

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

УДК 546.386+543.7

ТРОХИМЧУК Анатолій Костянтинович

**ПРОЦЕСИ КОМПЛЕКСОУТВОРЕННЯ НА ПОВЕРХНІ
МОДИФІКОВАНИХ КРЕМНЕЗЕМІВ ТА ЇХ
ВИКОРИСТАННЯ В НЕОРГАНІЧНОМУ АНАЛІЗІ**

02.00.01 - неорганічна хімія

02.00.02 - аналітична хімія

**Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
доктора хімічних наук**

Київ - 1997



00738126 (R)

Дисертація є рукописом.

Робота виконана на кафедрі неорганічної хімії
Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий консультант

Академік НАН України, доктор
хімічних наук, професор
Скопенко Віктор Васильович

Офіційні опоненти

1. доктор хімічних наук Філіппов Олексій
Павлінович, завідуючий лабораторією
інституту фізичної хімії НАН України
2. доктор хімічних наук Тихонова Лілія
Павлівна, завідуючий лабораторією
Наукового та інженерно-технологічного
Центру біотехнічних систем "Сонар"
НАН України
3. доктор хімічних наук Самчук Анатолій
Іванович, завідуючий відділом інституту
геохімії і мінералогії рудоутворення
НАН України

Провідна установа :

Інститут загальної та неорганічної хімії
НАН України, м. Київ

Захист відбудеться "30" червня 1997р. о 10.00 на
засіданні спеціалізованої ради Д 26.001.03 у Київському
національному університеті імені Тараса Шевченка
(252033, Київ, вул.Володимирська 60, Велика хімічна аудиторія)

З дисертацією можна ознайомитися в науковій бібліотеці Київського
національного університету.

Автореферат розісланий "29" червня 1997р.

Вчений секретар спеціалізованої
вченої ради кандидат хімічних наук

Горlach В.Ф.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність проблеми. Хімія поверхні неорганічних речовин є одним з об'єктів, що найбільш досліджувалися в останні роки. Виникла нова галузь науки, яка пов'язана з дослідженням речовин, до поверхні яких прищеплені неорганічні та органічні сполуки різної хімічної природи. Останні часто містять донорно-активні центри і утворюють досить міцні "поверхневі" комплекси склад, будова і стійкість яких залежить не тільки від хімічної природи іону металу і донорного атома, а й від хімічної природи і структурних характеристик неорганічної матриці. Дослідження будови і стійкості комплексів іміобілізованих на неорганічних носіях є новим науковим напрямком в області координаційної хімії.

Закріплення на поверхні неорганічних носіїв різноманітних сполук, що містять донорні атоми, дозволяє створити принципово нові сорбенти. Дослідження останніх років, в тому числі і наші, підтвердили широкі можливості таких сорбентів, перш за все для експресного аналізу мікрокількостей важких, рідких та благородних металів..

Метою дисертаційної роботи є розвиток галузі координаційної хімії, яка пов'язана з вивченням особливостей процесів комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів, порівняння цих процесів з подібними в розчині та використання названих реакцій в неорганічному аналізі. В зв'язку з цим вирішувались наступні задачі:

- визначення кількісної характеристики процесів комплексоутворення на поверхні модифікованих неорганічних носіїв;
- розробка методів синтезу хімічно модифікованих кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими і іоногенними групами;
- вивчення процесів комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів з неводних розчинів; визначення впливу природи розчинника на склад, будову і стійкість утворених на поверхні комплексів;
- вивчення закономірностей комплексоутворення важких та благородних металів на модифікованих кремнеземах та їх використання для прогнозування аналітичних та технологічних можливостей модифікованих кремнеземів;
- дослідження утворення різнолігандних комплексів металів на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів та використання цих комплексів в неорганічному аналізі мікрокількостей металів ;
- створення на основі розроблених сорбентів і досліджень процесів комплексоутворення нових, більш ефективних з існуючими, методик концентрування і аналізу тяжких та благородних металів в природних та стічних водах, гірських породах, тощо;

– вивчення процесів іонного обміну на поверхні кремнеземів з неводних розчинів аміних комплексів металів і шляхів використання металовмісних кремнеземів.

Наукова новизна. Вперше, виходячи з моделі полідентатного зв'язування, показано, що процеси комплексоутворення на поверхні модифікованих неорганічних носіїв можна кількісно характеризувати величиною еквівалентного ступеня координації металу.

Розроблені нові ефективні методи одержання модифікованих носіїв, що містять різні за природою донорні центри.

Вперше розглянутий вплив природи розчинника на склад, будову та стійкість комплексів, що утворюються на поверхні модифікованих кремнеземів.

Проведені систематичні дослідження процесів комплексоутворення в водних розчинах на поверхні модифікованих кремнеземів з прищепленими N-, N,S-, P-, P,S- вмісними донорними атомами та іоногенними групами з важкими (цинк, кадмій, свинець, ртуть) та благородними (срібло, золото, метали платинової групи) металами в залеженості від кислотності, іонного середовища, концентрації металу в розчині. Запропоновані сорбенти для вирішення конкретних практичних завдань пов'язаних з вилученням і аналізом металів.

Практичне значення роботи. Розроблені прості методи одержання хімічно модифікованих кремнеземів. На основі вивчення процесів комплексоутворення на їх поверхні, оптимальних умов сорбції десорбції іонів металів розроблено ряд гібридних і комбінованих методик визначення цинку, кадмію, свинцю, неорганічної та органічних форм ртуті в природних та промислових водах з можливістю проведення сорбційного концентрування в польових умовах. Ці методи можуть бути використані для екологічного моніторингу.

Розроблений спосіб сорбційного концентрування і послідовного визначення золота в природній воді атомно-абсорбційним методом з граничним визначенням 5нг/л, що дає можливість з мінімальними затратами визначати ореоли знаходження золота, а при необхідності і інших благородних металів (срібла, паладію, платини).

Розроблені ефективні методики сорбційно-атомно-абсорбційного та фотометричного визначення срібла, золота, паладію та платини в гірських породах. Граничне визначення цих металів – 0,001г/т.

Одержані хімічно модифіковані кремнеземи можуть також бути використані в якості сорбентів для хроматографічного розділення іонів металів, в технологічних процесах для вилучення благородних металів з розчинів, що містять великі кількості кольорових металів, в якості сенсорів для визначення концентрації мінеральних та органічних кислот і кисню в присутності парів води та органічних речовин.

На основі наукових даних по створенню металовмісних кремнеземів, можливе створення еталонних зразків вмісту кольорових, важких та

благородних металів в широкому діапазоні їх складу та концентрацій, призначених для контролю визначення цих металів фізичними, чи фізико-хімічними методами.

Розроблені нами методики аналізу важких та благородних металів впроваджені на кількох підприємствах та організаціях бувшого СРСР, а в останні роки в Україні в системі Геолкому, Мінпрому, лабораторіях НАН України, а також деяких організаціях Росії.

На захист виконяться наступні положення:

-Новий науковий напрямок – вплив середовища на процеси комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів.

-Нові підходи до оцінки комплексоутворюючої здатності сорбентів в інтервалі макро- і мікроконцентрацій сорбованого металу, що знаходиться в розчині.

-Співставлення процесів комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів з подібними в гомогенних системах (водні і неводні розчини).

-Умови утворення металовмісних кремнеземів при їх взаємодії з неводними розчинами аміанних комплексів металів. Можливості практичного застосування металовмісних кремнеземів.

-Одержання хімічно модифікованих кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими чи йоногенними групами.

6.Практичне застосування хімічно модифікованих кремнеземів для аналізу мікрокількостей важких та благородних металів в природних та промислових об'єктах, а також в аналізі кисню і концентрованих мінеральних та органічних кислот.

Внесок автора в наукові розробки, які виконані в співавторстві і увійшли в дисертацію, складався в формуванні напрямку, загальній постановці завдання, активній участі на всіх етапах експериментальних досліджень, їх аналізі та тлумаченню.

Апробація роботи. Окремі частини дисертації доповідались і обговорювались на міжнародних, Всесоюзних (бувшого СРСР) та Республіканських конференціях, в тому числі: Всесоюзному симпозіумі з хімії поверхні неорганічних матеріалів (Київ, 1977), IX Українській Республіканській конференції з неорганічної хімії (Львів, 1977), XIV Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Москва, 1978), Всесоюзній нараді по каталізаторам процесів одержання і перетворення сірчистих сполук (Новосібірськ, 1979), X Українській Республіканській конференції з неорганічної хімії (Сімферополь, 1981), XV Всесоюзній Чугаєвській нараді з хімії комплексних сполук (Київ, 1985), 5-й Всесоюзній нараді з хімії неводних розчинів неорганічних і комплексних сполук (Ростов - на - Дону, 1985), Всесоюзному симпозіумі з біотехнологічних і хімічних методів охорони оточуючого середовища (Самарканд, 1988), VI Всесоюзній конференції по органічним реактивам в аналітичній хімії (Саратов, 1989), III Всесоюзній конференції з методів концентрування в аналітичній хімії (Черноголовка,

1990), Всесоюзній конференції "Аналіз-90.Сучасні методи аналізу металів, сплавів, об'єктів оточуючого середовища" (Іжевськ, 1990), XV Менделєєвському з'їзді з загальної і прикладної хімії (Мінськ, 1993), XXIII міжнародній нараді з фізики взаємодії заряджених часток з кристалами (Москва, 1993), Міжнародній конференції по благородним та рідкісним металам (Донецьк, 1994), XVIII Чугаєвській нараді з хімії координаційних сполук (Москва, 1996), XVI міжнародній Черняєвській нараді з хімії, аналізу і технології платинових металів (Екатеринбург, 1996).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 41 стаття в провідних вітчизняних та закордонних наукових виданнях, зроблено ряд доповідей на міжнародних та вітчизняних конференціях, одержано 9 авторських свідоцтв.

Будова і об'єм дисертації. Дисертація складається з вступу, шести розділів, висновків, списку літератури і додатку. Вона містить 360 сторінок з врахуванням 89 таблиць і 97 рисунків. Бібліографія - 310 найменувань.

Перший розділ присвячений критичному розгляду сучасних поглядів на взаємодію іонів з лігандами, які закріплені на поверхні органічного, чи неорганічного носія. Показана неспроможність використання рівноважних констант комплексоутворення для практичних цілей, зв'язаних з сорбційними процесами.

Показана інформативність і наглядність запропонованої кількісної характеристики - еквівалентного ступеня координації металу, як величини, що визначає сорбційну здатність комплексу до певного металу і таким чином оцінювати його аналітичні і технологічні можливості.

Другий розділ присвячений синтезу хімічно модифікованих кремнеземів на основі матриць активованих амінопропільними групами. В ній розглянуті методи одержання, ідентифікації, гідролітична стійкість, протолітичні властивості сорбентів. Розглянуті сенсори, створені на їх основі.

В **третьому розділі** представлені вперше проведені нами комплексні дослідження по впливу природи розчинника на процеси комплексоутворення на ХМК. Розглядається вплив діелектричної проникливості і донорних чисел розчинника на міцність поверхневих комплексів.

В **четвертому розділі** розглядаються закономірності сорбції з водних розчинів - цинку (II), кадмію (II), свинцю (II), неорганічної та органічної форм ртуті, а також срібла (I) на сорбентах, які модифіковані похідними тіосечовини. Розглянуті умови утворення на поверхні змішанолігандних комплексів.

Описані розроблені нами гібридні і комбіновані методики визначення елементів першої групи токсичності (Hg, Zn, Cd, Pb) а також Ag в природній і стічній водах, гірських породах тощо.

П'ятий розділ присвячений розгляду процесів сорбції золота та металів платинової групи на комплексоутворюючих та іоногенних сорбентах і їх аналітичному використанню. Запропоновані методики сорбційно-атомно-

абсорбційного, сорбційно-фотометричного, сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення благородних металів в воді, гірських породах та промислових об'єктах.

В *шостому розділі* представлені результати дослідження іонного обміну на аеросилах при контакті з неводними розчинами аміних комплексів. Досліджено взаємозв'язок між основністю амінів, будовою і стійкістю комплексів в розчині і ступенем модифікування поверхні.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

Однією з цілей наших досліджень є розробка методів, які дозволили б кількісно характеризувати рівноважні процеси на поверхні комплексоутворюючих сорбентів.

Як характеризувати міцність комплексів, що утворюються на поверхні ?



До сьогодні не існує єдиної точки зору з приводу методів розрахунку рівноваг з участю закріплених на поверхні лігандів. Можна назвати два основні підходи визначення β_n . Перший - за методом Грегора, згідно якого значення β_n розраховується за рівнянням (2):

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (2)$$

Математичний апарат, який використовував Грегор, по своїй суті є модифікацією класичного методу Бьерума. При цьому незрозуміло, до чого відносити концентрацію привитого ліганду - до об'єму чи до маси сорбенту? Ця проблема знімається при використанні моделей полідентатного зв'язування в яких n молекул лігандів, що приймають участь в комплексоутворенні, розглядаються як один ліганд (L_n) (другий підхід - Філіппов, Кудрявцев)

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L_n]} \quad (3)$$

Не дивлячись на суттєвий вклад цих вчених в розуміння процесів комплексоутворення на поверхні ХМК цей підхід має ряд недоліків і "використання запропонованого методу розрахунку констант зв'язування іонів металу іонами, очевидно, визначається ступінню відповідності між прийнятою моделлю і реальними системами" (Філіппов).

