

УДК 543.544 – 414.7 : [66.081 : 546.3]

А.К.Трофимчук, И.М.Шкода, В.Н.Лосев, С.И.Метелица, Б.Г.Мисчанчук

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ С ИММОБИЛИЗИРОВАННЫМ ПОЛИГЕКСАМЕТИЛЕНГУАНИДИНОМ В ПРИСУТСТВИИ УНИТИОЛА

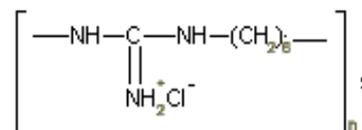
Исследованы сорбционные свойства физически модифицированного супрамолекулярного кремнезема SiO_2 -ПГМГХ- Un по отношению к ионам Hg(II) , Cu(II) , Au(III) , Pt(II) , Pd(II) и Ag(I) , которые сопоставлены с сорбционными свойствами сорбента SiO_2 -ПГМГХ по отношению к унитиолатным комплексам исследуемых металлов. Показано, что эффективнее извлекать ионы металлов в виде их унитиолатов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ. Установлено, что на поверхности SiO_2 -ПГМГХ- Un при сорбции металлов происходит образование координационно насыщенных комплексов, что обусловлено механизмом латеральной диффузии унитиола (Un) на поверхности.

ВВЕДЕНИЕ. Для решения многих задач, связанных с извлечением микроколичеств веществ из растворов и их последующим определением, широкое применение нашли химически модифицированные кремнеземы (ХМК) [1]. В настоящее время разработаны многочисленные методы ковалентного связывания органических соединений с поверхностью SiO_2 , обладающих комплексообразующими или (и) ионообменными свойствами. Существенным достоинством ХМК является высокая скорость установления сорбционного равновесия.

Вместе с тем синтез ХМК, как правило, происходит в несколько стадий, что, в силу ряда причин, обуславливает неоднородность их поверхности по химическому составу и плохой воспроизводимости сорбционных характеристик. Значительная стоимость реагентов при синтезе ХМК, токсичность используемых органических растворителей и трудоёмкость в изготовлении приводит к их значительной стоимости. Все указанные выше факторы ограничивают области их практического применения.

Поэтому весьма актуальной является разработка новых сорбентов, не уступающих по своим эксплуатационным характеристикам ХМК (кинетики и селективности сорбции, сорбционной емкости и др.), но технология изготовления которых должна отличаться простотой, экологической обеспеченностью и доступностью. Одним из путей получения таких сорбентов может быть модифицирование поверхности полиионами, которые обладают высоким сродством к поверхности гидроксильированных носителей.

Нами [2] в качестве модификатора дисперсных неорганических оксидов выбран полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГХ) — полиэлектролит линейного строения:



где $n = 30\text{—}90$.

Гуанидин является сильным органическим основанием ($\text{p}K_a \approx 13$) и поэтому аминогруппы в ПГМГХ протонированы в широком интервале рН. Это обуславливает его прочную фиксацию на поверхности кремнеземов за счет корпоративного взаимодействия макромолекул полимера с гидроксильными группами поверхности.

ПГМГХ хорошо растворим в воде, безопасен в работе, является многотоннажным препаратом, выпускаемым промышленностью, и имеет достаточно низкую стоимость.

Нами показано [2], что силикагель, модифицированный ПГМГХ, является удобной матрицей для последующей фиксации на поверхности различных комплексообразующих органических соединений анионного типа с образованием супрамолекулярных структур. Закрепление молекул происходит за счет электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными (сульфо-, карбокси-, фосфатными) группами фиксируемых соединений и аминогруппами ПГМГ [3]. На основе таких супрамолекулярных сорбентов создан ряд методик сорбционно-фотометрического (люминесцентного) оп-

ределения микроколичеств ионов металлов.

На наш взгляд, в качестве хелатообразующего реагента при создании супрамолекулярных структур удобно использовать 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия (унитиол, Un). Водородные атомы сульфгидрильных групп унитиола (константы кислотной диссоциации составляют $1.44 \cdot 10^{-9}$ и $6.35 \cdot 10^{-12}$) замещаются на тяжелые металлы с образованием прочных комплексных циклических соединений (металлопроизводных димеркаптосульфокислоты) [4]. Un относится к соединениям четвертой группы токсичности и является коммерчески доступным препаратом.

