

2. Суховеев О. В., Ковтун Г. О., Суховеев В. В. Біс(Н-фенілантранілати) металів в обриві ланцюгів окиснення органічних сполук // Доп. НАН України. – 2007. – № 10. – С. 138–141.
3. Суховеев В. В., Ковтун Г. О. Металокомплексні сполуки на основі похідних сульфолену-3: антиокиснювальна ефективність // Катализ и нефтехимия. – 2001. – № 8. – С. 1–9.
4. Ковтун Г. А., Моисеев И. И. Металлокомплексные ингибиторы окисления. – Киев: Наук. думка, 1993. – 224 с.
5. Ковтун Г. А., Плужников В. А. Химия ингибиторов окисления органических соединений. – Киев: Наук. думка, 1995. – 296 с.

Інститут біоорганічної хімії
та нафтохімії НАН України, Київ

Надійшло до редакції 07.05.2007

УДК 541.183.12

© 2007

Л. М. Поліщук, Е. С. Яновська, В. В. Янишпольський,
В. А. Тьортих, К. М. Сухий, М. В. Бурмістр

Силікагель з іммобілізованим полііоненом у визначенні аніонних комплексів Au(III)

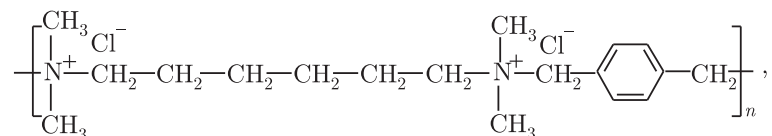
(Представлено членом-кореспондентом НАН України М. С. Слободяником)

Onium polymerization has been executed in a silica surface layer for the first time. Adsorption properties of silicas with adsorbed and in situ immobilized polyionene towards $[\text{AuCl}_4]^-$ are studied using atomic absorption and X-ray fluorescence analyses. A method of quantitative sorption-X-ray fluorescence determination of Au(III) anionic form has been developed. The state of gold on the adsorbent surface is investigated by diffuse reflectance spectroscopy.

Попереднє твердофазне концентрування широко використовується при розробці експресних та відносно недорогих тестових методів аналізу аурумвмісних матеріалів. Як адсорбенти для передконцентрування, завдяки насамперед добрим кінетичним характеристикам, найкраще зарекомендували себе модифіковані кремнеземи з хімічно закріпленими сульфурвмісними групами [1–7], хоча вони і поступаються відповідним іонообмінним смолам за величинами сорбційної ємності. Такі комплексоутворюючі кремнеземні сорбенти майже кількісно вилучають з розчинів катіони благородних металів, проте лише частково металовмісні аніонні комплекси. Введення в поверхневий шар кремнеземів полімерів, що містять четвертинний атом нітрогену, дає можливість одержати неорганічні адсорбенти з чітко вираженими аніонообмінними властивостями [8, 9]. У сприятливих випадках такі кремнеземи повинні поєднувати позитивні властивості неорганічної матриці з високою сорбційною ємністю органічних полімерів.

У даній роботі одержано силікагелі з іммобілізованим полііоненом (шляхом адсорбції полімеру та його *in situ* синтезу в поверхневому шарі) і вивчено адсорбційні властивості таких модифікованих кремнеземів щодо аніонів $[\text{AuCl}_4]^-$. Полііонени, що містять четвертинний атом нітрогену в головному ланцюзі та мають відносно невисоку молекулярну масу, є зручними для нанесення на поверхню адсорбенту з водних розчинів.

Дослідження особливостей адсорбції на силікагелі 1,4-МеPh полііонену, яка має структурну формулу



показали, що ізотерма адсорбції має виражену Ленгмюрівську форму, характерну, зокрема, для сильних взаємодій адсорбату з центрами поверхні. Визначення концентрації адсорбованого на поверхні кремнезему полііонену здійснювали спектрофотометрично, визначаючи вміст полімеру в водному розчині до і після адсорбції за допомогою бромфенолового синього ($\lambda = 600$ нм). При вмісті адсорбованого полімеру в кількості 100 мг на 1 г кремнезему було одержано адсорбент, що виявляє достатньо високу активність щодо металовмісних аніонів. Разом з тим кількісного вилучення іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ кремнеземом з адсорбованим із водних розчинів полііоненом не вдається досягти при рН 1–8.

Кращими адсорбентами виявилися модифіковані кремнеземи, які одержано іммобілізацією полііонену на поверхні силікагелю безпосередньо в момент утворення полімеру (in situ іммобілізація). Кількість прищепленого до поверхні полімеру контролювали за допомогою гравіметричного методу, в одержаному зразку вона становила 10% (мас.).