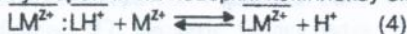
Всі вказані підходи ведуть до визначення відносних констант стійкості комплексів металів з фіксованими на поверхні лігандами. Ці величини термодинамічно не обґрунтовані, оскільки незалежно від використаної форми запису закону діючих мас при розрахунках β_n , гетерогенна рівновага ліганд (поверхні сорбенту) — метал (розчин) прирівнюється до гомогенної. Крім того, в залежності від геометричних параметрів сорбенту і ступеня його заповнення органічними лігандами склад і стійкість комплексів може суттєво змінюватись. Можливо утворення на поверхні одноразово декількох

комплексних форм. Навіть при утворенні на поверхні комплексів одного складу їх стійкість на різних ділянках поверхні може бути різною, оскільки внаслідок різної орієнтації функціональних груп закріплених лігандів можливо утворення різних типів координаційних поліедрів, тобто суміші геометричних ізомерів. Це підтверджено нами експериментально.

Як критерій сорбційної активності можна використати ступінь вилучення металу з розчинів R або коефіцієнт розподілу D (в $\text{см}^3/\text{г}$). Ці величини досить наочні, однак вони не є постійними і залежать від вихідної концентрації металу у розчині.

При розгляді сорбційних процесів у водних розчинах, в якості кількісної характеристики, що визначає стійкість комплексів на поверхні, використовують рН п'ятидесятивідсоткової сорбції металу (pH_{50}). Нами проаналізовані фактори, що впливають на величину pH_{50} .

Розглянемо випадок утворення на поверхні комплексу еквімолярного складу



($\bar{\text{L}}$ — монодентатний ліганд на поверхні сорбенту).

Константа рівноваги для (4) виражається рівнянням

$$K_p = \frac{[\text{LM}^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{M}^{2+}][\text{LH}^+]} \quad (5)$$

При 50%-ій сорбції металу $[\text{LM}^{2+}] = [\text{M}^{2+}]$. Тоді рівняння (5) приймає вигляд:

$$\frac{\beta_1}{K_{\text{H}^+}} = \frac{[\text{H}^+]}{[\text{LH}^+]} \quad (6)$$

де $[\text{LH}^+] = C_L^0 - C_{\text{M}^{2+}}^0 / 2 - [\bar{\text{L}}]$ (C_L^0 і $C_{\text{M}^{2+}}^0$ — відповідно вихідні концентрації ліганду і металу). Таким чином $[\text{H}^+]$, що відповідає 50%-ій сорбції металу виражається рівнянням:

$$[\text{H}^+]_{50} = \frac{\beta_1}{K_{\text{H}^+}} \left(C_L^0 - \frac{C_{\text{M}^{2+}}^0}{2} \right) - \frac{\beta_1}{K_{\text{H}^+}} [\bar{\text{L}}] \quad (7)$$

Враховуючи, що при 50%-ій сорбції металу $\beta_1 = 1/[\bar{\text{L}}]$, запишемо:

$$[\text{H}^+]_{50} = \frac{\beta_1}{K_{\text{H}^+}} \left(C_L^0 - \frac{C_{\text{M}^{2+}}^0}{2} \right) - \frac{1}{K_{\text{H}^+}} \quad (8)$$

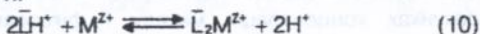
Якщо сорбція металу проходить при значному надлишку ліганду ($C_L^0 \gg C_{\text{M}^{2+}}^0$), то рівняння (8) має вигляд:

$$[\text{H}^+]_{50} = \frac{\beta_1}{K_{\text{H}^+}} C_L^0 - \frac{1}{K_{\text{H}^+}} \quad (9)$$

Таким чином, як видно з рівняння (9) рН, що відповідає 50%-ій сорбції металу залежить не тільки від стійкості поверхневого комплексу і рК ліганду, але й від вихідної концентрації ліганду і металу в розчині, що підтверджено

нами експериментально. З вищенаведеного слідує, що величина pH_{50} не є постійною величиною і не може бути кількісною характеристикою взаємодії металів з імобілізованими функціональними групами. Співставлення величин pH_{50} сорбції металу на різних комплексоутворюючих сорбентах, як слідує з рівняння (9) коректно проводити тільки в випадку однакових умов сорбції (C_L^0 і $C_{M^{2+}}^0$).

Розглянемо утворення комплексів L_nM^{2+} , описуючи рівноважні процеси, що проходять на поверхні сорбенту подібно до опису гомогенних систем. Тоді для рівноваги:



$$K_p = \frac{[\bar{L}_2M^{2+}][H^+]^2}{[\bar{L}H^+]^2[M^{2+}]} \quad (11)$$

Враховуючи, що $K_p = \frac{\beta_2}{K_{H^+}^2}$ і розраховуючи $[H^+]_{50}$ аналогічно вище наведеним роздумам для рівноваги (10), одержуємо:

$$[H^+]_{50} = \frac{\sqrt{\beta_2}}{K_{H^+}} \left(C_L^0 - C_M^0 \right) - \frac{1}{K_{H^+}} \quad (12)$$

При $C_L^0 \gg C_M^0$ рівняння (12) приймає вигляд:

$$[H^+]_{50} = \frac{\sqrt{\beta_2}}{K_{H^+}} C_L^0 - \frac{1}{K_{H^+}} \quad (13)$$

При утворенні на поверхні носія комплексу L_nM^{2+} маємо (14):

$$[H^+]_{50} = \frac{\sqrt[n]{\beta_n}}{K_{H^+}} \left(C_L^0 - \frac{n C_{M^{2+}}^0}{2} \right) - \frac{1}{K_{H^+}} \quad (14)$$

При $C_L^0 \gg C_{M^{2+}}^0$

$$[H^+]_{50} = \frac{\sqrt[n]{\beta_n}}{K_{H^+}} C_L^0 - \frac{1}{K_{H^+}} \quad (15)$$

Враховуючи, що $\beta_1 = K_1$, $\beta_2 = K_1 \cdot K_2$, ..., $\beta_n = K_1 \cdot K_2 \cdot \dots \cdot K_n$ і, що як правило, $K_1 > K_2$, $K_2 > K_3$, ..., $K_{n-1} > K_n$ слідує, що $\beta_1 > \sqrt[2]{\beta_2} > \sqrt[3]{\beta_3} > \dots > \sqrt[n]{\beta_n}$. Таким чином з рівнянь (14,17) слідує, що чим більше поверхневих лігандів буде координовано металом при одному і тому ж значенні C_M^0 , тим менше буде значення $[H^+]_{50}$, тобто більше значення pH_{50} , що немає смислу. Це ще раз свідчить про те, що застосування закону діючих мас до процесів, що проходять в гетерогенних системах, з використанням методу Грегора, являється хибким напрямком.

На нашу думку, інформативною і наглядною кількісною характеристикою може служити еквівалентна ступінь координації металу (α_n), чи рівноважна концентрація металу, що їй відповідає $[M_n]$.

Величина α_e визначається при мольному відношенні $C_{Ln}^o : C_M^o = 1$, що відповідає стехіометричному складу утвореного на поверхні комплексу $\overline{L_nM}$. Виходячи з моделі полідентатного зв'язування, значення C_{Ln}^o дорівнює C_L^o/n , де C_L^o — концентрація прищеплених молекул ліганду. Таким чином,

$$\alpha_e = C_M^k / C_M^o \cdot 100\% = \left(C_M^o - [M_e] / C_M^o \right) \cdot 100\% \quad (16)$$

де C_M^o — вихідна концентрація металу; C_M^k — концентрація координованого металу; $[M_e]$ — рівноважна концентрація металу в еквівалентній точці (в подальших розрахунках концентрація металу і фіксованих на поверхні частинок віднесені до об'єму розчину).

Розглянемо випадок сорбції металу із розчинів при постійних масі сорбенту, об'ємі розчину ($C_{Ln}^o = \text{const}$) і змінної концентрації металу. Ізотерму сорбції можна представити у вигляді двох ділянок, що відповідають області надлишку ліганду і області надлишку металу. При ($C_{Ln}^o > C_M^o$ де C_M^o — вихідна концентрація металу в цій точці) концентрація утвореного комплексу лімітується металом і $\lim_{\alpha_e \rightarrow 1} C_{Ln}^k = C_M^o$. Оскільки α_e завжди менше одиниці, то цій теоретично можливій концентрації комплексу повинна відповідати рівноважна концентрація металу $[M]^x$:

$$[M]^x = \frac{C_{Ln}^o}{C_L^o} [M_e] \quad (17)$$

Величина $[M]^x$ відображає рівноважну концентрацію металу, обумовлену електролітичною дисоціацією комплексу, утвореного на поверхні, без врахування впливу надлишку ліганду. Між тим вплив надлишкової концентрації ліганду, ковалентно зв'язаного з поверхнею, на гетерогенну рівновагу (1) є основним питанням при тлумаченні стійкості металокомплексів, що утворюються на поверхні, оскільки прищеплені до поверхні сполуки мають обмежений ступінь вільності і рухомість, порівнянні з їх станом в розчині.

Експериментально встановлено, що концентрація координованого металу (C_M^k) при $C_{Ln}^o > C_M^o$ описується рівнянням

$$C_M^k = C_M^o - \frac{C_{Ln}^o}{C_L^o} [M_e] + \frac{\Delta C_{Ln}}{C_{Ln}^o} \cdot \frac{C_M^o}{C_L^o} [M_e] \cdot \alpha_e \quad (18);$$

чи виходячи з рівняння (17)

$$C_M^k = C_M^o - [M]^x + \frac{\Delta C_{Ln}}{C_{Ln}^o} [M]^x \alpha_e \quad (19)$$

Тобто додаткова концентрація металу C_M^k , що обумовлена надлишком ліганду на поверхні сорбенту, виражається рівнянням

$$C_{M_i}^{д.к.} = \frac{\Delta C_{L_n}}{C_{L_n}^o} |M_i|^x \alpha_o \quad (20)$$

Перетворюючи рівняння (20), одержуємо:

$$C_{M_i}^к = C_{M_i}^o - |M_i|^x \left(1 - \frac{\Delta C_{L_n}}{C_{L_n}^o} \alpha_o \right) \quad (21)$$

При надлишку металу кількість утвореного на поверхні металокомплексу $\overline{L_n M}$ лімітується $C_{L_n}^o = \text{const}$. При $C_M^o : C_{L_n}^o = 1$ $|M_o| = |L_{no}|$. Виходячи з експериментальних даних встановлено, що при $C_{M_i}^o > C_{L_n}^o$ $C_{M_i}^к$ визначається рівнянням

$$C_{M_i}^к = C_{L_n}^o - |L_{no}| + \frac{\Delta C_{M_i}}{C_M^o} |L_{no}| \alpha_o \quad (22);$$

замінивши $|L_{no}|$ на $|M_o|$ і здійснивши відповідні перетворення, одержуємо

$$C_{M_i}^к = C_{L_n}^o - |M_o| \left(1 - \frac{\Delta C_{M_i}}{C_M^o} \alpha_o \right) \quad (23),$$

де $\Delta C_{M_i} = C_{M_i}^o - C_{L_n}^o$.

Загальний вигляд залежностей $C_{M_i}^к / C_{L_n}^o = f(C_M^o / C_{L_n}^o)$ при $C_{L_n}^o = \text{const}$, які розраховані по рівнянням (19) і (23) для різних значень α_o утвореної на поверхні комплексної сполуки $\overline{LM}$, представлений на рис.1. Оскільки в гетерогенній моделі комплексоутворення п молекул ліганду розглядаються як один ліганд, то такі залежності повинні спостерігатися для будь-яких комплексів складу $L_n M$. З рис.1. слідує, що при низьких значеннях α_o не завжди можна зробити правильний висновок про стехіометричний склад сполуки, що утворюється – $\overline{L_n M}$. Не дивлячись на уявне досягнення граничної сорбції (див., наприклад, рис.1., криву 1), що начебто дозволяє визначити стехіометричне відношення $\overline{L:M}$ в утвореній комплексній сполуці, насправді повне заповнення поверхні металом досягається при таких значних концентраціях в розчині, коли визначення $C_{M_i}^к$ з достатньою імовірністю важко, оскільки $C_M^o \gg C_{M_i}^к$. При надлишку металу

$$C_{M_i}^к = C_{L_n M(i)}^o - \frac{C_{L_n M(i)}^o}{C_M^o} |M_o| + \frac{\Delta C_{M_i}}{C_M^o} \cdot \frac{C_{L_n M(i)}^o}{C_M^o} |M_o| \alpha_o \quad (24)$$

де $\Delta C_{M(i)}^к$ — надлишкова концентрація металу, що дорівнює $C_M^o - C_{L_n(i)}^o$. Зробивши перетворення з рівнянням (24), одержуємо

$$C_{M_i}^к = C_{L_n M(i)}^o - \frac{C_{L_n M(i)}^o}{C_M^o} |M_o| \left(1 - \frac{\Delta C_{M_i}}{C_M^o} \alpha_o \right) \quad (25)$$

При надлишку ліганду $C_{M_1}^K$ розраховується по рівнянню:

$$C_{M_1}^K = C_M^o - [M_e] + \frac{\Delta C_{L_n}^o}{C_{L_n}^o} [M_e] \alpha_e. \quad (26)$$

Розрахункові і експериментальні дані одержані при дослідженні сорбції складають менш ніж 10%. Це можна співставити з результатом аналітичних визначень.