Из изложенного выше следует, что использование ПГМГХ, фиксированного на поверхности силикагеля, и Un позволяет создать сорбент SiO_2 -ПГМГХ-Un с супрамолекулярными структурами. Получение такого сорбента основано на использовании доступных коммерческих реагентов, отличается простотой технологии и экологической обеспеченностью.

Следует отметить, что унитиол при взаимодействии со многими металлами подвергается окислению. Если этот процесс происходит на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГХ-Un, то это может приводить к значительному снижению сорбционной емкости и ухудшению сорбционной активности по отношению к рассматриваемым ионам металлов. В связи с этим нами сопоставлена сорбция металлов на сорбенте SiO_2 -ПГМГХ-Un с сорбцией их унитиолатных комплексов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ. Для исследований выбраны ионы металлов Au(III), Pd(II), Pt(II,IV), Cu(II), Hg(II) и Ag(I), которые имеют высокое акцепторное сродство к сере и чьи унитиолатные комплексы в растворе характеризуются большими константами устойчивости [4].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ. Сорбцию металлов и их унитиолатов изучали в статическом режиме. Равновесные концентрации металлов после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом на спектрофотометре Сатурн-3-П1 с термической атомизацией в среде аргона.

Исходные растворы золота(III), платины(II) и платины(IV) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов $\text{H}[\text{AuCl}_4]$, $\text{Na}_2[\text{PtCl}_4]$ и $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ квалификации х.ч.

Растворы меди(II), палладия(II) и серебра

(I) в азотной кислоте получали из стандартных образцов, изготовленных СКТБ ФХИ им. А.В. Богатского НАН Украины. Стандартный раствор меди(II) в 1 М хлороводородной кислоте готовили растворением в ней точной навески $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (х.ч.).

Концентрацию ртути(II) определяли фотометрически, используя реакцию образования окрашенного комплекса ионов Hg^{2+} с сульфодитизоном при 540 нм, $l = 5$ см [5].

Для создания растворов с необходимой кислотностью и pH использовали HCl, HNO_3 , NaOH квалификации ос.ч., pH растворов контролировали при помощи иономеров И-30.

Растворы унитиола готовили, разбавляя 5 %-й раствор фармацевтического препарата Унитиол-Ферейн (производства России). Точную концентрацию унитиола устанавливали обратным алкалиметрическим титрованием с использованием AgNO_3 .

Раствор ПГМГХ получали растворением точной навески коммерческого препарата с содержанием основного вещества более 98 % и использовали не ранее, чем через сутки после приготовления.

В качестве основы для синтеза сорбентов был выбран мезопористый силикагель Merck 60 (средний диаметр пор 12 нм, удельная поверхность $270 \text{ м}^2/\text{г}$).

Синтез SiO_2 -ПГМГХ проводили следующим образом. В литровую колбу помещали 100 г силикагеля и 250 мл 10 %-го водного раствора ПГМГХ. Смесь перемешивали с помощью механической мешалки в течение 2 ч. Полученный сорбент переносили в аппарат Соксклета и отмывали от избытка ПГМГХ бидистиллированной водой на протяжении 12 ч. Далее, для удаления избытка влаги, сорбент сушили под вакуумом водоструйного насоса при температуре 80°C .

Термодесорбцию с масс-спектрометрическим анализом осуществляли, используя масс-спектрометр МХ 7304 А.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции сорбентов регистрировали при комнатной температуре и температуре жидкого азота (77 K) на спектрофлуориметре LS-55 (Perkin Elmer, Великобритания), а интенсивность люминесценции — на спектрофлуориметре, собранном на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения люминесценции использо-

вали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. Методом программированной термодесорбции (ТД) с масс-спектрометрическим анализом десорбированных частиц исследована поверхность немодифицированного силикагеля и силикагеля, поэтапно импрегнированного ПГМГХ и унитиолом (рис. 1). Известно [6], что температура, при которой физически сорбированная вода полностью удаляется с поверхности, зависит от типа кремнезема и находится в пределах 100—130 °С, а десорбция хемосорбированных форм воды наблюдается в интервале температур от 200 до 800 °С.

