

## СОРБЦІЯ ЗОЛОТА(III) З ВИКОРИСТАННЯМ ПОЛІСИЛОКСАНОВИХ КСЕРОГЕЛІВ, ФУНКЦІОНАЛІЗОВАНИХ ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

І.В. Мельник<sup>1</sup>, В.Я. Демченко<sup>2</sup>, Ю.Л. Зуб<sup>1</sup>, О.О. Чуйко<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Інститут хімії поверхні Національної академії наук України  
вул. Ген. Наумова 17, 03680 Київ-164  
e-mail: [zub@public.icyb.kiev.ua](mailto:zub@public.icyb.kiev.ua)

<sup>2</sup>Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського  
Національної академії наук України, пр. Вернадського 42, 03680 Київ-142

*Вивчена спроможність полісилоксанових ксерогелів та мезопористих кремнеземів, функціоналізованих тіосечовинними групами, сорбувати мікрокількості золота(III) з його розчинів в хлористоводневій кислоті. Показано, що вона істотно зростає при збільшенні питомої поверхні сорбентів, при появі в їхньому поверхневому шарі додаткової амінопропільної групи та при підвищенні температури робочих розчинів. При цій же температурі золото легко десорбується 4% водно-етанольним розчином тіосечовини. Встановлено, що вплив на сорбцію золота(III) дифузійного фактору найменший для зразка мезопористого кремнезему, функціоналізованого тіосечовинними групами.*

*There was studied the ability of siloxane xerogels and mesoporous silicas functionalized by thiourea groups to adsorb microquantities of gold (III) from its solutions in hydrochloric acid. It has been shown that this ability would drastically increase with the growth of specific surface area of adsorbents, due to presence of aminopropyl groups on the surface as well as with temperature increase of working solutions. At the same temperature gold (III) is easily desorbed with 4% ethanol-water solution of thiourea. It has been found that diffusion factor influence on gold adsorption is the least in case of use of mesoporous silicas functionalized with thiourea groups.*

### Вступ

Вивченню сорбції золота(III) неорганічними сорбентами з метою його концентрування та селективного вилучення в останній час приділяється значна увага [1, 2]. Особливий інтерес викликає застосування гібридних органічно-неорганічних сорбційних матеріалів, отримуваних золь-гель методом [3]. Такі ксерогелі мають високу хімічну та термічну стійкість, а їх синтез виконується, як правило, в одну стадію. Крім того, такі сорбенти мають високі значення статичної сорбційної ємності (ССЄ), за якою наближаються до відомих сорбентів органічного походження [4]. Мета цієї роботи – розширити асортимент гібридних сорбційних матеріалів для вилучення, в першу чергу, мікрокількостей золота(III), використавши можливості дизайну поверхні, які надає застосування золь-гель техніки. Одна з таких можливостей – це використання багатокомпонентних (за силанами) систем, що дозволяє в ході синтезу одночасно вводити декілька, різних за природою, функціональних груп [5], що проблематично, а інколи – і неможливо, реалізувати при використанні інших методів синтезу. Крім того, можливість варіювання в ході синтезу співвідношення реагуючих компонентів, природи розчинника тощо дозволяє спрямовано впливати на будову поверхні таких ксерогелів та їхні

структурно-адсорбційні характеристики [5-7]. В цій роботі на прикладі деяких полісилоксанових ксерогелів, функціоналізованих тіосечовинними групами, розглядаються вплив поверхневих функціональних груп, супутніх елементів та величин питомої поверхні на умови сорбції та десорбції золота(III) такими зразками.

### Експериментальна частина

Для сорбції ми використали (табл. 1) шість ксерогелів, синтез яких описаний в [8], та мезопористий кремнезем, що відрізнявся методикою синтезу і структурно-адсорбційними характеристиками. Для його одержання застосовували методику темплатного синтезу (темплат – н-додециламін), описану нами в [9].