З рівняння (18) слідує, що при утворенні на поверхні сорбенту стійких комплексів ($\lim C_{M_1}^K = C_M^o$) зміна об'єму розчину визначається $[M_e] \rightarrow 0$ і, в певних межах, не буде впливати на значення рівноважної концентрації металу, оскільки концентрація утвореного на поверхні комплексу ML_n і концентрація вільних від координації лігандів суттєво не зміниться. Таким чином, таку систему можна вподобити комплексній сполуці, яка погано розчиняється, з тією лише різницею, що електролітична дисоціація поверхневої комплексної сполуки при контакті з розчином веде до переходу в розчин тільки однієї її складової частини-іону металу. Цей висновок підтверджений багатьма експериментальними даними (як приклад див. табл.1)

Загальновідома аномальна сорбція іонів металів при їх сорбції з розчинів низької концентрації. Ця аномалія заключається в різкому падінні ступеня вилучення металу після досягнення певного порогу його концентрації в розчині. Таке здаване протиріччя закону діючих мас, як правило, в літературних джерелах пояснюється "складними процесами гідролізу", що проходять при дуже низьких концентраціях солей і, як наслідок, слабкою сорбцією продуктів гідролізу. Аномальну сорбцію іонів металів в області низьких концентрацій не пояснює жодна модель. Як вказувалось вище, концентрація координованого металу в області $C_{L_n}^o > C_{M_1}^o$

визначається рівнянням (18). Це рівняння повинно "працювати" до тих пір, доки ступінь заповнення поверхні металом достатня для впливу на нього прищеплених лігандів. По мірі зменшення ступеня заповнення поверхні металом на ній залишаються ліганди, які за рахунок обмеження ступенів свободи не мають ніякого впливу на сорбований метал.

Таким чином, є суттєва різниця між комплексоутворенням у гомогенному середовищі і на поверхні комплексоутворюючих сорбентів. У гомогенному середовищі, виходячи з закону діючих мас, збільшення відношення C_L^o/C_M^o завжди веде до зростання ступеня закомплексованості. При комплексоутворенні на поверхні, ця залежність має складний характер. В області низьких ступенів заповнення поверхні металом, тобто зростанні $C_{L_n}^o/C_M^o$, ступінь сорбції металу (чи коефіцієнт розподілу) зменшується. Ці закономірності характерні для всіх типів сорбентів — комплексоутворюючих, іонообмінних, чи таких де сорбція проходить одноразово по комплексоутворюючому та іонообмінному механізму.

Для практичних цілей, найбільш цінні сорбенти з високим коефіцієнтом розподілу металу, тобто коли $[M_e] \ll C_M^o$. Можна в першому наближенні вважати, що $[M_e]$ є величиною, що характеризує властивості сорбенту по відношенню до даного металу.

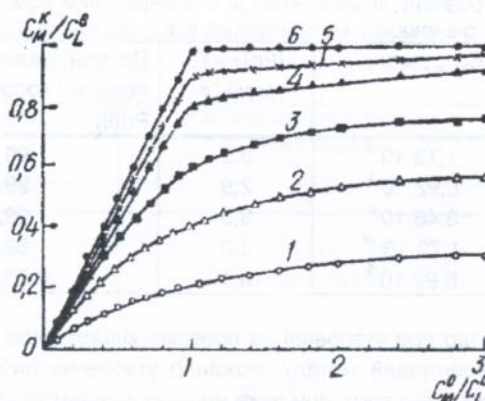


Рис. 1. Розраховані залежності C_M^K / C_L^0 від C_M^0 / C_L^0 ($C_L^0 = \text{const}$) комплексу LM, який утворюється на поверхні при різних значеннях $\alpha_m, \%$: 1-20; 2-40; 3-60; 4-80; 5-90; 6-99.

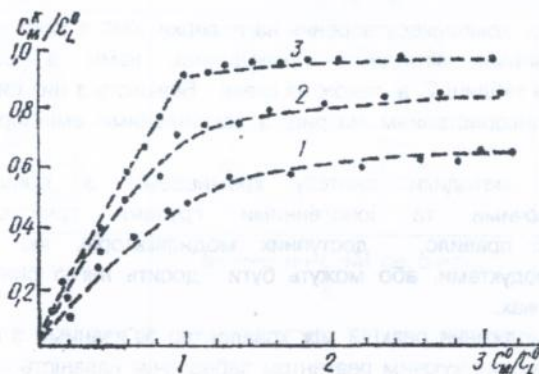


Рис. 2. Розраховані (---) і експериментальні (•) значення $C_M^K / C_L^0 = f[C_M^0 / C_L^0]$ для сорбції перхлоратів нікелю (II) (1), кобальту (II) (2) і міді (II) (3) з ацетонітрильних розчинів

Таблиця 1.

Вплив об'єму розчину, який контактує з поверхневим комплексом 2БПТСС · Pd(II) на рівноважну концентрацію Pd(II) ($C_1/C_{Pd}=1,1, m_{\text{сорб}}=0,3\text{г}$).

Об'єм розчину, мл	C_{Pd}^0 , моль/л	$[Pd] \cdot 10^6$, моль/л	Процент залишеного на поверхні координованого Pd(II)
10	$1,73 \cdot 10^{-3}$	3,5	99,8
25	$6,92 \cdot 10^{-4}$	2,9	99,6
50	$3,46 \cdot 10^{-4}$	3,0	99,1
100	$1,73 \cdot 10^{-4}$	3,0	82,6
250	$6,92 \cdot 10^{-5}$	3,1	55,2

Слід відмітити, що при утворенні на поверхні кількох типів комплексів в області низьких концентрацій металу, можливо утворення найбільш міцних координаційних форм. Крім того, при дуже низьких концентраціях металу, слід враховувати і сорбцію металу, зумовлену фізичними силами. Внаслідок цього розраховане значення $[M_i]$ може бути дещо вище практично одержаного. Не дивлячись на це, $[M_e]$ є хорошим критерієм для оцінки сорбційної здатності комплексів і можливостей їх практичного застосування в аналітичній хімії і хімічній технології.

Дослідження комплексоутворення на поверхні ХМК з закріпленими на поверхні органічними лігандами проводились нами з сорбентами представленими в таблиці 2, а також на схемі. Більшість з них синтезовано нами вперше з використанням матриці з закріпленими амінопропільними групами.

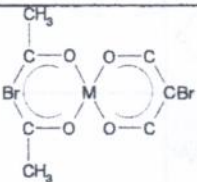
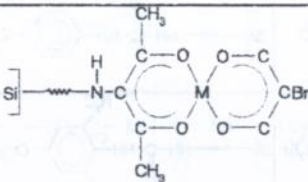
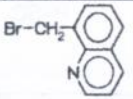
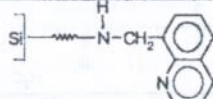
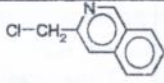
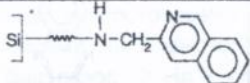
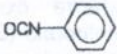
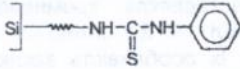
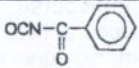
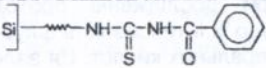
Розроблені методики синтезу кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими та іоногенними групами ґрунтуються на використанні, як правило, доступних модифікаторів, які являються комерційними продуктами, або можуть бути досить легко синтезовані в лабораторних умовах.

Повнота проходження реакцій між ковалентно зв'язаними з поверхнею аміногрупами та модифікуючим реагентом забезпечує наявність на поверхні тільки одного типу функціональних груп, які здатні утворювати комплекси з іонами металів. Використання для цих цілей модифікаторів, які містять ізоціанатні та ізотіоціанатні групи дозволяє досягти поставленої мети.

Завдяки використанню модифікаторів з "блокованими" ізоціанатними групами вирішена проблема синтезу ХМК в неводних розчинах без особливих передосторог відносно води. Це значно пролегшує процес синтезу ХМК і до того ж дозволяє їх одержувати з високою відтвореністю: різниця в концентрації прищеплених груп при паралельних синтезах складала не більше 20%.

Таблиця 2

Хімічно модифіковані кремнеземи, які синтезовані на основі кремнеземів активованих амінопропілними групами¹.

Модифікатор	Хімічно модифікований кремнезем	Скорочена назва, література
1	2	3
$\text{CH}_3-\overset{\text{O}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	$\left[\text{Si} \right] \text{---} \text{N}=\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}=\overset{\text{OH}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{CH}_3$	R - асас
 $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$	 $M = \text{Cu}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Pd}^{2+}$	
		8-МХАПА
		2-МХАПА
$\text{OCN}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	$\left[\text{Si} \right] \text{---} \text{NH}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{ }}{\text{C}}}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	АПТСС
		ФПТСС
		БПТСС

¹ $\left[\text{Si} \right] \text{---}$ є скороченим позначенням $\left[\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-(\text{CH}_2)_3 \right]_n$.

1	2	3
		ТБТС
		P-SC

де X = NH₂NCH₃, S

Окрему групу представляють кремнеземи та пористе скло з прищепленими 1 - алкіл - 2- аміно - 3 - гетарилпірроло-(2,3b)-хіноксаліновими групами. Їх особливість заключається в повній відсутності сорбційної здатності по відношенню до іонів металів в кислотному середовищі. Проте, при дослідженні протолітичних властивостей цих силікагелей, виявилось, що їх інтенсивність флуоресценції суттєво змінюється від pH і концентрації мінеральних кислот. Ця залежність досить складна: в pH області інтенсивність флуоресценції зі зменшенням кислотності середовища, зростає, тоді як в області концентрацій 2-10 М вона падає з ростом вмісту кислоти в розчині. Це явище зумовлене наявністю в прищеплених до кремнезему молекулах 1 - алкіл - 2- аміно - 3 - гетарилпірроло-[2,3b]-хіноксалінів принаймні трьох протонованих форм. Зміна концентрації кислоти в більшій ступені впливає на інтенсивність

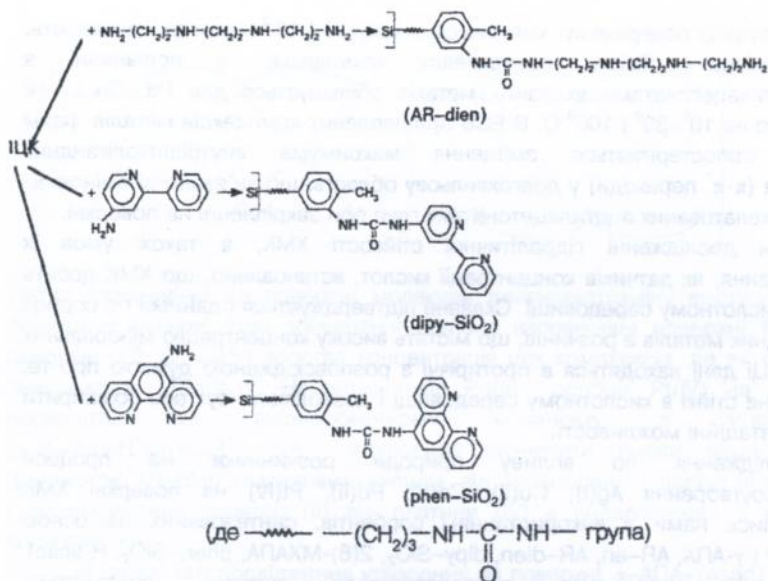


Схема синтезу кремнеземів на основі кремнезему активованого ізоціанатними групами.

флуоресценції, чим на оптичну густину. Це свідчить про те, що ріст чи зменшення інтенсивності флуоресценції в більшій мірі зумовлений квантовим виходом флуоресценції при протонуванні.

При використанні кремнезему, чи пористого скла з прищепленими молекулами 2 - аміно - 3 - бензтіазол -2- іл - пірроло -[2,3b]-хіноксаліну (АБПХС), лінійна залежність вимірюваного сигналу від вмісту кислот спостерігається в інтервалах: 4.1-5.9М CH₃COOH, 4.5-6.8М HCl, 5.1-7.5М H₂SO₄, 6.7-8.0М H₃PO₄. У вказаних інтервалах концентрації кислот відносно стандартне відхилення не перевищує 0.05 (n=6, P=0.95). Сорбент не змінює своїх оптичних характеристик при знаходженні в розчинах 8М сірчаної кислоти принаймні на протязі доби і може багаторазово використовуватись при виконанні аналізів.