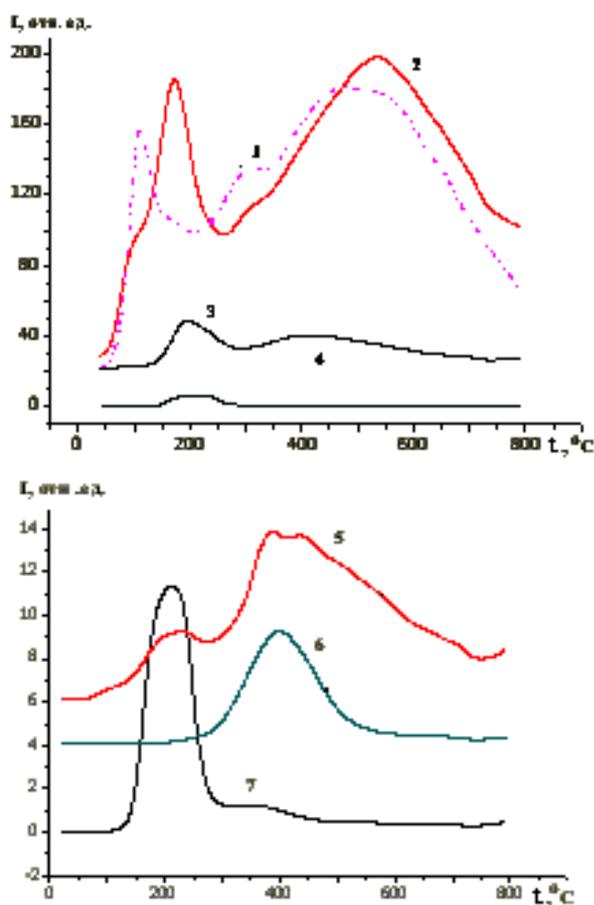


Рис. 1. ТД-спектры образцов немодифицированного SiO_2 (Silica Gel 60, Мерск, фракция 0,16—0,2 мм, средний диаметр пор 12 нм, $S_{\text{уд}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$) (кривая 1) и силикагеля, модифицированного ПГМГХ и 2,3-димеркаптопропансульфонатом натрия: H_2O (2), NH_2 (3), S (4), $-\text{NH}-\text{C}-\text{NH}-$ (5), фрагмент $-\text{N}-\text{C}-\text{N}-$ (6), Cl (7).

$$\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ | \quad | \\ \text{N} \quad \text{C} \quad \text{N} \\ | \quad | \quad | \\ \text{H} \quad \text{H} \quad \text{H} \end{array}$$

Как видно из ТД-спектров (рис. 1, кривая 1), для исследуемого образца немодифицированного силикагеля основная масса физически связанной воды десорбируется при температуре 89 °С, а хемосорбированная вода находится в двух формах и удаляется при 284 и 449 °С.

Из рис. 1 (кривые 5, 6) следует, что при температуре ~400 °С ПГМГХ разрушается, десорбируясь в виде обломочных частиц. Данный образец легко претерпевает деструкцию, что подтверждено симметричной формой пиков (диссоциативная десорбция), то есть происходит десорбция полимера с поверхности силикагеля без взаимодействия с последней. Центр координации NH_2 -группы полиамина при более низкой температуре находится на гидроксогруппе, а при более высокой — на СО. При иммобилизации ПГМГХ на SiO_2 появляется новый центр сорбции около 190 °С, то есть наблюдается десорбционный пик воды другой формы в сравнении с немодифицированным силикагелем, что свидетельствует о факте адсорбционного связывания 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия с SiO_2 -ПГМГХ посредством аминогрупп модифицированной поверхности силикагеля. Также в области 190 °С наблюдается пик, соответствующий сере фрагмента унитиола, который имеет очень низкую интенсивность, что коррелирует с данными об относительно невысокой концентрации унитиоловых групп на поверхности SiO_2 -ПГМГХ.

Прежде всего нами изучены закономерности сорбции Pd(II) на сорбенте SiO_2 -ПГМГХ-Уп. Это обусловлено тем, что комплексообразование Pd(II) с соединениями, содержащими меркаптогруппы, не сопровождается окислительно-восстановительными процессами. Кроме того, на примере комплексообразования Pd(II) с меркаптопропильными группами, ковалентно связанными с поверхностью силикагеля, нами показано [7], что состав образующихся поверхностных комплексов зависит как от концентрации сорбируемого металла, так и от поверхностной концентрации привитых функциональных групп. Представляло интерес установить, наблюдаются ли подобные закономерности при сорбции Pd(II) на супрамолекулярном сорбенте SiO_2 -ПГМГХ-Уп. Для этого были взяты сорбенты с различной поверхностной концентрацией Уп (от 1 до 20 мкмоль/г), которыми извлекали различные количества Pd(II) (от 10 до 500 мкг на г) при рН 5. В исследуе-