**Таблиця 1.** Склад поверхневого шару, вміст функціональних груп та значення питомої поверхні для кремнеземів з тіокарбамідними групами

Зразок	Склад поверхневого шару (функціональні групи)	Співвідношення під час синтезу (Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> : Функціональний силан)	C <sub>ф.г.</sub> , концентрація функціональних груп, ммоль/г	S <sub>пит.</sub> , питома поверхня, м <sup>2</sup> /г
1	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	4:1	3,3	189
2	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2:1	2,9	<1
3	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4:1	2,2	175
4	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	8:1	0,6	276
5	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4:1:1	2,0 0,9	70
6	[≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH] <sub>2</sub> C=S	4:1	2,4	80
7	≡Si(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NHC(S)NHC <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	5:1	0,6	450

ІЧ спектри ксерогелів до і після сорбції золота(III) (в останньому випадку зразки попередньо сушилися на повітрі) записували з використанням спектрофотометрів Nicolet NEXUS FTIR та Specord M-80. Зразки змішувалися з KBr у співвідношенні 1:15 і пресувалися у вигляді прозорих пластинок або записувалися спектри суспензій у вазеліновому маслі.

Робочі розчини золота(III), як і калібрувальні, готували розведенням хлористоводневою кислотою відповідної концентрації стандартних зразків (ДСЗУ 0.22.40-96), концентрація золота в яких складала 0,1 мг/см<sup>3</sup>. Вміст золота у водній фазі визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі С-115-ML за резонансною лінією 242,8 нм в збідненому (окисному) полум'ї суміші ацетилен/повітря. Джерелом резонансного випромінювання була спектральна лампа ЛС-2. Межа виявлення золота складала 0,01 мкг/см<sup>3</sup>.

Сорбція та десорбція золота(III) вивчалась в статичних умовах. Робочий об'єм розчину золота складав 25 см<sup>3</sup> і містив 20 мкг/см<sup>3</sup> золота(III); концентрація кислоти HCl - 1 моль/л. Сорбент брали наважкою 0,1 г, а час сорбції та десорбції становив 15 хв. Розподіл золота контролювався по водній фазі. В деяких дослідах десорбція проводилась спочатку при кімнатній температурі, а потім при 50°C. Для десорбції використовувалось 25 см<sup>3</sup> 4% мас. розчину тіосечовини, приготованого на суміші 1 М хлористоводневої кислоти та етанолу (4:1 за об'ємом).

## Результати та їхнє обговорення

Сорбційна спроможність ксерогелів з тіосечовинними групами залежить не лише від їх вмісту і природи замісника при другому амідному атомі азоту, але і від складу поверхневого шару. Вивчення сорбції золота(III) ксерогелями з тіосечовинними групами вказує на те, що вміст функціональних груп з замісником однієї і тієї ж природи біля амідного атома азоту (тобто, щільність покриття цими групами поверхні) істотно впливає на сорбційну спроможність сорбента. Так, при вмісті тіосечовинних груп на рівні  $\sim 3,0$  ммоль/г сорбція металів значно погіршується (табл. 1). При зниженні вмісту цих груп до рівня  $\sim 2,0$  ммоль/г вона зростає. При подальшому зниженні (до  $\sim 1,0$  ммоль/г) знову спостерігається деяке погіршення сорбційної здатності ксерогелів (табл. 2). Таким чином, синтезовані нами ксерогелі мають оптимальні сорбційні властивості лише при певному вмісті функціональних груп. Зрозуміло, що це обумовлюється, в першу чергу, їхньою доступністю. При високому вмісті щільність покриття відповідає щіткоподібному розташуванню цих груп, причому наявний у другого амідного азоту радикал частково блокує доступ до донорних центрів (атомів сірки). При істотному зменшенні вмісту функціональних груп вони "витягуються" на поверхні і частково блокуються взаємодією, наприклад, з силанольними групами. Ця картина певною мірою відповідає уявленням, які існують в галузі модифікованих кремнеземів [10, 11]. Найкращі сорбційні властивості ксерогелю з біфункціональним поверхневим шаром обумовлюються, мабуть, цим же чинником – зростанням доступності до сорбційних центрів.