Властивість АБПХС працювати в різних середовищах, а також при підвищених температурах (аж до 100° C) в присутності кисню, використана нами для створення сенсору визначення кисню в інтервалі 0-100% об. в присутності парів води та органічних сполук, внаслідок їх випаровування з поверхні сенсора при підвищених температурах.

Нами також проведені дослідження по розробці способу ковалентного зв'язування ацетилацетонатних комплексів міді, нікелю та паладію з поверхнею аеросилу. ІЧ - спектральне та термогравиметричне дослідження

термодеструкції поверхневих комплексів в вакуумі (10^{-3} мм.рт.ст.) показують, що термічна стійкість поверхневих комплексів, в порівнянні з бромацетилацетонатами вказаних металів збільшується для Pd, Cu і Ni відповідно на 10^0 , 30^0 і 100^0 С. В ЕСВ прищеплених комплексів металів (крім паладію) спостерігається зміщення максимуму внутрішньолігандних переходів ($\pi-\pi^*$ переходи) у довгохвильову область, що зв'язано зі зміною π -системи хелатованих ацетилацетонатних груп при закріпленні на поверхні.

При дослідженні гідролітичної стійкості ХМК, а також умов їх використання, як датчиків концентрації кислот, встановлено, що ХМК досить стійкі в кислотному середовищі. Сказане підтверджується і даними по сорбції благородних металів з розчинів, що містять високу концентрацію мінеральних кислот. Ці дані знаходяться в протиріччі з розповсюдженою думкою про те, що ХМК не стійкі в кислотному середовищі і дозволяють суттєво розширити їх експлуатаційні можливості.

Дослідження по впливу природи розчинника на процеси комплексоутворення Ag(I), Cu(II), Co(II), Pd(II), Pt(IV) на поверхні ХМК проводились нами з використанням сорбентів, синтезованих на основі аеросилу (γ -АПА, AR-en, AR-dien, dipy-SiO₂, 2(8)-МХАПА, phen-SiO₂, R-acac). В якості розчинників використовували ацетон, ацетонітрил, диметилформамід, диметилсульфоксид, пропіленкарбонат та воду, тобто розчинники різної хімічної природи з різними значеннями діелектричної проникливості та донорних чисел.

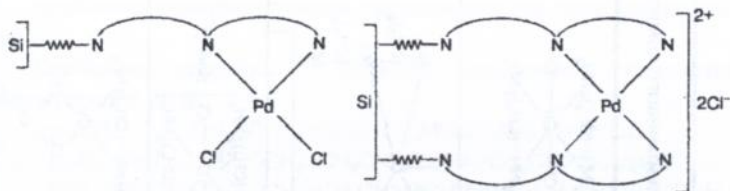
Встановлено, що зв'язування іонів на поверхні вказаних ХМК з прищепленими моно- і бідентатними азотвмісними лігандами в воді і неводних розчинах проходить переважно за рахунок комплексоутворення.

Багатогранність існування координаційних форм хлоридів кобальту (II), міді(II) та паладію(II) в неводних розчинах зумовлює, значною мірою різноманітність координаційних сполук, що утворюються на поверхні ХМК з прищепленими амінопропілними, етилендіамін- та диетилентріамінними групами. Склад поверхневих комплексів залежить, як від співвідношення реагуючих компонентів, так і від природи неводного розчинника. При цьому можливо існування на поверхні одночасно комплексів різного складу. Вказане добре ілюструється даними наведеними в таблиці 3.

Встановлено, що поверхневі ліганди в реакціях комплексоутворення на поверхні 2(8)- МХАПА виступають, як бідентатні, з утворенням при взаємодії з розчинами хлоридів металів переважно комплексів комплексів $\overline{L_2M}^{2+}$ чи

$\overline{L_2M}^{2+} [MCl_4]^{2-}$, де M — Cu, Co, Pd). Співвідношення цих форм з площинноквадратним, тетраедричним чи октаедричним оточенням іону металу зумовлене вихідною концентрацією хлоридів в розчині і природою розчинника.

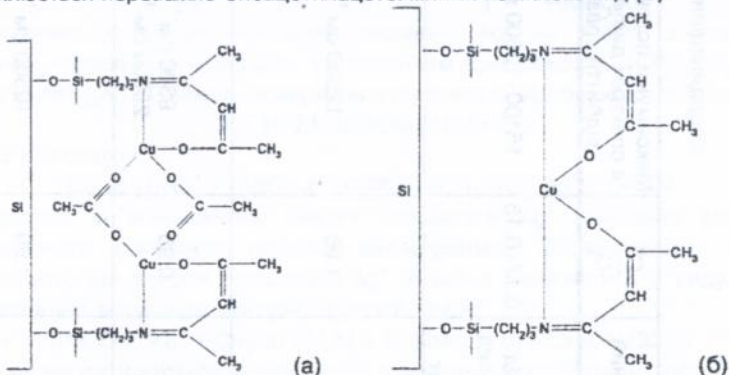
При комплексоутворенні Pd(II) ацетонітрилі, диметилформаміді та воді на поверхні AR-dien при мольному співвідношенні $C_{Pd}^K : C_L = 1:2$ одночасно існують комплекси



Тобто прищенелі до поверхні молекули діетилентріаміну виступають, як бідентатні ліганди. При збільшенні ступеня заповнення поверхні Pd(II) на поверхні ($C_{Pd}^x : C_L > 0.5$) зростає концентрація цих комплексів, де як протиіон знаходиться $[PdCl_4]^{2-}$. На відміну від Pd(II) сорбція Pt(IV) на AR-dien проходить по аніонообмінному механізму з утворенням $[R-dienH^+]_2[PtCl_6]^{2-}$. Це дозволило визначити умови відділення з допомогою AR-dien платинових металів від кольорових і заліза (III) (pH=2) і відокремлення паладію (II) від платини (IV) в середовищах з високою кислотністю.

В результаті дослідження утворення на поверхні γ -АПА-(асас) ацетил-ацетоніміних комплексів міді(II) і паладію(II) показано, що їх склад і будова також залежить від природи розчинника, іону металу та його концентрації в розчині. Так, наприклад, взаємодія γ -АПА-(асас) з надлишком ацетату міді веде до утворення на поверхні комплексу припущеної будови (а).

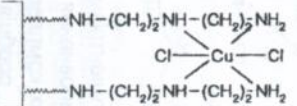
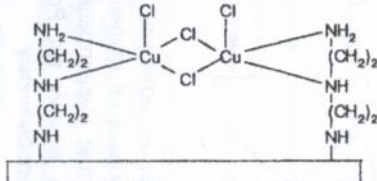
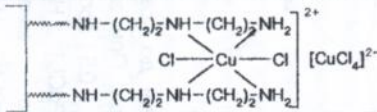
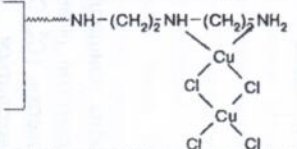
При проведенні сорбції з ацетонітрилу в таких же умовах на поверхні SiO_2 закріплюється переважно бисацетилацетоімінний комплекс міді(б):



Цікаво відмітити що при обробці γ -АПА метанольним розчином ацетилацетонату міді відбувається, вірогідно, утворення ацетилацетоніміних комплексів, про що свідчить схожість ІЧ- і електронних спектрів поглинання, а також співпадання параметрів спектрів ЕПР ($g_1=2.267$, $g_2=2.071$, $g_3=2.019$) з

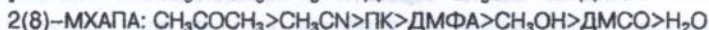
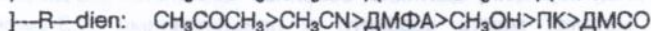
Таблиця 3

Координаційні сполуки міді на поверхні R-dien.

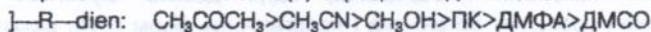
Розчинник з якого виділений комплекс	$\frac{C_K}{C_L}$	Максимуми поглинання в спектрах дифузного відбиття зразків	$g_{\parallel}$	$g_{\perp}$	Передбачана будова поверхневого комплексу
Ацетон Ацетонітрil Диметилформамід Диметилсульфоксид Метанол Пропіленкарбонат	0.17–0.15	15100–13500 cm^{-1}	2.258– 2.274	2.033– 2.058	
Ацетон	1.06	12500 cm^{-1}	СТС відсутня		
Ацетонітрil	0.98	9300 cm^{-1} 25000 cm^{-1}	СТС відсутня		
Ацетон	1.99	10500 cm^{-1}	СТС відсутня		

подібними характеристиками, одержаними для поверхневих комплексів міді 1:2.

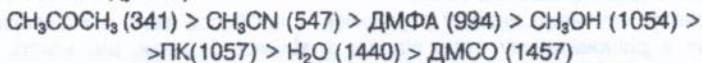
Сорбційна здатність і стійкість поверхневих комплексів Co(II) зменшується в ряду:



Для поверхневих комплексів Cu(II) сорбційна здатність змінюється в ряду:



Одержані ряди стійкості поверхневих комплексів Co(II) і Cu(II) досить добре корелюють з величиною добутку $\text{DN}_{\text{свс}_5}$ · ДП розчинника, що зменшується в ряду (вказана в дужках):



Цю величину запропоновано використовувати для якісної оцінки впливу розчинника на рівноважні процеси комплексоутворення в тому випадку, коли існує кореляція між енергією сольватації розгляненого іону металу і величиною $\text{DN}_{\text{свс}_5}$.

При дослідженні комплексоутворення Ag(I) на поверхні γ -АПА методом потенціометрії з використанням концентраційного ланцюгу

Ag	0.001M, AgNO_3	0.5M NaClO_4	0.001M AgNO_3	0.5M NaClO_4	Ag
	0.5M NaClO_4			γ -АПА, Sol	
	Sol				

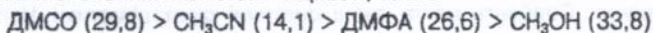
встановлено, що процес комплексоутворення Ag^+ на γ -АПА з неводних розчинів проходить ступінчасто з утворенням комплексів $\text{J}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2 \cdot \text{Ag}^+$ і $\text{J}-(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2)_2\text{Ag}^+$. Стійкість поверхневих комплексів відображається рядом:



З рівноваги



слідuje, що зі збільшенням енергії сольватації Ag^+ константа стійкості поверхневого комплексу повинна зменшуватись. Таким чином, можна припустити, що енергія сольватації Ag^+ повинна змінюватись в ряду, який протилежний значенням констант міцності, тобто



Цей ряд не узгоджується зі значенням донорних чисел Гутмана (приведені в дужках), що пояснюється специфікою взаємодії Ag^+ з розчинниками різної хімічної природи і підтверджує висловлену Голубом А.М. думку про те, що не можна розглядати донорні числа, як абсолютні характеристики розчинників.

Рівноважна еквівалентна (M_e) концентрація сорбованих іонів кольорових металів в неводних розчинах і воді складає для γ -АПА, J-R-en , J-R-dien ,

2(8)-МХАПА 10^{-4} - 10^{-3} моль/л, а для Phen-SiO₂ і Dipy-SiO₂ 10^{-5} - 10^{-4} моль/л. Як вже говорилось, кількісне вилучення іонів металів можливе принаймні коли $C_m^0 < [M_s]/10$. З цього слідує, що ці сорбенти мало придатні для аналітичних цілей, особливо для концентрування і аналізу мікрокількостей металів.

Значно вищу сорбційну здатність, особливо по відношенню до важких і благородних металів, мають сорбенти з прищепленими N,S-вмісними лігандами (див. табл.2). Серед цих сорбентів особливо слід виділити ХМК з прищепленими похідними тіосечовини, котрі досить ефективні для концентрування і розподілу органічних і неорганічних форм ртуті, важких, а також благородних металів. Ці сорбенти досить доступні, мають гарні аналітичні характеристики і саме на їх основі нами розроблені ефективні методи концентрування і подальшого визначення важких металів і срібла в природних і промислових об'єктах.

Основні труднощі аналізу ртутьвмісних проб пов'язані з можливістю її існування в рівноважному стані відразу в кількох формах, що мають різну токсичність. В природних водах вона міцно зв'язана з органічними речовинами, перш за все гуміновими і фульвокислотами. В стічних водах ртуть може знаходитися в формі комплексів з неорганічними і органічними лігандами різної хімічної природи, в залежності від особливостей технологічного процесу. Крім того, вона може бути сорбована зваженими чи колоїдними частинами у вигляді Hg(0), Hg(I), Hg(II) і в вигляді багаточисленних ртутьорганічних сполук. Ступінь окиснення (I) для ртуті в реальних об'єктах оточуючого середовища не характерна, внаслідок швидкого проходження реакції диспропорціювання: $Hg_2^{2+} \rightleftharpoons Hg^0 + Hg^{2+}$. Тому ми обмежились дослідженням сорбції найбільш стабільних форм ртуті (Hg⁰, Hg²⁺, CH₃Hg⁺ і C₆H₅Hg⁺). Зазначимо, що питання роздільного визначення існуючих форм ртуті залишається до цього часу актуальним і потребує значної уваги.