мом диапазоне концентрации Pd(II) происходит окрашивание сорбента SiO₂-ПГМГХ-Un в желто-оранжевый цвет, характерный для комплексов Pd(II) с унитиолом. Если на поверхности образуются координационно ненасыщенные комплексы Pd(II), то при обработке сорбатов раствором дитизона происходит образование разнолигандных комплексов, сопровождающееся интенсивным окрашиванием сорбента с максимумом поглощения в области 530 нм [8]. Однако при обработке исследуемых нами поверхностных комплексов раствором дитизона в 50 %-м спирте такого окрашивания для комплексов Pd(II) с дитизоном не наблюдалось независимо от концентрации Un и Pd(II) на поверхности SiO₂-ПГМГХ-Un. Этот эффект, по всей видимости, связан с формированием координационно насыщенных комплексов Pd(II) на поверхности, независимо от концентрации Un, что возможно только при механизме его латеральной диффузии на поверхности сорбента. Таким образом, можно было ожидать, что стехиометрия взаимодействия ионов металлов с унитиолом в растворе и на поверхности SiO₂-ПГМГХ-Un будет однотипной.

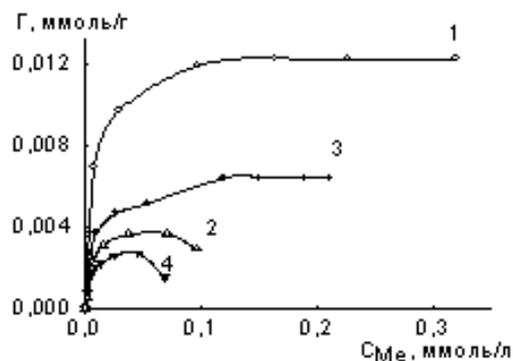
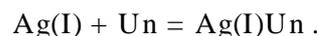
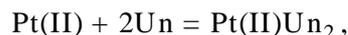


Рис. 2. Изотермы сорбции серебра(I) (1), меди(II) (2), платины(II) (3) и золота(III) (4) на SiO₂-ПГМГХ-Un; $m_{\text{сорб}}=0.1$ г, $V_{\text{р-ра}}=25$ мл.

Исходя из изотерм сорбции, представленных на рис. 2, сорбционная емкость SiO₂-ПГМГХ-Un ($C_{Un}=0.013$ ммоль/г) составляет по отношению к Ag(I) 0.013, Au(III) – 0.003, Cu(II) – 0.041, Pt(II) – 0.006 ммоль/г. Мольное соотношение Au(III) : Un = 1:4, полученное из максимума изотермы сорбции, по всей видимости, связано с окислением двух молекул унитиола с образованием комплекса Au(III) : Un = 1:2:



Исходя из суждений, приведенных выше, сорбцию Pt(II) и Ag(I) на поверхности SiO₂-ПГМГХ-Un можно представить следующими схемами:



Тот факт, что сорбционная емкость по Cu(II) ниже по сравнению с Pt(II), очевидно, обусловлен восстановлением на поверхности SiO₂-ПГМГХ-Un Cu(II) до Cu(I) и дальнейшим формированием комплекса строения Cu(I)Un₂:



Наблюдаемое снижение сорбционной емкости после достижения максимальной сорбции Cu(II) и Au(III) обусловлено полным окислением этими ионами унитиолатных групп и последующим формированием комплексов Cu(I) и Au(I) с окисленной формой унитиола, которые по устойчивости уступают унитиолатным комплексам.

Для подтверждения соотношения полученных из изотерм сорбции реагирующих ионов металлов с унитиолом, фиксированным на поверхности, изучено комплексообразование Cu(II), Ag(I) и Au(III) с унитиолом в растворе методом насыщения в люминесцентном варианте. Взаимодействие меди(II), серебра(I), золота(III) и платины(II) с унитиолом в растворе сопровождается образованием комплексных соединений, люминесцирующих при 77 К. В спектрах возбуждения люминесценции комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), платины(II) с унитиолом в растворе наблюдается интенсивная полоса при 410 нм и полосы меньшей интенсивности в диапазоне 200—300 нм: при 260, 240 и 275 нм соответственно для комплексов серебра(I), золота(I), платины(II) с унитиолом. В спектре возбуждения люминесценции комплекса меди(I) имеется только полоса при 410 нм. Спектры люминесценции комплексов представляют собой широкие полосы, расположенные в диапазоне 500—700 нм. Интенсивность люминесценции комплексов платины(II) с унитиолом является низкой даже при концентрации Pt(II) в растворе > 10 мкг/мл.