**Таблиця 2.** Ступені вилучення золота з його розчинів та ступені десорбції золота з поверхні сорбентів при різних температурах

Зразок	Ступінь сорбції золота (%) та коефіцієнт розподілу D (см <sup>3</sup> /г)				Ступінь десорбції золота (%)	
	при 20-22°	коефіцієнт розподілу, см <sup>3</sup> /г	при 50°С	коефіцієнт розподілу, см <sup>3</sup> /г	при 20-22°С	при 50°С
<b>1</b>	50	250	83,5	1265	100	97,0
<b>2</b>	15	44	43,2	190	46,7	47,4
<b>3</b>	73,2	682	100	$\sim 25000$	96,2	100 <sup>1</sup>
			100	$\sim 25000$	96,2	100 <sup>1</sup>
<b>4</b>	85	1416	96,5	6893	100	100
<b>5</b>	94	3917	100	$\sim 25000$	83,6	99,0
<b>6</b>	30,3	109	88,5	1924	82,6	99,2
			91,4 <sup>2</sup>	2657		99,6
<b>7</b>	100	$\sim 25000$			100	

Примітки: 1– вилучення спочатку велось при кімнатній температурі, а потім при нагріванні; 2 – паралельний дослід як приклад.

Попередніми дослідями було встановлено, що одним із чинників, який впливає на ступінь вилучення золота з розчинів, є температура. Так, при сорбції при 15°С сорбентом **3** вилучається з розчину лише 83,9% металу, **5** – 90,0%, **6** – 81,9%, навіть якщо час їх контакту з розчинами складав 1,5 год. В останньому випадку збільшення контакту до 3 год. також не призводить до вилучення всього металу (ступінь вилучення складав лише 90,0%). При підвищенні температури до кімнатної (20-22°) максимальний ступінь

вилучення золота в умовах експерименту (час контакту – 15 хв.) досягається при використанні зразка **5** (94%), який має біфункціональний поверхневий шар. Особливо низькі ступені вилучення, як видно з табл. 1, спостерігаються для зразків **2** та **6**. Невисоку сорбційну спроможність зразка **2** можна було очікувати, враховуючи відсутність у нього пористості. Збільшення ж питомої поверхні (при збереженні природи функціональної групи) мало призвести до зростання ступеня вилучення металу. Це дійсно спостерігається при порівнянні сорбентів **3** та **4** із сорбентом **2** (табл. 2). Важко пояснити низький ступінь вилучення золота зразком **6**. Здавалось, що саме для цього зразка, який має поверхневий шар з ааточною структурою, мав би спостерігатись максимальний ступінь вилучення, завдяки відсутності екранування функціональної групи. Можна припустити, що існування двох якірних пропильних ланцюжків, що утримують тіосечовинну групу на поверхні ( $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{-NH-C(S)-NH-(CH}_2)_3\text{Si}\equiv$ ), вносить додаткові обмеження на конформаційну рухливість цієї групи. З іншого боку, взявши до уваги більш низький ступінь вилучення сорбентом **1**, в порівнянні з **3** (табл. 2), можна зробити висновок, що в цьому випадку має місце саме ефект екранування тіосечовинної групи радикалом  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ , приєднаного до атома іншого амідного азоту. Це припущення досить ймовірне, якщо взяти до уваги, що ці два сорбенти були отримані в однакових умовах [8] і мають близькі величини як питомої поверхні, так і вмісту функціональних груп. Звичайно, тіосечовинна група екранується і фенільним кільцем (у випадку сорбентів **2–4**), але потрібно взяти до уваги більш високу конформаційну рухливість пропильного радикалу – в порівнянні з фенільним кільцем – більшу кількість конформаційних форм, які може приймати  $n\text{-C}_3\text{H}_7$ -група.