Дослідження адсорбційних властивостей модифікованого сорбенту, одержаного методом in situ онієвої полімеризації в поверхневому шарі, проводили в статичному режимі. Для цього використовували 0,1 г сорбенту та розчини $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ об'ємом 25 мл. Рівноважні концентрації Au(III) визначали атомно-абсорбційним методом на спектрометрі Сатурн-3 з безполум'яним атомізатором і просушуванням та атомізацією зразків при 2650 °С у потоці азоту.

Дослідження залежності ступеня адсорбції іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ силікагелем з іммобілізованим полііоненом від рН середовища (табл. 1) показують, що адсорбція краще проходить у слабкокислому та нейтральному середовищах, проте тільки при рН 1,7 (оксалатний буфер) відбувається кількісне вилучення Au(III) . При цьому адсорбент характеризується хорошими кінетичними властивостями, притаманними кремнеземним носіям, і кількісне вилучення іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ з розчину відбувається впродовж кількох хвилин. Це дає підстави до використання одержаного сорбенту для вилучення Au(III) і в динамічному режимі адсорбції. Суттєвою є і та обставина, що силікагель з in situ іммобілізованим полііоненом забезпечує більш широкий концентраційний інтервал (від 0,4 до 100 мг/л) кількісної адсорбції Au(III) та має вищий ступінь вилучення, ніж силікагель з адсорбованим полііоненом (табл. 2).

Таблиця 1. Залежність ступеня адсорбції (%) іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ на силікагелі із хімічно іммобілізованим полііоненом від рН середовища (маса сорбенту 0,1 г, об'єм розчину 25 мл, час контакту 10 хв)

рН середовища	Ступінь адсорбції іонів $[\text{AuCl}_4]^-$, %
1,00	83,94
1,68	99,99
4,01	99,40
6,86	93,36
7,00	94,87
8,04	90,51

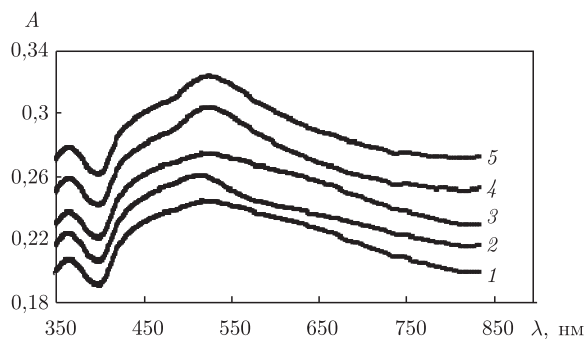


Рис. 1. Електронні спектри дифузового відбиття силікагелю з іммобілізованим полііоном після адсорбції 10, 25, 50, 75, 100 мкг аурому (криві 1–5 відповідно)

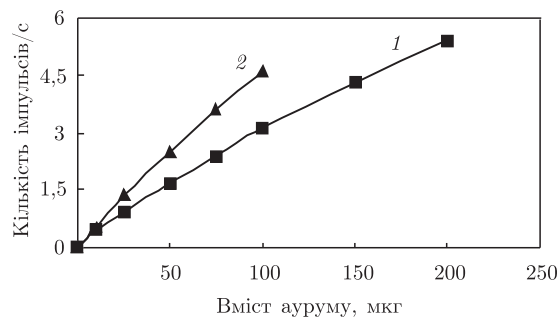


Рис. 2. Калібрувальні криві для сорбційно-рентгенофлуоресцентного визначення аніонної форми Au(III) на силікагелі з *in situ* закріпленим (1) та адсорбованим (2) полііоном

Виявлено, що при концентраціях аурому в межах 10–100 мкг/г сорбенту в процесі адсорбції іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ на поверхні модифікованого силікагелю відбувається відновлення аурому до металічного стану. Про це свідчить червонувато-фіалкове забарвлення ($\lambda_{\text{max}} = 540\text{--}550$ нм) зразків адсорбенту з вилученим металом (рис. 1) і той факт, що інтенсивність цього забарвлення посилюється після прожарювання зразків при 600°C . У цих умовах відбувається подальше злипання (укрупнення) колоїдних частинок металічного аурому [10]. Непрямим підтвердженням того, що ауром на поверхні силікагелю з іммобілізованим полііоном знаходиться у металічному стані, а не у вигляді іонів Au(I, III), слугує той факт, що взаємодія зразків адсорбенту з вилученим ауромом зі спиртовим розчином тіокетону Міхлера при рН 6,86 (фосфорнокислий буфер) не призводить до утворення характерно забарвлених різнолігандних комплексів [4, 11, 12].

