

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Хімічний факультет
Кафедра аналітичної хімії

Дипломна робота

бакалавра


на тему: «Сорбційне модифікування органічнополімерних іонітів
ксиленоловим оранжевим»

«Sorption modification of the organic ion-exchanger polymers by xylenic orange»

Виконала: студентка заочної форми навчання
напряму підготовки 6.040101 Хімія

Захарова Ганна Володимирівна

Керівник: к. х. н., доц. Гузенко О. М.


(підпис)

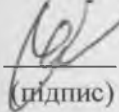
Рецензент: к. х. н., доц. Рахлицька О. М.

Рекомендовано до захисту:

Протокол засідання кафедри

№ 11 від 8 червня 2017 р.

Завідувач кафедри


(підпис)

к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.

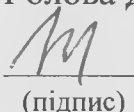
Захищено на засіданні ДЕК № 1

протокол № 43 від 15.06 2017 р.

Оцінка добре / С / 80

(за національною шкалою, шкалою ECTS, бали)

Голова ДЕК


(підпис)

д. х. н., проф. Ішков Ю.В.

Одеса – 2017

РЕФЕРАТ

Дипломна робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Одеського національного університету імені І. І. Мечникова і присвячена дослідженню особливостей сорбційного вилучення ксиленолового оранжевого (КО) органополімерними сорбентами аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1. Робота є частиною та логічним продовженням наукових досліджень, що проводяться за важливішою тематикою кафедри НДР №145 «Обґрунтування вибору методів концентрування, розділення та визначення мікрокількостей речовин з близькими фізико-хімічними властивостями».

Мета роботи: встановлення особливостей сорбційного вилучення ксиленолового оранжевого органополімерними сорбентами аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі.

Досліджено механізм формування адсорбційних шарів при вилученні КО на поверхні органополімерних сорбентів у статичному режимі. Шляхом обробки отриманих експериментальних даних розраховані масообмінні та термодинамічні параметри сорбційної системи.

Можлива область застосування: виявлення важких металів у водах різних категорій.

Ключові слова: модифікація, ксиленоловий оранжевий, аніонообмінник АВ-17-8, аніонообмінник Граніон АWA-G1.

Дипломна робота складається з: 41 стор. машинописного тексту, 9 рис., 9 табл., 42 використаних джерел літератури, додатку.

ЗМІСТ

	Стор.
ВСТУП	4
РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	5
1.1 Загальна характеристика органополімерних сорбентів.....	5
1.2 Використання ксиленолового оранжевого для модифікації поверхні сорбентів.....	8
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	15
2.1 Об'єкти дослідження та апаратура	15
2.2 Методики проведення експерименту	16
2.2.1 Методика підготовки іонітів для використання.....	16
2.2.2 Методика спектрофотометричного визначення КО	17
2.2.3 Оптимізація умов сорбції за методом латинських квадратів... ..	18
2.2.4 Методика вилучення КО за допомогою іонітів у статичному режимі.....	19
2.2.5 Методика вивчення десорбції КО з поверхні сорбентів	20
2.3. Результати та їх обговорення	21
2.3.1 Оптимізація умов сорбційного вилучення КО у статичному режимі.....	21
2.3.2 Дослідження процесу сорбційного вилучення КО органополімерними сорбентами у статичному режимі	23
2.3.3 Вивчення процесу десорбції КО з поверхні аніонітів	26
2.3.4 Термодинамічні характеристики іонного обміну гетерогенної системи «розчин КО – поверхня органополімерного сорбенту».....	27
ВИСНОВКИ	35
ЛІТЕРАТУРА	36
ДОДАТОК	42

ВСТУП

Перспективним напрямком розвитку фотометричних методів є контроль за вмістом токсичних металів у водах різних категорій, а також створення нових або використання вже відомих реагентів в якості селективних і чутливих органічних реагентів. Ксиленоловий оранжевий (КО) широко використовується в аналітичній хімії як індикатор у титруванні та реагент для спектрофотометричного визначення іонів металів [1, 2]. Тому досить цікавим є вивчення процесу модифікування поверхні сорбентів розчинами КО з подальшим визначенням іонів металів.

Інтерес для модифікування поверхні сорбентів представляють органополімерні іоніти, які характеризуються високими коефіцієнтами концентрування та можливістю розробки комбінованих методик сорбційно-спектроскопічного визначення речовин.

Мета роботи: встановлення особливостей сорбційного вилучення ксиленолового оранжевого органополімерними сорбентами аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі.