Как видно из рис. 3, интенсивность люминесценции, обусловленная ростом концентрации люминесцентного комплекса, при достиже-

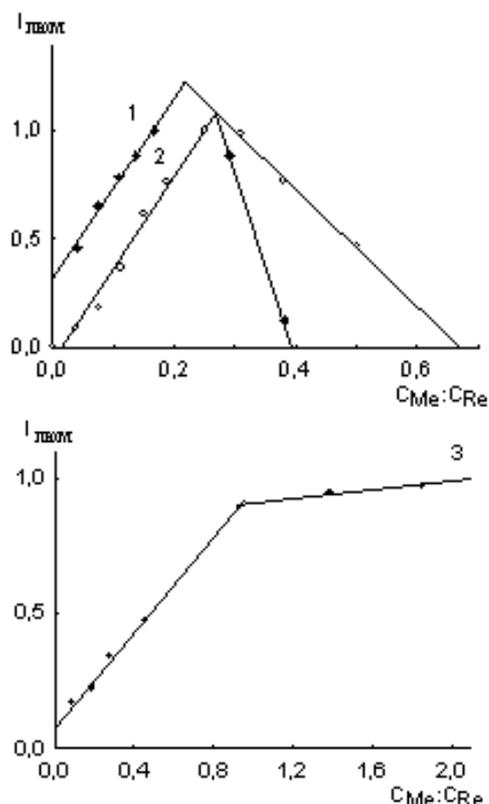
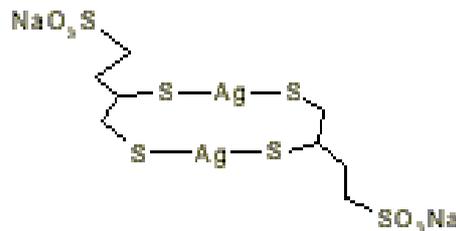


Рис. 3. Зависимость интенсивности люминесценции раствора от соотношения Me : Un, где Me — Au(III) (1), Cu(II) (2), Ag(I) (3). C_{Un} = 10⁻⁴ М.

нии определенного соотношения, отвечающего стехиометрии взаимодействия Cu(II) и Au(III) с унитиолом, снижается, что свидетельствует об окислении части Un для восстановления Cu(II) и Au(III) до Cu(I) и Au(I) соответственно. При взаимодействии Ag(I) с Un эффекта снижения люминесценции не наблюдается, так как при постоянной концентрации унитиола в растворе образуется одно и то же количество люминесцентного комплекса, независимо от концентрации Ag(I).

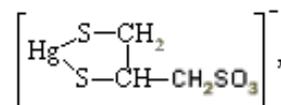
Из кривых насыщения (рис. 3) следует, что наибольшей интенсивностью люминесценции обладают растворы, в которых молярное соотношение Cu(II):Un=1:3, Au(III):Un=1:4 и Ag(I):Un=1:1. Полученные данные согласуются со стехиометрией взаимодействия рассматриваемых металлов на поверхности SiO₂-ПГМГХ-Un. По всей видимости, Ag(I) образует с унитиолом биядерный комплекс, который по своему строению подобен комплексу Ag(I) с дитиокарбамиатами [9] (схема):



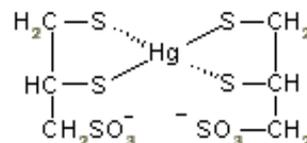
Исследование стехиометрии взаимодействия Pt(II) с унитиолом методом насыщения в люминесцентном варианте затруднительно, поскольку, как указывалось выше, полученные комплексные соединения характеризуются чрезвычайно слабой люминесценцией. Однако в водных растворах при избытке унитиола на фоне хлорной кислоты и гидроксида натрия образуются комплексы с соотношением Pt(II):Un=1:1, а в присутствии нитрата калия — 1:2.