Як видно з рис.3 сорбенти з прищепленими похідними тіосечовини мають високу спорідненість по відношенню до неорганічних і органічних форм ртуті. Характер сорбції фенілмеркурату подібний сорбції неорганічних сполук ртуті, майбуть тому, що при взаємодії з сульфгідрильними групами сорбенту проходить розрив зв'язку вуглець-ртуть.

Висока сорбційна активність розглянутих сорбентів по відношенню до ртуті, що знаходиться в різних формах, відкриває можливості для її групового концентрування. Сорбенти мають гарні кінетичні характеристики. Наприклад, при вихідній концентрації Hg(II) $1.7 \cdot 10^{-5}$ ммоль/мл рівновага для ФПТСС встановлюється за 3-5 хвилин, при концентрації ртуті $3.3 \cdot 10^{-6}$ ммоль/мл ртуть кількісно вилучається за 15 хвилин. Такі кінетичні характеристики обумовлюють використання ХМК з прищепленими молекулами похідних тіосечовини для аналізу ртуті в природних і промислових об'єктах. Сорбція ртуті(II) на поверхні сорбентів, що досліджували, спостерігається в широкому інтервалі кислотності, аж до 3M HCl (рис.3). Тому для її десорбції можуть бути

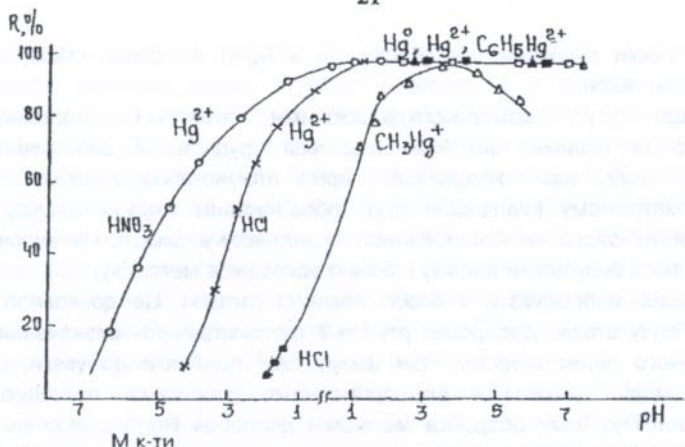


Рис.3. Залежність ступеня вилучення різних форм ртуті ФПТСС від кислотності середовища в статичних умовах ($m_c=0.1g$; $V_{p.мг} = 20$ мл; $\tau_{c.фас} = 30$ хв.) $\circ$ - Hg^{2+} (HNO_3); $\times$ - Hg^{2+} (HCl); $\square$ - Hg^{2+} (pH); $\blacktriangle$ - Hg^0 ; $\blacksquare$ - $C_6H_5Hg^+$; $\bullet$ - CH_3Hg^+ (HCl); Δ - CH_3Hg^+ (pH);

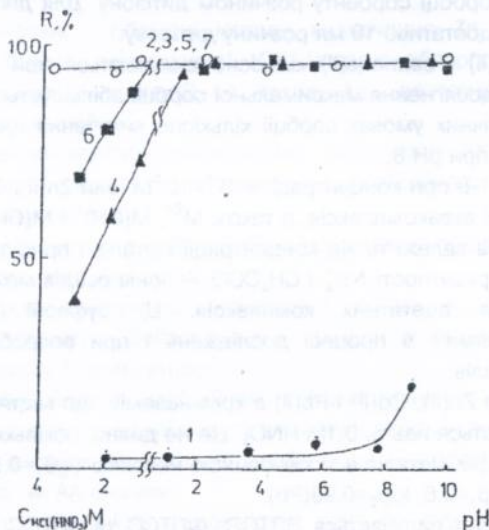


Рис. 4. Залежність ступеню вилучення срібла на кремнеземі (1) і кремнеземах з прищепленими молекулами N-пропіл-N'-аліл-тіосечовини (2,3), N-пропіл-N'-фенілтіосечовини (4,5), N-пропіл-N'-бензоїлтіосечовини (6,7) від pH, C_{HNO_3} (1, 2, 5, 7) і C_{Ag} (3,4,6). ($V = 10$ мл, маса сорбенту 0,1 г).

використані тільки речовини, що утворюють з Hg(II) в більш стійкі, ніж поверхневі комплекси.

Десорбція ртуті комплексоутворюючими агентами (цистеїном, тіосечовиною та іншими) викликає подальші труднощі її аналітичного визначення, тому що, наприклад, при атомно-абсорбційному чи спектрофотометричному визначенні ртуті обов'язковим етапом аналізу є розклад її цистеїнового чи тіосечовинного комплексу в елюаті. Це вносить суттєві помилки в результати аналізу і значно ускладнює методіку.

Було цікаво випробувати в якості елюента дитізон. Це дозволило б сумісити в одну стадію десорбцію ртуті з її фотометричним визначенням, згідно існуючого держстандарту. При цьому слід прийняти до уваги, що дитізон взаємодіє також і з ртутьорганічними сполуками, погіршуючи результати аналізу. Тому розробка методіки десорбції Hg(II) дитізоном в присутності алкілмеркурятів з коротким ланцюгом дозволяє поліпшити метрологічні характеристики дитізонового методу визначення ртуті.

Як показали дослідження, Hg(II) з БПТСС кількісно десорбуються розчином дитізону в хлороформі в статичних умовах при інтенсивному перемішуванні на протязі трьох хвилин. Ступінь десорбції подвіщується до 96% при подвійній обробці сорбенту розчином дитізону. Для десорбції 5-40 мкг сорбованої ртуті достатньо 10 мл розчину дитізону.

Цинк(II), кадмій(II) і свинець(II) кількісно вилучаються при $\text{pH} \approx 7.0-9.0$, причому область pH досягнення максимальної сорбції збільшується в ряду $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb}$. В динамічних умовах сорбції кількісне вилучення цих металів з води забезпечується при $\text{pH} 8$.

В діапазоні $\text{pH} 1-8$ при концентрації $\approx 10^{-4}-10^{-5} \text{ M}$ іони Zn(II) , Cd(II) і Pb(II) знаходяться в вигляді аквакомплексів, а також M^{2+} , M(OH)^+ і M(OH)_2 . Початок випадання гідроксидів залежить від концентрації металів і присутності інших сполук в розчині. В присутності NH_4^+ і CH_3COO^- — іонів осадів може уникнути внаслідок утворення ацетатних комплексів. Ці буферні розчини і використовувались нами в процесі досліджень і при розробці методик аналізу вказаних металів.

Встановлено, що Zn(II) , Cd(II) і Pb(II) з кремнеземів, що містять тіоамідні групи легко десорбуються навіть 0.1 M HNO_3 . Це не дивно, оскільки константи стійкості комплексів цих металів з тіосечовиною невеликі ($\lg \beta_1 = 0.5$, $\lg \beta_2 = 0.75$ (Zn); $\lg \beta_2 = 1.89$ (Cd); $\lg \beta_1 = 0.6$, $\lg \beta_2 = 0.98$ (Pb)).

Срібло (I) кількісно вилучається БПТСС, ФПТСС та АПТСС (коефіцієнт розподілу на всіх сорбентах $> 5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$) в широкому інтервалі pH і концентрації HCl та HNO_3 (див.рис.4). Зменшення сорбції металу на ФПТСС та БПТСС із розчинів HCl , в порівнянні з HNO_3 обумовлено, по всій вирогідності, утворенням його хлоридних ацидокомплексів. АПТСС майже кількісно вилучає срібло (I) навіть із $\approx 4 \text{ M HCl}$, що свідчить про велику міцність поверхневих комплексів цього металу з алілтіосечовиною. Повна десорбція сорбованого срібла досягається 2-6% Thio .

В Оже-спектрах ФПТСС з сорбованим сріблом спостерігаються переходи кремнію, сірки, вуглецю і кисню, а в спектрі поверхневого комплексу значно зменшується перехід сірки (150 еВ) і з'являється чіткий перехід срібла (356 еВ), що свідчить про наявність в поверхневому комплексі зв'язку $\text{Ag}-\text{S}$. Відсутність зміни рН при сорбції $\text{Ag}(\text{I})$ свідчить, що комплексоутворення на поверхні не супроводжується витісненням протонів і зв'язок $\text{Ag}-\text{S}$ здійснюється по тіокетонній сірці. Сорбоване срібло координаційно ненасичене відносно прищепленого ліганду і може утворювати різнолігандні комплекси. Одержані прямі докази цього: при обробці комплексів $\text{Ag}(\text{I})$ на поверхні БПТСС ^{35}S -тіосечовиною утворюється сполука з співвідношенням $\text{Ag}:\text{Thio}$, що дорівнює 1:1.

На основі вивчення процесів комплексоутворення на поверхні сорбентів, оптимальних умов сорбції і десорбції іонів та кінетики сорбційних процесів розроблено декілька гібридних і комбінованих методик визначення $\text{Hg}(\text{II})$, $\text{Zn}(\text{II})$, $\text{Cd}(\text{II})$, $\text{Pb}(\text{II})$ і $\text{Ag}(\text{I})$ в природних і промислових об'єктах, а саме:

- сорбційно рентгенофлуоресцентне та сорбційно-фотометричне визначення ртуті з граничним вмістом 0.01 мг/л.
- сорбційно-фотометричне визначення ртуті в абгазній хлороводневій кислоті.
- комбіновані і гібридні методи визначення Zn , Cd , Pb (атомно-абсорбційне завершення), Cd (атомно-абсорбційне в проточно-інжекційному варіанті), а також Ag (рентгено-флуоресцентне і атомно-емісійне).
- сорбційно-нейтроно-активаційне визначення Zn , Cd , Pb , Hg , Ag в природних водах з проведенням сорбційного концентрування в польових умовах.
- сорбційно-атомно-абсорбційне визначення срібла в розчинах після розкладу гірських порід.
- спектрофотометричне визначення срібла в фазі сорбенту по інтенсивності забарвлення змішанолігандного поверхневого комплексу Thio-Ag -дитізон.

Розроблені методи сорбційного концентрування і аналізу дозволяють одночасно визначити мікрокількості елементів першої групи токсичності (Hg , Zn , Cd , Pb), а також Ag з однієї проби води з використанням нейтроно-активаційного чи АА аналізу.

Висока селективність сірковмісних груп по відношенню до золота і платинових металів спонукала нас розробити хімічно-модифіковані кремнеземи з прищепленими сірковмісними органічними сполуками, що здатні до комплексоутворення. При цьому, при розробці сорбентів відразу враховувались вимоги, що відповідають критеріям їх практичного використання в неорганічному аналізі і для технічних цілей.

В таблиці 4 співставлені результати сорбційного концентрування золота в одних і тих же умовах на синтезованих нами сорбентах і твердому

екстрагенті ТВЕКС-ТБФ, що являє собою пористий полімер одержаний співполімерізацією стірола з дивінілбензолом у якого пори заповнені трибутилфосфатом. ТВЕКС-ТБФ широко рекламується для сорбційного концентрування і наступного аналізу золота.

Як видно з таблиці 4 всі одержані нами сірковмісні сорбенти мають високу сорбційну активність по відношенню до золота. Найбільш перспективні сорбенти, що містять прицеплені похідні тіосечовини (АПТСС, ФПТСС, РSC). Найменшу сорбційну здатність проявляє ТВЕКС-ТБФ у якого, до того ж, різко погіршується кінетика сорбції золота (III) з пониженням його концентрації в розчині. Висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги дозволяє ефективно проводити сорбційне концентрування в динамічних умовах при невеликій висоті прошарку заповненого сорбентом (5–10мм).

Таблиця 4.

Ступінь сорбції золота (R%) в умовах рівноваги на сорбентах ($M_{\text{сорб}}=0.5\text{г}$, $V_{\text{р-ну}}=100\text{мл}$, $C_{\text{HCl}}=0.25\text{моль/л}$)

Сорбент	Розмір гранул, мм	R, %	
		C_{Au}^0 , 0.5 мг/л	C_{Au}^0 , 0.05 мг/л
АПТСС	0.35–0.5	96.3	97.0
АПТСС	0.1–0.2	99.4	99.9
ФПТСС	0.1–0.2	99.2	99.9
PPh_3BrC	0.1–0.2	92.6	93.3
P-SC	0.1–0.2	99.2	100.0
ТВЕКС-ТБФ	0.3–0.6	—	91.4

Золото досить легко десорбується розчином Thio . Як і слід було чекати, при наявності в розчині конкуруючого ліганду — тіосечовини, різко знижується сорбція золота і при вмісті тіосечовини 6% в розчині, золото на поверхні АПТСС не сорбується.