Для досягнення поставленої мети необхідно вирішити наступні *задачі*:

- отримати ряд градувальних графіків при різних значеннях рН;
- оптимізувати умови сорбційного вилучення КО за допомогою органополімерних сорбентів АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі;
- дослідити десорбцію КО з поверхні органополімерних сорбентів;
- побудувати ізотерми сорбції КО при різних температурах 20 – 25 – 30 – 35 – 40°C;
- розрахувати термодинамічні параметри сорбційної системи «КО – поверхня органополімерного сорбенту».

Методи дослідження: спектрофотометрія, рН-метрія, сорбція.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено особливості сорбційного вилучення КО аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі.
2. Оптимізовані параметри сорбційного вилучення КО органополімерними аніонообмінниками АВ-17-8 та Граніон АWA-G1 у статичному режимі:
 - система I «КО – сильноосновний аніоніт АВ-17-8»:
 $\text{pH } 5$; $\tau_{\text{конт}} = 90$ хв.; $m_c = 2$ г; $d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм;
 - система II «КО – слабоосновний аніоніт Граніон АWA-G1»:
 $\text{pH } 5$ та 9 ; $\tau_{\text{конт}} = 60$ хв.; $m_c = 0,6$ г; $d_3 = 0,43 \div 0,50$ мм.
3. Встановлено, що при обробці сорбентів після вилучення КО розчинами $\text{NaOH } 1\text{M}$ та H_2SO_4 1M та $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$ десорбція відбувається в обох системах, найбільший ступінь десорбції (65%) був у системі II після обробці 100 мл $\text{NaOH } 1\text{M}$.
4. За допомогою ізотерм адсорбції у гетерогенних системах «КО – сильноосновний аніоніт АВ-17-8» та «КО – слабо основний аніоніт Граніон АWA-G1» проведено порівняльний аналіз механізмів формування адсорбційного шару при вилученні КО при $\text{pH } 5$ та 9 у статичному режимі.
5. Розраховані значення статичної об'ємної ємності та термодинамічні параметри сорбційних систем «КО – сильноосновний аніоніт АВ-17-8» та «КО – слабо основний аніоніт Граніон АWA-G1». Показано, що формування адсорбційного шару відбувається мимовільно за змішаним механізмом.

ЛІТЕРАТУРА

1. Марченко З. Фотометрическое определение элементов / З. Марченко. – М.: Мир, 1976. – 185 с.
2. Органические реагенты в неорганическом анализе / [З. Хольцбехер, Л. Дивиш, М. Крал и др.]. – М.: Мир, 1979. – с. 331-334.
3. Иванов В.А., Гавлин О.Т., Илюхина Е.А., Горшков В.И. Температурная зависимость энтальпии обмена ионов кальция и натрия на полиметакриловых катионитах // Журн. Физической хм. – 2007. – Т.81, №11. –С. 1927-1931.
4. Бородин А. Б. Опыт применения ионообменных материалов марки Гранион в России / Бородин А. Б., Добрин Б. И., Петров С. В. — ЗАО НПП "Биотехпрогресс " // Энергетик, 2005. – № 1. – С. 36-39.
5. Корнеев С.В. Гібридні кремнезем-органічні матеріали з іммобілізованими комплексоутворюючими барвниками трифенілметанового ряду: добування, фізико-хімічні та комплексоутворюючі властивості: автореф. дис. на здобуття наук. ступеня к-та хім. наук: спец. 02.00.04 «Фізична хімія» / С.В. Корнеев. – Х., 2010. – 16 с.
6. Органо-кремнеземные материалы с иммобилизованными ксиленоловым оранжевым и кальцеином: получение, физико-химические свойства, обнаружение ионов металлов / Ю.В. Холин, С.В. Корнеев, И.В. Христенко [и др.] // Методы и объекты хим. анализа. – 2008. – Т. 3, №1. – С. 64 – 74.
7. Костенко Є.Є. Комплексоутворення Zr(IV) з твердофазним ксиленоловим оранжевим і його аналітичне застосування / Є.Є. Костенко // Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. – 2007. – №45. – С. 29 – 30.
8. Корнеев С.В. Визуальное обнаружение Cu(II), Zn(II), Pb(II) с помощью гибридного материала, полученного сорбционной иммобилизацией