Если проводить сорбцию металлов из растворов унитиола, то окислительно-восстановительные процессы и образование комплексов металлов будут происходить в растворе. Изучение сорбции металлов в виде их унитиолатных комплексов на SiO₂-ПГМГХ представляет безусловный интерес с точки зрения возможности улучшения его эксплуатационных характеристик, по сравнению с SiO₂-ПГМГХ-Un.

Комплексообразование ртути(II) с унитиолом в воде довольно хорошо изучено [10, 11]. Благодаря высокой устойчивости образующихся комплексов, унитиол является одним из лучших препаратов, выводящих ртуть из организма. Согласно [11] Hg(II) с Un в воде образует отрицательно заряженный циклический ион с константой нестойкости 6.5 · 10⁻²⁷:



а при избытке унитиола в слабокислой и щелочной среде — комплекс 1:2 с константами устойчивости lgβ₁ = 53.1 ± 0.32 и lgβ₂ = 37.2 ± 0.1:



Эти данные хорошо согласуются со значением сорбции ртути(II) с унитиолом в растворе

Зависимость степени сорбции (R , %) унитиолатных комплексов металлов из растворов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ от исходного молярного соотношения реагентов $M:Un$

$M:Un$	$R_{\text{Hg(II)}} (pH \sim 2-8)$	$R_{\text{Pt(IV)}} (pH \sim 1.5)$	$R_{\text{Au(III)}} (pH \sim 1.5)$	$R_{\text{Cu(II)}} (pH \sim 5.0)$
1:0	60.2	80.0	42.4	96.7
1:1	80.2	48.1	67.5	70.4
1:2	96.5	52.5	72.1	59.5
1:10	97.1	60.5	93.5	43.1
1:20	>99.9	96.5	94.3	40.5
1:50	>99.9	98.5	95.5	38.3
1:100	>99.9	>99.9	97.5	38.0
$\tau_{\text{сорб}}, \text{мин}$	5	10	10	20

Примечание. $C_M(\text{Hg}^{2+})=1 \cdot 10^{-5}$, $C_M(\text{Au}^{3+}$ и $\text{Pt}^{4+})=2 \cdot 10^{-5}$, $C(\text{Cu}^{2+})=7.8 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $m_{\text{сорб}}=0.2$ г, $V_{\text{р-ра}}=25$ мл.

(таблица). Сравнительно низкая сорбция ртути (80.2 %) при молярном соотношении $\text{Hg(II)}:Un=1:1$ обусловлена, по всей видимости, восстановлением Hg(II) до Hg(I) и образованием комплексов с окисленной формой унитиола. С увеличением концентрации ртути в растворе происходит ее взаимодействие с неокисленной формой унитиола и при избытке унитиола приводит к образованию высокоустойчивого комплекса HgUn_2^{4-} , который имеет в своем составе две сульфогруппы. Это обуславливает его более прочную фиксацию на поверхности SiO_2 -ПГМГХ, по сравнению с комплексом эквимольного состава. Как видно из таблицы, степень извлечения ионов ртути(II) из растворов составляет >99 %.

Вследствие протекания окислительно-восстановительных процессов подобные закономерности сорбции наблюдаются и для Pt(IV) , и Au(III) на SiO_2 -ПГМГХ, так как при эквивалентном молярном соотношении $M:Un$ происходит образование простейших наименее устойчивых комплексов этих металлов с окисленной формой унитиола (таблица).

Известно, что ионы и ртути(II), и благородных металлов в низших степенях окисления по теории жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона относятся к мягким кислотам, а ионы меди(II) — к жестким. Унитиол же,

образуя координационную связь через атом серы сульфгидрильных групп, является мягким основанием и, следовательно, σ -донорным лигандом, что и обуславливает закономерное увеличение устойчивости унитиолатных комплексов при переходе от меди(II) к ртути(II). Экспериментальные данные, представленные в таблице, свидетельствуют, что степень сорбции унитиолатов на поверхности SiO_2 -ПГМГХ возрастает в ряду $\text{Cu} < \text{Au} < \text{Pt} < \text{Hg}$. При этом сорбция этих металлов, за исключением меди, является количественной.

Поверхность исследуемого силикагеля, активированная полимерным веществом, содержит в значительной концентрации гуанидиновые группировки. Поскольку Cu(II) имеет более выраженное акцепторное сродство к донорному атому азота, она и координируется преимущественно по гуанидиновым группам. Этот факт объясняет наибольшую степень извлечения Cu(I) сорбентом SiO_2 -ПГМГХ и понижение степени сорбции Cu(I) при добавлении избыточных молярных соотношений серосодержащего хелатора.