Зовсім інша картина спостерігається при наявності в розчині невеликих кількостей тіосечовини. В таких розчинах до певного мольного співвідношення $\text{Thio}:\text{Au}$ спостерігається збільшення сорбції золота, в порівнянні з аналогічною системою в відсутності тіосечовини (див. рис.5). Таке явище можна пояснити слідуєчим чином. Відомо, що в розчині золото(III) відновлюється Thio до Au(I) . Мабуть процес проходить і на поверхні АПТСС, причому відновлення Au(III) до Au(I) на поверхні сорбенту супроводжується його обезбарвленням. Мольне відношення концентрації прицеплених N-алкіл-N'-пропілтіосечовинних груп до концентрації сорбованого золота відповідає відношенню 2:1. Однак, враховуючи що одна молекула з прицеплених груп йде на відновлення Au(III) до Au(I) , на поверхні, по всій вірогідності, реалізується комплекс складу 1:1. Про утворення на поверхні комплексу стехіометричного складу свідчить і той факт, що тіокетон Міхлера утворює з сорбованим золотом забарвлений червонофіолетовий комплекс з $\lambda_{\text{max}}=500\text{нм}$, характерний для тіокетону Міхлера з водним

розчином золота. Між тим в водному розчині тіосечовини утворюється міцний комплекс $[Au(SC(NH_2)_2)_2]^+$, який забарвлення з тіокеотном Міхлера не дає.

На ступінь сорбції золота впливає не тільки мольне співвідношення $Thio:Au$, але й вихідна концентрація золота, тобто ступінь заповнення поверхні $Au(I)$. Так, наприклад, коли в 25мл знаходиться 1000мкг золота при мольному співвідношенні $Thio:Au=16$, то ступінь сорбції золота складає 95%. Коли ж в вихідному розчині міститься 100мкг золота, то для досягнення його ступеня сорбції до 95% необхідний 250-кратний мольний надлишок тіосечовини. Це явище характерне і для інших металів (Pd, Pt) і, по всій вірогідності, обумовлене неоднорідністю енергії зв'язку $M-S$ на поверхні АПТСС.

Не дивлячись на деяку втрату сорбційної ємності АПТСС в процесі використання, внаслідок часткового окиснення прищеплених молекул N -алкіл- N' -пропілтіосечовини, він придатний для багаторазового використання при визначенні мікрокілностей в розчині, оскільки 1г АПТСС сорбує кількісно біля 5мг золота. При цьому аномальний вплив десорбенту – тіосечовини при низьких концентраціях має важливе практичне значення.

Ефективність використання АПТСС для концентрування золота, а також легкість його десорбції використана нами для розробки методик визначення золота в гірських породах і природній воді.

При аналізі гірських порід з використанням сорбційно-атомно-абсорбційного аналізу відтворення результатів, судячи по визначенням золота в стандартних зразках, характеризується відносним стандартним відхиленням $S_r=0.03-0.07$ при $n=5$, $P=0.95$.

Впровадженню методики сорбційного концентрування золота в природній воді в польових умовах і його наступного визначення в значній мірі сприяли спільні роботи з Державним об'єднанням "Кіровгеологія" по її атестації і використанню для пошуків ореолів знаходження золота на території України. Точність визначення відповідає: для концентрацій 0.005–0.0099мкг/л — V категорії (напівкількісний аналіз), в діапазоні 0.01–1мкг/л — IV категорії.

Закономірності сорбції $Pd(II)$ на поверхні силікагелів з прищепленими похідними тіосечовини подібна до сорбції $Au(III)$. Максимальна ступінь заповнення поверхні паладієм досягається при співвідношенні $L:Pd(II) = 2:1$. Електронні спектри дифузного відбиття виділених комплексів свідчать про однотиповий характер координації паладію(II) з прищепленими лігандами. Смуги поглинання, що спостерігаються в області $31000-33000\text{ см}^{-1}$ і $22000-24000\text{ см}^{-1}$ обумовлені утворенням хромофору PdS_2Cl_2 .

Для вилучення $Pd(II)$ з розчинів, як і для багатьох інших іонів слід віддати перевагу АПТСС перед ФПТСС чи БПТСС. Цей сорбент забезпечує 98–100% сорбцію, аж до 3М HCl за 5–10 хвилин сорбції в статичному режимі.

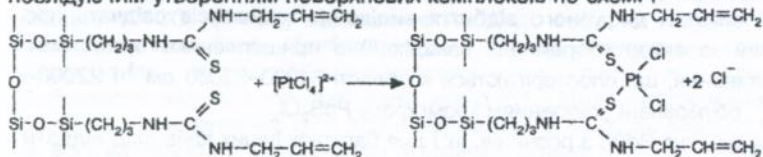
Окрім високої сорбційної активності АПТСС по відношенню до Pd(II) слід відмітити легкість елюювання сорбованого металу розчинами Thio. Промивання сорбенту (0.5г), що містить комплекси Pd(II) на поверхні АПТСС, 2-3 порціями по 5 мл 1М розчину тіосечовини забезпечує повноту десорбції Pd(II) більш ніж на 99%. Суттєвою перевагою такого методу десорбції є можливість фотометричного визначення паладію по забарвленню його комплексу з тіосечовиною при $\lambda=380\text{nm}$. Завдяки цьому розроблений метод сорбційно-фотометричного визначення Pd(II) з розчинів, що містять 10^3 - 10^4 кратні надлишки кольорових металів, заліза і, принаймні, дворазові надлишки інших платинових металів. Наявність Au(III) та Pt(IV) не заважає визначенню паладію, оскільки сорбовані на поверхні метали в вигляді Au(I) та Pt(II) утворюють з тіосечовиною безбарвні комплекси.

Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення паладію проводиться таким же чином, як і золота. З електротермічним атомізатором відносна межа визначення складає 0,001 мкг/мл, абсолютна - $5 \cdot 10^{-4}$ мкг.

При сорбції Pd(II) на поверхні АПТСС розвивається жовто-коричнєве забарвлення, яке характерне для тіосечовинних комплексів паладію в розчині. Це явище було покладене в основу розробки гібридного сорбційно-фотометричного визначення паладію в фазі сорбенту з використанням спектроскопії дифузійного відбиття. Межа визначення розрахована по 3-с критерію дорівнює 1 мкг на 0,1г сорбенту. Лінійність градувального графіку (функція Гуревича-Кубелки-Мунка) зберігається до 160 мкг на 0,1г сорбенту.

Сорбція Pt(IV) вивчалась нами на БПТСС, ФПТСС, АПТСС та ТБТС. Вплив кислотності середовища (0,25-2М HCl) при сорбції платини в статичних умовах незначний при використанні АПТСС. В цих же умовах сорбційна ємність ТБТС по відношенню до Pt(IV) в 2М HCl зменшується в 2 рази, в порівнянні з 0,25М HCl. До того ж ступінь вилучення Pt(IV) на ТБТС при концентрації платини $8,75 \cdot 10^{-5}$ моль/л складає лише 50%. Сказане свідчить про малу перспективність ТБТС для сорбції Pt(IV) з розчинів низької концентрації ($C^0 < 10^{-4}$ моль/л). Серед наведених сорбентів для вилучення платини найбільш перспективним є АПТСС (див. табл.5).

В присутності тіосечовини Pt(IV) відновлюється до Pt(II). Подібний процес, мабуть, відбувається і при контакті розчинів Pt(IV) з поверхнею розглянутих сорбентів. При сорбції платини з розчинів HCl, в яких Pt(IV) існує у вигляді $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, на поверхні відбувається відновлення Pt(IV) до Pt(II) з послідовним утворенням поверхневих комплексів по схемі:



визначення платини, а також одночасно срібла, золота та паладію з використанням сорбційно - ядерно - фізичних методів.

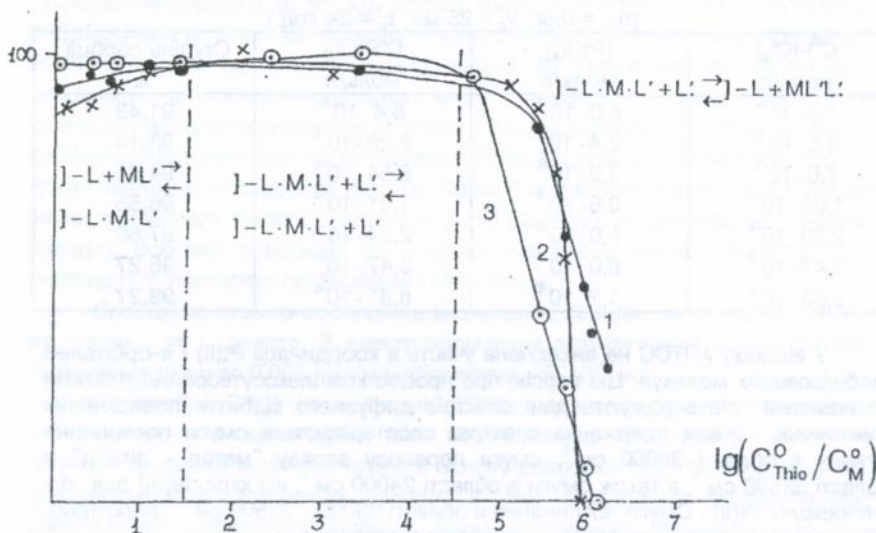


Рис. 5 Залежність сорбції на АПТСС в статичних умовах 1-платини, 2-паладію та 3-золота від співвідношення $\lg(C^0_{\text{Thio}}/C^0_M)$. ($m_{\text{АПТСС}} = 0,25 \text{ г}$, $C^0_M = 0,1 \text{ мкг/мл}$, $C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ М}$).

Спільно з співробітниками науково-досліджувального інженерного центру "Кристал"(Красноярськ) нами проведені дослідження сорбції осмію (VIII) на АПТСС, БПТСС та ФПТСС в широкому інтервалі кислотності (від 4М H_2SO_4 і 6М HCl до pH 4). В сірчано-кислих розчинах осмію кількісно ($R=99\%$) сорбується на АПТСС та ФПТСС. Вилучення на БПТСС не перевершує 60%. Вилучення осмію в хлороводневій кислоті дещо нижче і складає, відповідно АПТСС (93%), ФПТСС (90%), БПТСС (45%). Найменший час встановлення сорбційної рівноваги - 15 хв. досягається при використанні АПТСС. Рівновага в системах $\text{Os(VIII)} - \text{ФПТСС}$ і $\text{Os(VIII)} - \text{БПТСС}$ встановлюється відповідно за 30 і 60 хв. При використанні сорбентів АПТСС з концентрацією прищеплених груп 0,12 ммоль/г та ФПТСС - 0,11 ммоль/г сорбційна ємність, визначена з горизонтальних ділянок ізотерм сорбції складає 0,098 і 0,047 ммоль/г відповідно для АПТСС та ФПТСС. З збільшенням концентрації осмію спостерігається різке збільшення ступеню його вилучення, що обумовлено, вирогідно, утворенням координаційно ненасичених сполук на поверхні ХМК. Збільшення кількості осмію в фазі сорбенту приводить до зміни його забарвлення, яке на АПТСС має, подібно при взаємодії осмію з тіосечовиною в розчині, коричневий колір. Це дозволило використати дифузне відбиття в

якості аналітичного сигналу при розробці методик визначення осмію. Межа визначення, розрахована по 3s-критерію, складає 10 мкг/0,1г сорбенту. Лінійна залежність функції Гуревича - Кубелки - Мунка зберігається до 1800 мкг/0,1г АПТСС. Наявність в розчині 1000-разових кількостей ренію, вольфраму, молібдену, заліза, кольорових та тяжких металів не впливає при сорбції осмію з кислотних розчинів на величину аналітичного сигналу.

З використанням аміносілікагелю і розроблених нами аніонообмінників, що містять амонійні, гуанідинові, морфолінові і трифенілфосфонієві групи, нами, спільно з співробітниками кафедри аналітичної хімії Московського державного університету, вивчена сорбція золота і платинових металів (рис.6).

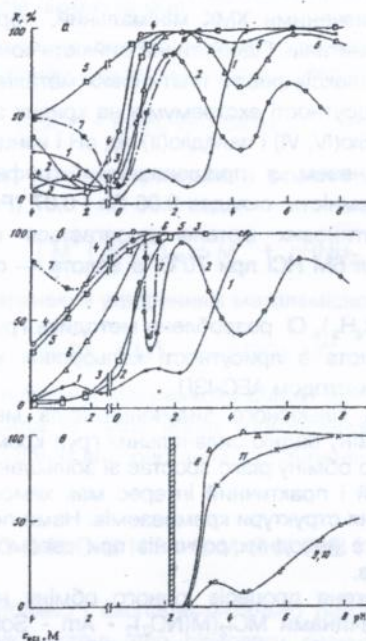


Рис. 6 Залежність ступеню вилучення металів кремнеземами, які містять морфолінові (а) і трифенілфосфонієві (б,в) групи, від pH і концентрації HCl: 1 - Ru(IV), 2 - Rh(III), 3 - Pd(II), 4 - Os(IV,VI), 5 - Ir(IV), 6 - Pt(IV), 7 - Au(III), 8 - Fe(III), 9 - Co(II), 10 - Ni(II), 11 - Cu(II). (V = 10 мл, маса сорбента 0,2 г).

//// - межа групового вилучення платинових металів та золота

Для всіх кремнеземів максимальна ступінь вилучення благородних металів, крім рутенію(IV), досягається при $\text{pH} \approx 2$ (рис.6), рутенію(IV) — в більш лужній області ($\text{pH} \geq 4$), причому його виділення зводиться до осадження гідроксиду. В випадку родію(III), незалежно від прищепленої групи, на кривих сорбції два мінімуми при $\text{pH} 4.5$ і при $\text{pH} 0-1$. Це пов'язано з різноманітністю форм знаходження родію в залежності від кислотності середовища.