- ксиленолового оранжевого на силикагеле / С.В. Корнеев, Ю.В. Холин, Ю.А. Галян // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2005. – Вип. 13, №669. – С. 125 – 127.
9. Костенко Є.Є. Взаємодія Zn(II) з іммобілізованим на аніонообміннику АВ-17×8 ксиленоловим оранжевим [Електронний ресурс] / Є.Є. Костенко. – Режим доступу: <http://dspace.nuft.edu.ua/jspui/bitstream/123456789/8180/3/24.pdf>. – [11.04.2017].
 10. Костенко Є.Є. Твердофазне спектрофотометричне визначення плюмбуму з використанням ксиленолового оранжевого / Є.Є. Костенко // Вісник Харківського нац. ун-ту. Хімія. – 2007. – Вип. 15, №770. – С. 104 – 108.
 11. Костенко Є.Є. Твердофазне спектрофотометричне визначення Hg(II) за допомогою ксиленолового оранжевого / Є.Є. Костенко, О.М. Бутенко // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. – 2014. – №4. – С. 44 – 48.
 12. Трохимчук А. Аналітична форма силікагелю, модифікованого ксиленоловим оранжевим, для визначення ванадію(V) / А. Трохимчук, О. Андріанова, О. Сірик // Вісник Київського нац. ун-ту ім. Тараса Шевченка. Хімія. – 2015. – №1. – С. 40 – 42.
 13. Singh S. On-line preconcentration and determination of lead in water by flow injection- flame atomic absorption spectroscopy using amberlite XAD-16 functionalized with xylenol orange / S. Suneeti, R. Saxena // Internat. J. Advance Research in Sci. Engineering. – 2014. – Vol. 3, Is.5. – P. 172 – 184.
 14. Щипунов Ю.А. Нанокompозитный материал с иммобилизованными кислотно-основными красителями, конъюгированными с полисахаридами / Ю.А. Щипунов, О.Н. Хлебников // Коллоидный журнал. – 2011. – Т. 73, №3. – С. 415 – 426.
 15. Impregnation of chelating agent 3,3-bis-N,N-bis-(carboxymethyl)aminomethyl-o-cresolsulfonephthalein in biopolymer chitosan. Adsorption equilibrium of Cu(II) in aqueous medium / L. Vitali,

- K.C. Justi, M.C.M. Laranjeira, V.T. Favere // *Polimeros: Ciencia e Tecnologia*. – 2006. – Vol. 16, No.2. – P. 116 – 122.
16. Kinetic and thermodynamic studies on the adsorption of xylenol orange onto MIL-101(Cr) / C. Chen, M. Zhang, Q. Guan, W. Li // *Chem. Engineering J.* – 2012. – Vol. 183. – P. 60 – 67.
 17. Simultaneous determination of ascorbic acid, epinephrine, and uric acid by differential pulse voltammetry using poly(3,3-bis[N,N-bis(carboxymethyl)aminomethyl]-o-cresolsulfonephthalein) modified glassy carbon electrode / A.A. Ensafi, B. Rezaei, S.Z. Mirahmadi Zare, M. Taei // *Sensors and Actuators B: Chem.* – 2010. – Vol. 150. – P. 321 – 329.
 18. Preparation of xylenol orange functionalized silica gel as a selective solid phase extractor and its application for preconcentration – separation of mercury from waters / J. Fan, C. Wu, Y. Wei [et al.] // *J. Hazardous Materials*. – 2007. – Vol. 145. – P. 323 – 330.
 19. Li N. Xylenol orange sorption on modified carboxymethyl cellulose / N. Li, B. Lin // *International conference on challenges in environmental science and computer engineering*. – 2010. – P. 337 – 340.
 20. Xiong X. Removal of xylenol orange from solutions by γ -cyclodextrin-grafted carboxymethyl cellulose / X. Xiong, C.B. Shao // *Advanced Materials Research Vols.* – 2011. – P. 1180 – 1183.
 21. Wronski G. Mechanism of sorption sulpho-derivative organic chelating agents on strong base anion exchanger amberlite IRA-402 by FT-IR/PAS and DRS methods / G. Wronski, S. Pasieczna-Patkowska, Z. Hubicki // *Eur. Phys. J. Special Topics*. – 2008. – Vol. 154. – P. 377 – 380.
 22. Zendehtel M. Intercalation of xylenol orange, morin and calmagite into NaY zeolite and their application in dye/zeolite modified electrode / M. Zendehtel, A. Babaei, Sh. Alami / *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* – 2007. – Vol. 59. – P. 345 – 349.