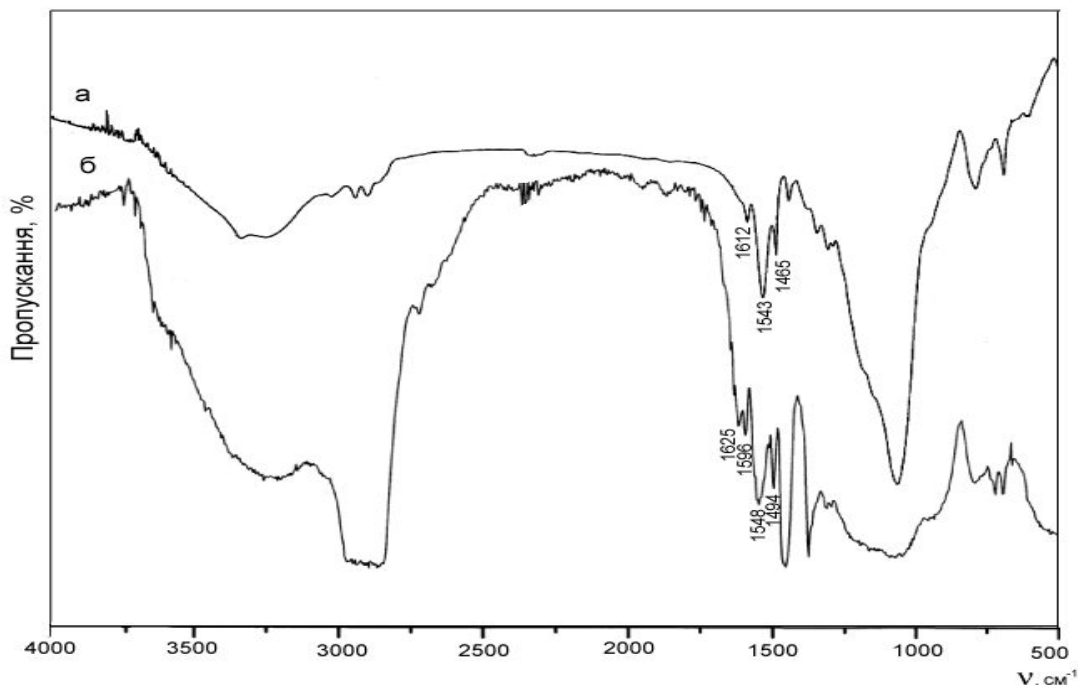
При підвищенні температури до  $50^\circ\text{C}$  сорбція металу зростає у всіх випадках, але 100% вона досягає лише для зразків **3** та **5** (див. табл. 2). Найгірше золото сорбується зразком **2**, що спостерігалось і при кімнатній температурі. Не досягається 100% сорбція золота при  $50^\circ\text{C}$  і зразком **4**, який має найбільш розвинуту поверхню серед зразків з однаковою функціональною групою. Отже, доступність тіосечовинних груп є максимальною у випадку зразка **3**, отриманого при співвідношенні реагентів ТЕОС/трифункціональний силан, рівного 4:1. Час встановлення сорбційної рівноваги при  $50^\circ\text{C}$  складає для цього зразка не більше 5 хв., причому на протязі цього часу сорбується до 98,5% золота, що знаходиться в розчині. Висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги вказує на можливість сорбційного концентрування золота такими сорбентами в динамічних умовах.

Дослідження також показали, що золото найкраще десорбується при використанні елюенту, який являє собою 4% розчин тіосечовини, приготований на суміші 1 М хлористоводневої кислоти та етанолу (4:1 (об'єм.)). При відсутності спирту 100% десорбція металу не досягається навіть в оптимальних умовах. Крім того, певний вплив має і температура, при якій ведеться десорбція. Так, при кімнатній температурі найвищий ступінь десорбції (96-100%) спостерігається для зразків **1**, **3** та **4**. При підвищенні температури до  $50^\circ\text{C}$  десорбція досягає практично 100% у всіх випадках, за винятком сорбента **2**. Незалежно від того, при якій температурі проводилась сорбція золота, проведення десорбції при  $50^\circ\text{C}$  на протязі 15 хв. веде до повного вилучення металу у всіх випадках, за винятком того ж зразка **2**. Можна припустити, що будова поверхні ксерогелю при такому високому вмісті функціональних груп має певні особливості, які впливають на сорбційно-десорбційні процеси.

