T. Adsorption potential of lead(II) ions from aqueous solutions onto *Capsicum annuum* seeds // Separation Science and Technology. – 2007. – V. 42, N 42. – P. 137–151.
13. Gerçel Ö., Gerçel H.F. Adsorption of lead(II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida* // Chemical Engineering Journal. – 2007. – V. 132, N 1-3. – P. 289–297.
14. Sari A., Tuzen M., Citak D., Soylak M. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of adsorption of Pb(II) from aqueous solution onto Turkish kaolinite clay // Journal of

- Hazardous Materials. – 2007. – V. 149, N 2. – P. 283–291.
- 15 Şölener M., Tunali S., Özcanc A.S., Özean A., Gedikbey T. Adsorption characteristics of lead(II) ions onto the clay/poly(methoxyethyl)acrylamide (PMEA) composite from aqueous solutions // *Desalination*. – 2008. – V. 223, N 1-3. – P. 308–322.
 - 16 Aroua M.K., Leong S.P.P., Teo L.Y., Yin C.Y., Daud W.M.A.W. Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode // *Bioresource Technology*. – 2008. – V. 99, N 13. – P. 5786–5792.
 - 17 Akar S.T., Gorgulu A., Anilan B., Kaynak Z., Akar T. Investigation of the biosorption characteristics of lead(II) ions onto *Symphoricarpus albus*: Batch and dynamic flow studies // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 165, N 1–3. – P. 126–133.
 - 18 Belyakova L.A., Kazdobin K.A., Belyakov V.N. et al. Synthesis and properties of supramolecular systems based on silica // *J. Colloid Interface Sci.* – 2005. – V. 283, N 2. – P. 488–494.
 - 19 Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Yu. Nanosized centers for mercury (II) ions adsorption on a surface of modified silica // *Cent. Eur. J. Chem.* – 2008. – V. 6, N 4. – P. 581–591.
 - 20 Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю., Швец А.Н. Влияние строения поверхности β-циклодекстринсодержащих кремнезёмов на адсорбцию нитрата ртути из разбавленных растворов // *Журн. физ. Химии*. – 2010. – Т. 84, № 4. – С. 741–746.
 - 21 Рао Ч.Н.Р. Электронные спектры в химии. – Москва: Мир, 1961. – 49 с.
 - 22 Марченко П.В. Изучение реакции свинца с ксиленоловым оранжевым // *Укр.хим.журн.* – 1964. – № 5. – С.224–227
 - 23 Пришибил Р. Аналитические применения этилендиаминтетрауксусной кислоты и родственных соединений. – Москва: Мир, 1975. – 533 с.
 - 24 Чарыков А. К. Математическая обработка результатов химического анализа // Учеб. пособие для вузов. – Ленинград: Химия, 1984. – С. 27–30, 116–120.
 25. Белякова Л.А., Ляшенко Д.Ю. Сорбция цинка (II) нанопористыми β-циклодекстринсодержащими органо кремнеземами // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2012. – Т. 3, № 3. – С.227–236.
 26. Belyakova L.A., Shvets O.M., Lyashenko D.Yu. New nanoporous β-cyclodextrin-containing silicas for sorption of heavy metal nitrates // *Хімія, фізика та технологія поверхні*. – 2012. – Т. 3, № 4. – С.375–385.
 27. Белякова Л.А., Швец А.Н. Взаимодействие нитрата кадмия с поверхностью функциональных органо кремнезёмов // *Изв. РАН. Серия химическая*. – 2010, №11. – С. 1994–2001.
 28. Швец А.Н., Ляшенко Д.Ю., Белякова Л.А. Взаимодействие β-циклодекстрина с нитратом ртути (II) // *Журн. прикл. спектроскопии*. – 2008. – Т. 75, № 4. – С. 476–481.
 29. Справочник химика / Под ред. Б.П. Никольского. – Москва–Ленинград: Химия, 1968. – 1072с.

СОРБЦИЯ НИТРАТА СВИНЦА (II) НАНОПОРИСТЫМИ ОРГАНО-НЕОРГАНИЧЕСКИМИ МАТЕРИАЛАМИ

Д.Ю. Ляшенко

*Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина*

Исследована сорбция двухвалентного свинца и нитрат-анионов из нейтральных водных растворов β -циклодекстринсодержащими нанопористыми органо-неорганическими материалами отличающимися химической природой закрепленных на поверхности функциональных групп. Процесс сорбции характеризуется достаточно высокой скоростью установления сорбционного равновесия для материалов с бромацетильными и тиосемикарбазидоацетильными функциональными группами. Обнаружено высокое сродство органо-неорганических материалов к катионам свинца (II) ($K_d = 10^3$). Установлено, что сорбция Pb(II) происходит вследствие комплексообразования с боковыми функциональными группами химических закрепленных β -циклодекстринов, а нитрат-анионы образуют прочные комплексы включения типа "хозяин – гость". β -Циклодекстринсодержащие органо-неорганические материалы можно рекомендовать для экспресс-анализа катионов свинца (II) и нитрат-анионов в водной среде с последующим определением методом спектрофотометрии в видимой и ультрафиолетовой областях.

LEAD (II) NITRATE SORPTION WITH ORGANO-INORGANIC NANOPOROUS MATERIALS

D.Yu. Lyashenko

*Chuiko Institute of Surface Chemistry of National Academy of Sciences of Ukraine
General Naumov Str. 17, Kyiv, 03164, Ukraine*

Sorption of bivalent lead cations and nitrate anions has been studied with β -cyclodextrin-containing nanoporous organo-inorganic materials with surface grafted functional groups of various chemical nature. The sorption process is characterized by a high enough rate to reach the sorption equilibrium for materials bearing bromoacetyl and thiosemicarbazidoacetyl functional groups. A great affinity has been found of organo-inorganic materials to lead (II) cations ($K_d = 10^3$). The sorption of Pb(II) has been found to occur due to their complex formation with the side functional groups of chemically grafted β -cyclodextrins whereas nitrate anions form strong "host – guest" inclusion complexes. The β -cyclodextrin-containing organo-inorganic materials can be recommended for the express analysis of lead (II) cations and nitrate anions in aqueous media with subsequent determination by spectrophotometry in the visible and ultraviolet regions.