23. Белявская Т.А. Хроматографический анализ неорганических веществ / Т.А. Белявская, Т.А. Большова. – М.: Изд-во Московского университета, 1970. – 142 с.
24. Основы расчёта и оптимизации ионообменных процессов / [Сенявин М.М., Рубинштейн Р.Н., Веницианова Е.В. и др.]. – М.: Наука, 1972. – 170 с.
25. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Постыка А.И. Термодинамические и кинетические особенности динамики сорбции комплексов хрома ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8 // II Міжнародна наукова конференція "Хімічна термодинаміка і кінетика". Збірка доповідей. – Донецьк: ДВНЗ "ДонНТУ". – 12-14 вересня, 2012. – С. 164–166.
26. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М. Кинетика и термодинамика сорбции комплексов хрома с 1,5-дифенилкарбазидом и кармоaziном ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8 // Вестник ОНУ. Сер. Химия – 2012. – Т. 17. – Вып. 2 (42). – С. 65–73.
27. Гузенко Е.М. Особенности динамики сорбции комплекса 1,5-дифенилкарбазоната хрома(III) катионитами КУ-2-8 и КБ-4п-2 из вод разных категорий // Вестник ОНУ. Сер. Химия. – 2013. – Т.18, Вып. 1(45). – С. 64–70.
28. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С. Особенности массообмена при сорбции комплекса хрома (VI) с кармоaziном на анионите АВ-17-8 // Вестник ОНУ. Серия Химия. – 2006. – Т. 11. - Вып. 1. – С. 59–61.
29. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Ефимова И.С. Основные закономерности сорбции комплекса хрома(VI) с кармоaziном на анионообменнике АВ-17-8 // Вопросы химии и хим. технологии. – 2007. – №5. – С. 11 – 16.
30. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Щербакова Т.М. Моделирование динамического процесса сорбции комплекса хрома (VI) с 1,5-дифенилкарбазидом на катионите КУ-2-8 // Вестник ОНУ. Сер. Химия - 2004. – Т.11. – Вып. 9 - 10. – С. 107–116.

31. Гузенко Е.М., Чеботарёв А.Н. Физико-химические особенности распределения комплекса хрома с 1,5-дифенилкарбазидом на поверхности сильнокислотного и слабокислотного ионообменников // Матеріали всеукраїнської конференції з міжнародною участю "Хімія, фізика та технологія поверхні". – Київ. – 15-17 травня, 2013. – С. 37.
32. Чеботарёв А.Н., Гузенко Е.М., Постыка А.И. Термодинамические и кинетические особенности динамики сорбции комплексов хрома ионитами КУ-2-8 и АВ-17-8 // II Міжнародна наукова конференція "Хімічна термодинаміка і кінетика". Збірка доповідей. – Донецьк: ДВНЗ "ДонНТУ". – 12-14 вересня, 2012. – С. 164–166.
33. Řehák V. Metallochrome indikatoren VIII. Physikalisch-chemische untersuchung von xylenolorange und einige seiner chelate I. Dissoziationskonstanten von xylenolorange / V. Řehák, J. Körbl // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1960. – 25. – P. 797-810.
34. Giles C.H., McEwan T.H., Nakhwa S.N. et al. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids // J. Chem. Soc. – 1960. – № 10. – P. 3973–3993.
35. Анпилогова Г.Р., Афзалетдинова Н.Г., Муринова Ю.И. Кинетика сорбции платины(IV) и палладия(II) из солянокислых растворов анионитами сетчатой структуры // Журнал прикладной химии, 1998. – № 11. – С. 1791-1797.
36. Воропанова Л.А., Рубановская С.Г., Гетоева Е.Ю. Сорбция хрома (VI) из водных растворов на адсорбенте АМ-26 // Журнал прикладной химии, 1998. – № 9. – С. 1439-1444.
37. Чемерисова А.М., Журавлева Л.М., Фигуровская Н.П. Ионообменные процессы. Теоретические основы, расчет и аппаратурное оформление // Куйбышев: Химия, 1984. – 5 с.

38. Bilda D., Bilda N., Albu M. Кинетика сорбции иона кадмия на ионообменной и хелатной смолах // *Solv. Extr and Ion Exch*, 1999. – С. 1557 – 1569. – РЖХ.00.24 – 19Б2803.
39. Иванов В.А., Тимофеевская В.Д., Гавлина О.Т., Горшков В.И., Ярославцев А.А. Влияние температуры на обмен ионов и сорбцию воды на сшитых полиэлектролитах в процессах безреагентного разделения // *Журнал физической химии*, 2005. – Т.79, №8. – С. 1494-1498.
40. Pandey M.K., Velavendan P., Geetha R., Ahmed M.K., Koganti S.B. Conductometric determination of carbon in uranium carbide and its solution in nitric acid.// *J.Nucl. Sci and Technol*, 1998. – Т. 35, №5. – РЖХ 00.0 – 19Б2407.
41. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids / C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa [et al.] // *J. Chem. Soc.* – 1960. – № 10 – P. 3973–3993.
42. Фролов Ю.Т. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: [учеб. для вузов] / Ю.Т. Фролов. – М.: Химия, 1988. – 464 с.