На прикладі зразка **3** було вивчено вплив супутніх елементів на ступінь сорбції і десорбції золота. Виявилось, що наявність в розчині іонів  $\text{Fe}^{3+}$  (3,0 г/л),  $\text{Co}^{2+}$  (4,0 г/л) (в 0,1 чи 3 М НСІ),  $\text{Ni}^{2+}$  (2,0 г/л) та  $\text{Cu}^{2+}$  (1,5 г/л) (в 1 М НСІ) практично не впливає на селективне видалення золота, як і наявність високого сольового фону (до 140 г/л КСІ).

На рис. 1 наведені ІЧ спектри сорбенту **3** та сорбенту **3** із сорбованими іонами  $\text{Au(III)}$ . На основі аналізу цих спектрів можна зробити висновок, що інтенсивна смуга

поглинання при  $1548\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_{\text{as}} \text{NCN}$ ) практично зберігає своє положення в порівнянні з ІЧ спектром вихідного ксерогелю ( $1543\text{ cm}^{-1}$ ), що і очікувалось з огляду на мікрокількості сорбованого металу, однак її форма починає набувати структурованого характеру. Більше того, в ІЧ спектрах цих зразків фіксується поява нової вузької, малоінтенсивної смуги при  $1596\text{ cm}^{-1}$ . Можна припустити, що під час сорбції золота(III) ксерогелями, що розглядаються, одночасно з комплексоутворенням відбувається окисно-відновний процес (в розчині Au(III) тіосечовиною відновлюється до Au(I) [12]), якому сприяє притаманна тіосечовинному фрагменту тіон-тіольна таутомерія. В зв'язку з цим, смугу в області  $1625\text{ cm}^{-1}$  в розглянутому вище ІЧ спектрі ксерогелю можна віднести до валентних коливань азометинової групи ( $-\text{C}=\text{N}-$ ). В ІЧ спектрі вихідного ксерогелю в цій спектральній області взагалі відсутні будь-які смуги. Комплексний аніон золота(I), який утворюється завдяки окисно-відновній реакції, може далі координуватись тіосечовинними фрагментами з утворенням різнолігандних комплексів складу  $[\text{Au}(>\text{C}=\text{S})_2\text{Cl}]^-$  і/або  $[\text{Au}(>\text{C}=\text{S})\text{Cl}]^-$ , як це було припущено авторами у [13]. Крім того, не можна виключати і ймовірність реалізації іонообмінного механізму сорбції  $[\text{AuCl}_4]^-$  (чи  $[\text{AuCl}_2]^-$ ) за рахунок відомої здатності тіосечовини до солеутворення в кислих середовищах.



**Рис. 1.** ІЧ спектри сорбенту **3** до сорбції (а) та після сорбції (б) золота(III) (спектр б записаний у вазеліновому маслі).

Зазначимо, що розглянуті ксерогелі, незважаючи на ймовірний перебіг на їхній поверхні окисно-відновних процесів, придатні для багаторазового використання при сорбції мікрокількостей золота з розчинів, оскільки 1 г, наприклад, сорбенту **3** теоретично може сорбувати до 393,9 мг золота (при стехіометрії комплексу, що утворюється на поверхні, 1:1). Дійсно, це підтверджується тим, що повторне використання сорбенту **3** в цих умовах дає аналогічні результати.