На залежності ступеня вилучення золота(III) від кислотності розчину також відмічаються екстремуми, наявність яких можна пояснити утворенням в інтервалі $\text{pH} 0-3$ нейтрального комплексу $[\text{AuCl}_3(\text{H}_2\text{O})]^0$.

Найбільш сильні аніонообмінні властивості проявляють сорбенти з прищепленими функціональними групами $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Cl}$ і $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$. Експериментально визначено, що час вилучення хлоридних комплексів осмію(IV, VI) і паладію(II) з вивченими ХМК мінімальний, порівнюючи з часом сорбції інших платинових металів. Гідролітична стійкість комплексів $[\text{OsCl}_6]^{2-}$ і $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ вище, ніж у комплексів решти платинових металів. В сукупності це, вірогідно, і є причиною відсутності екстремумів на кривих залежності сорбції хлоридних комплексів осмію(IV, VI) і паладію(II) від pH і концентрації HCl .

Найкращим є кремнезем з прищепленими трифенілфосфонієвими групами. Його сорбційна ємність складає 0.08 Rh і $0.07 \text{ (Pd, Os, Ir) ммоль/г}$. Кількісна десорбція платинових металів досягається при трьохразовій обробці 0.2 г сорбенту 5 мл 6 M HCl при 70°C , а золота — сумішшю 3 M HCl і HNO_3 при 50°C .

На основі $-\text{R}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}$ розроблена методика групового виділення платинових металів і золота в присутності кольорових металів і заліза і послідовного визначення методом АЕС-ІЗП.

Одним із способів кількісного вилучення іонів металів з розчинів оснований на іонному обміні водню силанольних груп кремнезему на метал. Зрозуміло, швидкість такого обміну різко зростає зі збільшенням pH розчину.

Безумовний науковий і практичний інтерес має хемосорбція металів в одну стадію без руйнування структури кремнеземів. Нами показано, що такий процес можна здійснити з неводних розчинів при взаємодії кремнеземів з амінокомплексами металів.

Попередні дослідження процесів іонного обміну на аеросилах при контакті з неводними розчинами $\text{MCl}_2(\text{M}(\text{NO}_3)_2 - \text{Am} - \text{Solv})$ (де $\text{M} - \text{Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II)}$; Am - піридин, ізопропіламін, бутиламін; Solv - метанол, ДМФА, ДМСО) показали, що кількість сорбованого металу залежить не тільки від величини поверхні твердої фази, але й від природи метал-іону, аміну і середовища.

Для виявлення механізму іонного обміну у вказаних системах необхідно було дослідити взаємозв'язок між основністю амінів, будовою і стійкістю комплексів в розчині і ступенем модифікування поверхні. Ці дослідження були важливі і з практичної точки зору, оскільки відкривали можливість проведення ціленаправленого синтезу металовмісних аеросилів без суттєвої зміни їх поверхні, на відміну від водних розчинів, де аеросили-термодинамічно лабільні системи, різко знижують свою питому поверхню. З

цією метою нами досліджено комплексоутворення перхлоратів Cu(II), Co(II) і Ni(II) з амінами з $pK_a = 3,0 - 10,9$ (піридин, 3-бромпіридин, 2-амінопіридин, хінолін, ізохінолін, акридин, бензімідазол, диетиламін, третичний бутиламін) в ПК і проведений синтез металовмісних аеросилів з розчинів аміних комплексів металів, що вивчалися. З виконаних досліджень можна зробити наступні висновки:

- З даних ЕСП для комплексів $[Co(Amin)_x]^{2+}$ слідує, що сила поля лігандів змінюється в ряду: ізохінолін > 3-бромпіридин > піридин > хінолін, подібно для $[Co(Amin)_4]^{2+}$ - акридин > 3-амінопіридин > бензімідазол $\approx$ 2-амінопіридин > ДЕА > ТБА. Це вказує на відсутність кореляції між зміною сили поля лігандів і величиною pK_a аміну і свідчить про значний вклад $d_{\pi}-p_{\pi}$ взаємодії в загальний зв'язок метал-ліганд. Така ж картина спостерігається для аміних комплексів нікелю та міді.

- Іонний обмін у вказаних системах протікає за схемами: спочатку амін взаємодіє з кислим воднем силанольних груп поверхні SiO_2 :



"Вільний" іон металу, який утворюється в розчині в результаті дисоціації амінного комплексу



далі взаємодіє з поверхнею з утворенням металовмісного кремнезему



- Виконані нами дослідження відкривають шляхи ціленаправленого синтезу металовмісних аеросилів (а також інших кремнеземів) без зміни їх питомої поверхні, що важливо для їх використання в практичних цілях.

ОСНОВНІ ВИСНОВКИ

1. Теоретично обгрунтовано і експериментально підтверджено неможливість перенесення існуючих уявлень про рівноваги реакцій комплексоутворення для гомогенних процесів на гетерогенні. Показано що запропоновані раніше моделі реакцій комплексоутворення на поверхні і математичні підходи до розрахунку констант стійкості поверхневих комплексів не досить коректні і термодинамічно не обгрунтовані.

2. Для кількісної характеристики процесів комплексоутворення на поверхні твердого тіла нами запропонована величина еквівалентного ступеня координації металу, чи рівноважна концентрація металу, що їй відповідає. Використання цих величин дозволяє пояснити "аномальне" явище різкого

зниження ступеню сорбції металу при переході від макро- до мікроконцентрацій його знаходження в розчині і прогнозувати аналітичні і технологічні можливості комплексоутворюючих чи іоногенних сорбентів.

3. Розроблені технологічні методи синтезу хімічно модифікованих кремнеземів, що містять похідні тіосечовини (N - пропіл - N'-фенілтіосечовина, N - пропіл - N'-бензоїлтіосечовина, N - пропіл - N'-алілтіосечовина, N - пропіл- N'-(1-диетилтіокарбамід - 2,2,2-трихлоретил)-сечовина, N-пропіл- N'- [1- (2-тіобензтіазол) - 2',2',2'-трихлоретил]сечовина), 2- і 8-амінометилхінолінові групи, етилендіамінові, диетилентриамінові, дипіридинатні та фенантролінатні групи, амонійні, гуанідинові, морфолінові та трифенілфосфонієві групи, ацетилацетонімініні групи. До поверхні кремнеземів і пористого скла прищені молекули 2-аміно-3-гетарилпірроло(2,3-b)-хіноксалінів - флуоресцентних реагентів чутливих до кислотного середовища і молекулярного кисню. Досліджені протолітичні та гідролітичні властивості одержаних сорбентів.

4. Вперше проведені дослідження впливу природи розчинника на процеси комплексоутворення на поверхні хімічно модифікованих кремнеземів, які модифіковані моно- і бідентатними азотвмісними, а також ацетилацетонімінініми лігандами. Показано, що багатогранність координаційних форм хлоридів кобальту(II), міді(II) та паладію (II) в неводних розчинах (ацетон, ацетонітрил, диметилсульфоксид, диметилформамід, метанол, пропіленкарбонат) обумовлюють, як правило, різноманітність поверхневих комплексів. При цьому можливе утворення на поверхні комплексів різного складу, співвідношення між якими залежить як від ступеня заповнення поверхні ХМК іоном металу, так і від природи розчинника. Сорбційна здатність, і міцність поверхневих комплексів Co(II) і Cu(II) з прищепленими лігандами добре корелює з величиною добутку DN_{SBCI} ДП розчинника. Цю величину запропоновано використовувати для якісної оцінки впливу рзчинника на рівноважні процеси комплексоутворення.

5. Показано, що іонний обмін на аеросилі при контакті з неводними розчинами $MCl_2(MNO_3)_2$ - Am - Solv (де M - Zn(II), Cu(II), Ni(II), Co(II); Am - диетиламін, ізопропіламін, бутиламін, третичний бутиламін, піридин, 2(3)-бромпіридин, 3-амінопіридин, хінолін, ізохінолін, акридин, бензімідазол; Solv- ПК, метанол, ДМФА, ДМСО) включає в собі декілька стадій і суттєво залежить від pK_a і міцності амінних комплексів в розчині. Розроблені методи ціленаправленого синтезу металовмісних аеросилів (а також інших кремнеземів) без зміни їх питомої поверхні, що важливо для їх використання в практичних цілях.

6. Вивчені умови утворення на поверхні ХМК різнолігандних комплексів срібла, золота, паладію та платини. На відміну від розчинів на поверхні сорбентів різнолігандні комплекси утворюються незалежно від сили поля лігандів. На основі дослідження процесів утворення різнолігандних поверхневих комплексів $] - L_m \cdot M \cdot L'_n$ вперше встановлено, що один і той же ліганд (L') може сприяти підвищенню ступеню сорбції металу в розчині (при малих концентраціях в розчині) і одноразово служити десорбуючим реагентом (при високих концентраціях в розчині). При цьому, чим менша ступінь заповнення поверхні сорбованим металом, тим більше концентрація L' повинна бути в розчині для його десорбції. Встановлені особливості процесів комплексоутворення на поверхні, в порівнянні з гомогенними системами, можуть бути використані для створення оптимальних умов сорбції і десорбції іонів металів з розчинів.

7. Розроблені гібридні і комбіновані методи визначення елементів першої групи токсичності - $Zn(II)$, $Cd(II)$, $Pb(II)$, $Ag(I)$, а також неорганічних і органічних форм ртуті в природних і промислових об'єктах. З використанням розроблених колонок і ХМК, що містять похідні тіосечовини, сорбційне концентрування може проводитись в польових умовах без примусового прокачування, що значно підвищує ефективність проведення екологічного моніторингу. Ефективність використання розроблених методик визначення важких металів і їх впровадження підтверджена відповідними актами.

8. Показано, що аніонообмінники, які містять прищеплені амонійні, гуанідинові, морфолінові і трифенілфосфонієві групи, є ефективними сорбентами для колективної сорбції благородних металів при $pH=2$. На основі аніонообмінних кремнеземів запропоновані методики сорбційного - АА (ICP) визначення благородних металів. З використанням ХМК з прищепленими до поверхні похідними тіосечовини розроблені комбіновані і гібридні методики визначення золота і платинових металів (Pd , Pt , Os , Ru) і в кислотному середовищі, серед яких сорбційно-АА методика визначення золота в природній воді для пошуку ореолів знаходження золота з межовим визначенням $0,005$ мкг/мл. Ряд методик впроваджено в практику аналітичних виробничих та наукових аналітичних лабораторій.

Основний зміст дисертації викладений в наступних роботах:

1. Скопенко В. В., Глуценко Л. В., Трофимчук А. К., Чуйко А. А., Голуб А. А. Синтез и исследование металлосодержащих аэросилов. // Укр. хим. журн. 1978. Т. 43, №1. С.10-14.
2. Трофимчук А. К., Глуценко Л. В., Взаимодействие хлорида кобальта (II) с γ -аминопропилаэросилом в неводных средах. // Укр. хим. журн. - 1978. Т. 43, № 9. С. 991-992.

3. Скопенко В. В., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К., Мирошников О. Н. Синтез кобальтсодержащих аэросилов из растворов амин-пропандиол-1,2-карбонат. // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45, №3. С. 198–201.
4. Скопенко В. В., Мирошников О. Н., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К. Взаимодействие перхлората никеля (II) с аминами в пропандиол – 1,2 – карбонате. // Укр. хим. журн. 1979. Т. 45, №12. С. 1139–1144.
5. Скопенко В. В., Мирошников О. Н., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К. Исследование взаимодействия перхлората кобальта(II) с азотсодержащими основаниями в пропандиол – 1,2 – карбонате. // Коорд. химия. 1979. Т. 5, №5. С. 694–701.
6. Воскресенская Т. П., Семиколенов В. А., Кузнецов В. А., Лихолобов В. А., Трофимчук А. К., Ермаков Ю. И., Машкина А. В. Активность и устойчивость закрепленных на силикагеле комплексов палладия в гидрировании ненасыщенных сернистых соединений. - В сб: "Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений". – Новосибирск. 1979. С. 74–79.
7. Трофимчук А. К., Глущенко Л. В., Кирик Н. П., Машкина А. В. Синтез металлосодержащих аэросилов и их активность в реакции окисления диэтилсульфида кислородом. - В сб. "Катализаторы процессов получения и превращения сернистых соединений". – Новосибирск. 1979. С. 37–40.
8. Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К. Ацетилацетонатные комплексы переходных металлов на поверхности SiO_2 . // Укр. хим. журн. 1980. Т. 46, №10. С. 1028–1032.
9. Скопенко В. В., Мирошников О. М., Трофимчук А. К., Глущенко Л. В. Амінні комплекси міді (II) у пропіленкарбонаті. // Доповіді АН Укр. РСР, серія "Б". 1980. №1. С. 54–56.
10. Скопенко В. В., Янкович В. М., Трофимчук А. К. Взаимодействие хлоридов кобальта (II) и меди (II) с 8-меркаптохинолином на поверхности SiO_2 в неводных средах. // Вестн. Киевского госуниверситета. 1980. Вып. 21. С. 3–5.
11. Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К., Трачевский В. В. Ацетилацетониминные комплексы меди и палладия на поверхности SiO_2 . // Журн. неорг. химии. 1981. Т. 26, №9. С. 2477–2482.
12. Кирик Н. П., Машкина А. В., Трофимчук А. К., Глущенко Л. В. Активность медьсодержащих аэросилов в реакции окисления диэтилсульфида кислородом. // Укр. хим. журн. 1981. Т. 47, №4. С. 395–399.
13. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Каминский В. П. Определение концентрации аминогрупп на поверхности γ -аминопропилаэросила методом кондуктометрии. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48, №11. С. 1136–1139.
14. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Зайцев В. Н. Исследование взаимодействия неводных растворов меди (II) и кобальта (II) с γ -(2(8)-