Для хлорокомплексных ионов Pt(IV) и Pt(II) характерно образование ониевых комплексов с аминогуанидинами по ионообменному механизму, что и наблюдается в случае сорбции Pt(IV) со степенью извлечения 80 % в кислой среде на поверхности SiO_2 -ПГМГХ. При введении Un в молярном соотношении $\text{Pt}:Un$ 1:1, 1:2 и выше имеет место конкурирующий эффект с последующей количественной сорбцией унитиолатов предварительно восстановленной Pt(II) на поверхности SiO_2 -ПГМГХ с вытеснением ионов платины(II) S-лигандами Un из координационной сферы аминогуанидина.

На рис. 4 показана зависимость сорбции унитиолатов золота, платины и ртути (соотношение $M:Un=1:100$) на SiO_2 -ПГМГХ от кислотности раствора. Как видно, количественная сорбция унитиолатов платины и золота происходит в интервале pH 1.5–3.5. При $pH < 3$ на SiO_2 -ПГМГХ возможна сорбция металлов также и по ионообменному механизму ацидокомплексов металлов с протонированными гуанидиновыми группами. Количественная сорбция HgUn_2^{4-} на поверхности SiO_2 -ПГМГХ происходит в широком интервале pH , что свидетельствует о высокой устойчивости унитиолатов ртути.

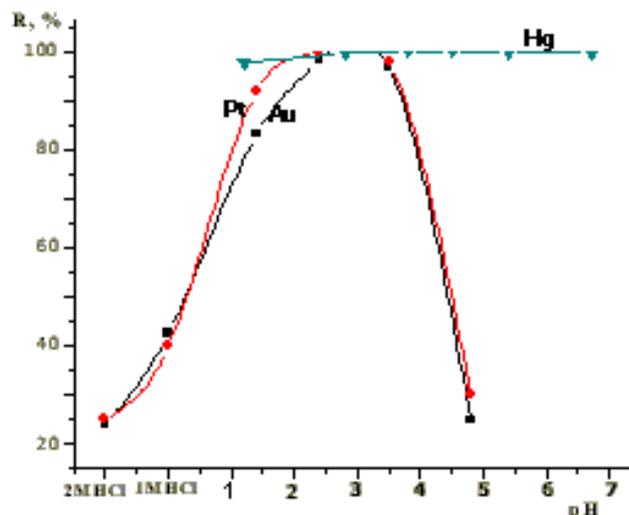


Рис. 4. Зависимость сорбции унитиолатных комплексов Au(III), Pt(IV) и Hg(II) на SiO₂-ПГМГХ от pH и кислотности растворов при исходном соотношении реагентов Pt, Au, Hg:Un=1:100. C_{Au,Pt}=0.041, C_{Hg}=0.015 ммоль/дм³; m_{сорб}=0.2 г, V=25 мл.

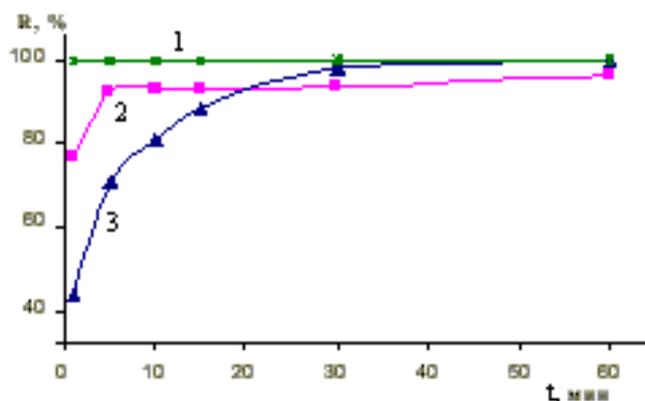


Рис. 5. Кинетические кривые сорбции комплексов металлов с унитиолом на SiO₂-ПГМГХ: 1 — Hg(II) (Hg²⁺:Un=1:20); 2 — Au(III) (Au³⁺:Un=1:100); 3 — Pt(IV) (Pt⁴⁺:Un=1:100). m_{сорб}=0.1 г, V_{р-ра}=25 мл; C₀(Au³⁺, Pt⁴⁺)=4 мкг/мл, pH~1.0. C₀(Hg²⁺)=2 мкг/мл, pH~3.0.