Вочевидь, що при сорбції золота сірковмісними ксерогелями діє дифузійний фактор, роль якого істотно зменшується при підвищенні температури сорбції і десорбції. На цьому тлі дуже добру сорбційну спроможність (в однакових умовах) демонструє мезопористий сорбент **7** з тіосечовинними групами. Так, 100% поглинання ним металу спостерігається при кімнатній температурі на протязі 5 хв; за такий же проміжок часу відбувається повна десорбція металу 4% розчином тіосечовини. Вказані характеристики

не змінюються в повторних циклах. Зрозуміло, що існування в цьому зразку упорядкованих певною мірою мезопор зменшує вплив дифузійного фактора. Такі сорбенти є досить перспективними для сорбційних технологій.

## Висновки

Полісилоксанові ксерогелі, функціоналізовані тіосечовинними групами, спроможні сорбувати золото(III) з його розчинів в хлористоводневій кислоті. Їхня сорбційна спроможність істотно зростає при збільшенні питомої поверхні, при появі в поверхневому шарі додаткової амінопропильної групи та при підвищенні температури робочих розчинів (до 50°C). При цій же температурі золото легко десорбується 4% водно-етанольними розчинами тіосечовини. Для зразка мезопористого кремнезему, функціоналізованого тіосечовинними групами, спостерігається найменший вплив дифузійного чинника на сорбцію золота(III).

## Література

1. Лосев В.Н., Трофимчук А.К., Кузенко С.В. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение золота с использованием силикагеля с привитой N-аллил-N'-пропилтиомочевинной// Ж. анал. химии. – 1997. – Т.52, №1. – С.11–16.
2. Дедков Ю.М., Ермаков А.Н., Корсакова Н.В., Котов А.В., Слотинцева М.Г. Органические реагенты для благородных металлов// Аналитическая химия редких элементов. - М.: Наука, 1988. – 248 с.
3. Zub Yu.L., Parish R.V. Functionalized Polysiloxane Sorbents: Preparation, Structure, Properties and Use// Stud. Surf. Sci. Catal. – 1996. - V.99. – P.285-299.
4. Voronkov M.G., Vlasova N.N., Pozhidaev Yu.N. Organosilicon Ion-exchange and Complexing Adsorbents// Appl. Organomet. Chem. – 2000. – V.14. – P.287-303.
5. Зуб Ю.Л., Чуйко О.О., Стеченко О.В. Синтез, будова та структурно-адсорбційні характеристики деяких поліаміносилоксанів// Доп. НАН України. – 2002. - №4. – С.150–156.
6. Вплив природи органічного розчинника на структурно-адсорбційні характеристики полі(3-амінопропіл)силоксану/ О.К. Матковський, Г.Р. Юрченко, О.В. Стеченко, Ю.Л. Зуб// Наукові записки Терноп. держ. пед. ун-ту. Серія Хімія. – 2000. – №4. – С.40–45.
7. Адсорбційні властивості деяких поліаміносилоксанів/ О.В. Стеченко, Г.Р. Юрченко, О.К. Матковський, Ю.Л. Зуб// Науковий вісник Ужгород. ун-ту. Серія Хімія. – 2000. – №5. – С.107–112.
8. Design of functionalized polysiloxanes: Synthesis and investigation of sulfur-containing xerogels with mono- and bifunctional surface-layer/ Yu.L. Zub, I.V. Melnyk, A.A. Chuiko, D. Cauzzi, G. Predieri// Chemistry, Physics and Technology of Surface. – 2002. – N7. – P.35–45.
9. Polyfunctionalised Surfactant-Templated Adsorbents with High Specific Surface Areas/ Yu.L. Zub, I.V. Seredyuk, A.A. Chuiko, M. Jaroniec, M.O. Jones, R.V. Parish, and S. Mann// Mendeleev Commun. - 2001. – V.11, N6. – P.208-210.
10. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. - М.: Химия, 1996. - 248 с.
11. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. - Харьков: Фолио, 1997. – 240 с.
12. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия золота. - М.: Наука, 1973. – 264 с.
13. Сорбция золота(III) кремнеорганическими полимерами/ Г. Бурмаа, Н.Н. Власова, А.Е. Пестунович, Ю.Н. Пожидаев, М.Г. Воронков// Сибир. хим. журнал. – 1992. – №4. – С.89–94.