- метилхинолин)аминопропилаэросилом. // Журн. неорг. химии. 1982. Т. 27, №10. С. 2579–2585.
15. Скопенко В. В., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К., Мирошников О. Н. Взаимодействие пропиленкарбонатных растворов аминных комплексов меди (II) с поверхностью аэросила. // Укр. хим. журн. 1982. Т. 48, №6. С. 568–571.
 16. Зайцев В. Н., Трофимчук А. К., Скопенко В. В. Взаимодействие PdCl_2 и Na_2PdCl_4 с γ -(8-метилхинолин)-аминопропил-аэросилом. // Теор. и эксп. химия. 1983. Т. 19, №5. С. 632–636.
 17. Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К., Трачевский В. В., Скопенко В. В. Комплексы меди (II) и кобальта (II) с закрепленным на поверхности SiO_2 диэтилентриамином. // Коорд. химия. 1983. Т.9, №10. С. 1342 – 1348.
 18. Скопенко В. В., Глущенко Л. В., Мирошников О. М., Трофимчук А. К. Взаємодія пропіленкарбонатних розчинів амініх комплексів нікелю (II) з поверхнею аеросилу. // Доп. АН Укр. РСР, серія "Б". 1983. №1. С. 40–42.
 19. Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К. Взаимодействие PdCl_2 с закрепленным на поверхности аэросила диэтилентриамином. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, №6. С. 566–571.
 20. Зайцев В. Н., Трофимчук А. К. Комплексообразование переходных металлов с 2,2-дипиридилом и 1,10-фенантролином, закрепленными на поверхности кремнезема. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, №11. С. 1126–1129.
 21. Скопенко В. В., Мирошников О. М., Трофимчук А. К., Глущенко Л. В. Взаємодія неводних розчинів хлоридів кобальту (II) та міді (II) з закріпленими на поверхні аеросилу $-\text{NH} - (\text{CH}_2)_2 - \text{NH}_2$ - групами. // Доп. АН Укр. РСР, серія "Б". 1984. №8. С. 61–64.
 22. Скопенко В. В., Зайцев В. Н., Трофимчук А. К. Імобілізація 1,10-фенантроліну та 2,2-дипіридилу на поверхні SiO_2 . // Доп. АН Укр. РСР, серія "Б". 1984. №11. С. 54–57.
 23. Скопенко В. В., Зайцев В. Н., Трофимчук А. К. Спектрофотометрическое изучение 2- и 8-диэтиламинометилхинолиновых комплексов Co(II) , Cu(II) и Ni(II) в пропиленкарбонате. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, №5. С. 451–454.
 24. Скопенко В. В., Лишко Т. П., Сухан Т. А., Трофимчук А. К. Взаимодействие PdCl_2 с закрепленным на поверхности аэросила диэтилентриамином. // Укр. хим. журн. 1984. Т. 50, №6. С. 566–570.
 25. Трофимчук А. К. Влияние pH на сорбцию металлов модифицированными сорбентами. // Укр. хим. журн. 1986. Т.52, №6. С. 609–612.
 26. Скопенко В. В., Лишко Т. П., Трофимчук А. К., Сухан Т. А. Сорбция металлов аэросилом, содержащим привитые диэтилентриаминные группы. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 58, №8. С. 814–818.
 27. Трофимчук А. К., Жукова Л. Н., Тряшин А. С., Брускина И. Н., Чернова Н. А. Синтез и кислотно-основные свойства силикагелей с привитыми

- молекулами N-бензоил-N-пропилтиомочевины. // Докл. АН Укр. ССР, серия "Б". 1989. №11. С.51–54.
28. Симонова Л. Н., Брускина И. М., Трофимчук А. К., Тряшин А. С. Сорбционно-фотометрическое определение различных форм ртути с помощью силикагеля с привитой N-бензоил-N-пропилтиомочевинной. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44, №4. С. 661–665.
 29. Алимарин И. П., Жукова Л. Н., Рунов В. К., Симонов Е. Ф., Талуть И. Е., Трофимчук А. К. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Определение серебра с применением кремнезёмов, химически модифицированных азот – содержащими реагентами, и дитизона. // Журн. аналит. химии. 1991. Т. 46, №4. С. 695–700.
 30. Трофимчук А. К. Эквивалентная степень координации металла как количественная характеристика комплексообразующих сорбентов. // Укр. хим. журн. 1990. Т. 56, №9. С. 930–935.
 31. Золотова Г. А., Жукова Л. Н., Талуть И. Е., Кравцова М. И., Трофимчук А. К. Изучение свойств химически модифицированных сорбентов каталитическим методом. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47, №5. С. 783–787.
 32. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Вовк М. В., Сухан В. В. Сорбция благородных металлов на силикагеле с привитыми N-пропил-N-[1(2-тиобенз-тиазол)-2',2',2'-трихлорэтил]мочевинными группами // Укр. хим. журн. 1992. Т. 58, №11. С. 962–965.
 33. Рунов В. К., Стрепетова Т. В., Пуховская В. М., Трофимчук А. К., Кузьмин Н. М. Сорбция хлоридных комплексов платиновых металлов и золота анионообменниками на основе кремнезёма. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, №11. С. 43–49.
 34. Лосев В. Н., Рунов В. К., Стрепетова Т. В., Трофимчук А. К. Люминисцентное определение иридия 2,2-дипиридилом после выделения анионообменниками на основе кремнезёма. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48, №12. С. 1915–1920.
 35. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. Концентрирование палладия (II) и его отделение от ионов цветных металлов с помощью силикагелей, модифицированных производными тиомочевины. // Укр. хим. журн. 1993. Т. 59, №5. С. 549–554.
 36. Трофимчук А. К. Достоверность и целесообразность определения констант устойчивости комплексов на поверхности сорбентов. // Укр. хим. журн. 1994. Т. 60, №12. С. 8–12.
 37. Рунов В. К., Стрепетова Т. В., Трофимчук А. К., Пуховская В. М., Кузьмин Н. М. Сорбция хлоридных комплексов родия (III) анионообменниками на основе кремнезёма. // Журн. аналит. химии. 1994. Т. 49, №7. С. 680–682.
 38. Дьяченко Н. А., Трофимчук А. К., Сухан В. В. Сорбция золота силикагелем с привитыми N-пропил-N[1-(2-тиобензтиазол)-2,2,2-

- трихлорэтил] мочевиными группами и ее аналитическое использование. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50, №8. С. 842–844
39. Скопенко В.В., Трофимчук А.К., Яновская Э.С. Комплексообразование платины на силикагеле с привитыми к поверхности молекулами N-пропил-N'-аллил-тиомочевина. // Коорд. химия. 1996. Т. 22, №5. С. 346–348.
 40. Трохимчук А.К., Яновська Е.С., Дубінін Р.Ю. Сорбційно-спектроскопічне виявлення мікрокількостей Au(III), Pd(II) та Pt(IV). // Доповіді Національної акад. наук України. 1996. №5. С. 117–121.
 41. Трофимчук А.К., Кузенко С.В., Лосев В.Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота в геологических объектах. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 51, №1. С. 11–17.
 42. А. с. №1154253 СССР. Способ получения гранулированной аммиачной селитры. А. с. №1154253 СССР. Черный В. А., Стрельцов О. А., Чуйко А. А., Сипко А. А., Трофимчук А. К., Глущенко. - Б. И. №17. 1985.
 43. А.с. №1217869 СССР. Композиция для получения наполненного полиуретана. Скопенко В. В., Ротер Е. А., Глущенко Л. В., Трофимчук А. К., Огенко В. М., Тетерский В. А. - Б. И. №10. 1986.
 44. А. с. №1590096 СССР. Способ получения сорбента для извлечения ионов металлов из растворов. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Брускина И. М., Симонова Л. Н., Тряшин А.С. - Б. И. №33. 1990.
 45. А. с. № 1623686 СССР. Кислоточувствительный элемент. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Рунов В. К., Козынченко А. П., Воловенко Ю. М., Брагин А. С., Кузякова Н. Ю., Гумиргалиев Р. М. - Б. И. № 4. 1990.
 46. А. с. № 1749790 СССР. Способ определения кислорода в газах. Трофимчук А. К., Брагин А. С., Гумиргалиев Р. М., Воловенко Ю. М., Яновская Э. С. - Б. И. №27. 1992.
 47. А.с. №1746302 СССР. Способ определения серебра и ртути при их совместном присутствии. Брускина И. М., Жукова Л. Н., Рунов В. К., Талуть И. Е., Трофимчук А. К. - Б. И. №25. 1992.
 48. А. с. №1834035 СССР. Скопенко В. В., Трофимчук А. К., Яновская Э. С. Способ сорбционного отделения палладия (II) от цветных металлов и металлов платиновой группы.
 49. А. с. №1623685 СССР. Сорбент на основе кремнезема и способ его получения. Трофимчук А. К., Воловенко Ю. М., Козынченко А.П., Тряшин А.С., Яновская Э. С. - Б. И. №4. 1991.
 50. А.с. №1839170 СССР. Диметил-4-[аммоний(фосфоний)бромид]-метилфенилизотианаты в качестве модификаторов кремнезёмов, активированных аминогруппами. Вовк М. В., Трофимчук А.К., Тряшин А. С., Самарай Л. И. - Б. И. №48–47. 1993.

Трофимчук А.К. Процессы комплексообразования на поверхности модифицированных кремнезёмов и их использование в неорганическом анализе. Рукопись. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук по специальностям 02.00.01 - неорганическая химия и

02.00.02 - аналитическая химия, Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Киев, 1997 г.

Установлены закономерности процессов комплексообразования металлов на поверхности кремнезёмов с привитыми органическими лигандами в воде и неводных растворах. Впервые показано, что процессы комплексообразования на поверхности неорганических носителей характеризуются величиной эквивалентной степени координации металла или равновесной концентраций металла, которая ей соответствует. Это позволяет объяснить "аномальное" явление резкого снижения степени сорбции металла при переходе от макро- к микроконцентрациям его нахождения в растворе и прогнозировать аналитические и технологические возможности комплексообразующих или ионогенных сорбентов.

Созданы новые эффективные методы получения кремнезёмов с привитыми N-, N,S-, P-, P,S- содержащими донорными атомами и ионогенными группами с использованием которых проведены системные исследования процессов комплексообразования с тяжелыми (цинк, кадмий, свинец, ртуть) и благородными (серебро, золото, металлы платиновой группы) металлами. Выявленные закономерности комплексообразования на поверхности модифицированных кремнезёмов послужили основой для решения конкретных практических задач, связанных с извлечением и анализом микроколичеств металлов.

Trofimchuk A.K. Processes of complex formation on the surface of modified silica and their application in inorganic analysis. Manuscript. Thesis presented in searching for Doctor of Chemical Sciences scientific degree in the field of inorganic chemistry (02.00.01) and analytical chemistry (02.00.02), T.Shevchenko Kiev national University.

Peculiarities of the processes of complex formation on the surface of silica with bonded organic ligands in aqueous and non-aqueous solutions were established. It was shown for the first time that the processes of complex formation on the surface of inorganic carriers are characterised by the value equivalent to the degree of coordination of the metal or the corresponding equilibrium metal concentration. This permits to explain an "anomalous" phenomenon of sharp decreasing of sorption degree of the metal upon transfer from macro- to microconcentrations of its occurrence in solution and to predict the analytical and technical possibilities of complexing or ionogenic sorbents.

New effective methods for obtaining of silica with bonded N-, N,S-, P-, P,S- containing donor atoms and ionogenic groups are created. With their help the systematic investigation of the processes of complex formation with heavy (zinc, cadmium, lead, mercury) and noble (silver, gold, platinum group metals) was carried out. The founded peculiarities of complex formation on the surface of modified silica were use as the basis for the solution of specific practical tasks connected with extraction and analysis of microquantities of the metals.

Ключові слова: модифіковані кремнеземи, комплексоутворення, сорбція, неводні розчини, неорганічний аналіз, важкі та благородні метали.

Підписано до друку 29.05.97р. Формат 60х84/16.
Ум. друк. арк. 1,6. Обл.-вид. арк. 1,6.
Наклад 100. Зам. 205.

Відділ оперативної поліграфії
Центру Міжнародної освіти
227-12-75, 227-37-86

AB 38.218