На рис. 5 приведена кинетическая зависимость сорбции унитиолатов Au(III), Pt(IV) и Hg(II), из которой видно, что кинетика их сорбции на SiO₂-ПГМГХ характеризуется высокой скоростью: за первые 10 мин контакта сорбируется в среднем 90% всего исходного количества металлов, а в случае со ртутью(II) количественная сорбция происходит практически мгновенно (исключением является платина ввиду кинетической инертности ее комплексных соединений).

Таким образом, 2,3-димеркаптопропансульфонат натрия, образующий прочные комплексы со многими благородными и переходными металлами, является перспективным органическим реагентом для их количественного извлечения из растворов сорбционным концентрированием на поверхности супрамолекулярного сорбента SiO₂-ПГМГХ-Un или, что более предпочтительно, сорбцией в виде унитиолатных комплексов на поверхности SiO₂-ПГМГХ. Важно отметить, что в оптимальных условиях сорбции количественное извлечение металлов из растворов происходит вплоть до мольного соотношения M:Un=1:100. При этом последующее аналитическое определение сорбируемого металла можно проводить непосредственно в фазе сорбента либо после элюирования раствором HCl с поверхности унитиолатных комплексов.

РЕЗЮМЕ. Досліджено сорбційні властивості фізично модифікованого супрамолекулярного кремнезему SiO₂-ПГМГХ-Un по відношенню до йонів Hg(II), Cu(II), Au(III), Pt(II), Pd(II) та Ag(I), які співставлені з сорбційними властивостями сорбенту SiO₂-ПГМГХ по відношенню до унитиолатних комплексів металів, що досліджувались. Показано, що ефективніше вилучати йони металів у вигляді їх унитиолатів на поверхні SiO₂-ПГМГХ. Встановлено, що на поверхні SiO₂-ПГМГХ-Un при сорбції металів відбувається утворення координаційно насичених комплексів, що обумовлено механізмом латеральної дифузії Un на поверхні.

SUMMARY. Sorption properties of physically modified supramolecular silica gel SiO₂-PHMGCl-Un in the relation to the ions of Hg(II), Cu(II), Au(III), Pt(II), Pd(II) and Ag(I) have been researched, and which were compared with sorption properties of SiO₂-PHMGCl in the relation to the unithiolum complexes of investigated metals. It was shown, that it is more effective to extract metals' ions in the form of their unithiolates on the surface of SiO₂-PHMGCl. It was established, that formation of the coordination saturated complexes occurs on the surface of SiO₂-PHMGCl-Un at the metals' sorption, what is conditioned by the mechanism of unithiol lateral diffusion on the surface.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jal P.K., Patel S., Michra B.K. // Talanta. - 2004. -62, № 4. -P. 1005—1028.
2. А.с. №81830 UA, МПК G01N21/78. -Publ. 11.02.2008.
3. Дидух С.Л. Дис. ... канд. хим. наук. -Томск, 2009.

-
4. *Васильева Е.В., Недопекин Т.К., Петрунькин В.Е.* // Укр. хим. журн. -1962. -**XXVIII**. -Вып. 7. -С. 773—778.
 5. *Арендариук Е.Н.* Дис. ... канд. хим. наук. -Киев, 1987.
 6. *Лисичкин Г.В.* Химия привитых поверхностных соединений. -М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
 7. *Трофимчук А.К., Лосев В.Н., Гудыма Н.В.* // Укр. хим. журн. -2011. -**77**, № 11. -С. 33—38.
 8. *Яновская Э.С., Трофимчук А.К., Арендариук Е.Н., Цыганович Е.А.* // Журн. неорган. химии. -2002. -**47**, № 3. -С. 404—408.
 9. *Тулюпа Ф.М., Усатенко Ю.И., Гарус З.Ф., Ткачева Л.М.* // Изв. СО АН СССР. -1970. -Вып. 4, № 9. -С. 110—112.
 10. *Усатенко Ю.И., Климович Е.А., Лошкарев Ю.М.* // Укр. хим. журн. -1971. -**XXXIV**, № 6. -С. 823—827.
 11. *Рябушко О.П., Пилипенко А.Т., Кривохижина Л.А.* // Там же. -1973. -**XXXIX**, №10. -С. 1293—1294.

Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко
НАН Украины, Киев
Киевский национальный университет
им. Тараса Шевченко

Поступила 04.10.2012