Експериментально виявлений факт відновлення іонів аурому до металічного стану дозволяє розробити тестову методику виявлення мікрокількостей Au(III) після їхнього екстрагування на силікагелі з іммобілізованим полііоном. Було встановлено також, що існує

Таблиця 2. Ефективність вилучення іонів $[\text{AuCl}_4]^-$ силікагелями з адсорбованим та *in situ* іммобілізованим полііоном (маса сорбенту 0,2 г, об'єм розчину 25 мл, час контакту 10 хв)

Кількість аурому у вихідному розчині, мкг	Кількість адсорбованого аурому, мкг	
	на силікагелі з <i>in situ</i> іммобілізованим полііоном	на силікагелі з адсорбованим полііоном
0,010	0,010	0,010
0,025	0,025	0,025
0,050	0,050	0,050
0,075	0,075	0,074
0,100	0,100	0,099
0,200	0,200	0,198
0,400	0,400	0,396
0,600	0,600	0,594
0,800	0,800	0,792
1,000	1,000	0,990
2,000	2,000	1,980
4,000	4,000	3,980

прямолінійна залежність інтенсивності забарвлення ($\lambda_{\max} = 540\text{--}550$ нм) металічного аурому від його кількості на поверхні модифікованого силікагелю. Це дозволяє розробити методику кількісного сорбційно-фотометричного методу аналізу мікрокількостей Au(III) з використанням силікагелю з іммобілізованим полііононом.

Силікагелі з іммобілізованим полііононом з успіхом можуть бути використані при сорбційно-рентгенофлуоресцентному визначенні мікрокількостей аніонів Au(III) у розчинах. Після екстракції аурому в кількостях 50–1000 мкг/г, зразки аналізували на вміст металу безпосередньо в фазі адсорбенту на багатоканальному рентгенофлуоресцентному спектрометрі ElvaX. Було показано (рис. 2), що залежності інтенсивності характеристичної L_{α} -лінії рентгенівського випромінювання аурому від його маси у фазі сорбентів мають прямолінійний характер. Це дозволяє стверджувати, що мікрокількості аурому можна кількісно визначати рентгенофлуоресцентним методом після вилучення аурумвмісних аніонів силікагелями з іммобілізованим полііононом.

1. Liu P., Su Z. X., Wu X. Z., Pu Q. S. Application of isodiphenylthiourea immobilized silica-gel to flow-injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with flame atomic-absorption spectrometry for interference-free determination of trace silver, gold, palladium and platinum in geological and metallurgical samples // J. Anal. Atomic Spectr. – 2002. – **17**, No 2. – P. 125–130.
2. Schilling T., Schramel P., Michalke B., Knapp G. Separation of noble-metal ions on silica with chemically bonded ligands // Mikrochim. Acta. – 1994. – **116**, No 1–3. – P. 83–90.
3. Zhang S. M., Pu Q. H., Liu P. et al. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic-absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with online preconcentration and separation // Anal. Chim. Acta. – 2002. – **452**, No 2. – P. 223–230.
4. Трофимчук А. К., Яновська Е. С., Виноградова О. А. Різномігандні комплекси благородних металів з тіокетоном Міхлера та прищепленими до поверхні силікагелю амінопропілними групами // Доп. НАН України. – 1999. – № 8. – С. 140–145.
5. Малофеева Г. И., Петрухин О. М., Ахманова М. В. и др. Сорбционные свойства полиаминов по отношению к платиновым металлам и золоту // Журн. неорг. химии. – 1992. – **3**, № 3. – С. 649–656.
6. Пэн Лю, Цяошэн Пу, Чжисин Су. Разделение и концентрирование золота и палладия в потоке на стеклянных шариках с иммобилизованной амидотиомочевинной для свободного от помех определения методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии // Журн. аналит. химии. – 2005. – **60**, № 10. – С. 1023–1029.
7. Лосев В. Н., Буйко Е. В., Елсуфьев Е. В. и др. Сорбционное выделение золота(III) силикагелями, химически модифицированными меркапто-, амино- и дисульфидными группами // Там же. – 2003. – **58**, № 7. – С. 691.
8. Misaelides P., Nikashina V. A., Godelitsas A. et al. Sorption of As(V)-anions from aqueous-solutions by organo-modified natural zeolitic materials // J. Radioanal. Nucl. Chem. – 1998. – **227**, No 1./2. P. 183–186.
9. Otruba V., Pivnicka J., Kanicky V. Separation and preconcentration of Cr(VI) as ion associate using solid-phase extraction // Coll. Czechoslov. Chem. Commun. 2000. – **65**, No 12. – P. 1865–1874.
10. Лосев В. Н., Мазняк Н. В., Трофимчук А. К., Ручов В. К. Сорбционно-фотометрическое определение золота после его выделения кремнеземами, химически модифицированными производными тиомочевинны // Завод. лаб. диагност. материалов. – 1998. – **64**, № 5. – С. 11–13.
11. Пилипенко А. Т., Рябушко О. П., Мацibuра Г. С. Применение тиокетона Михлера для определения микроколичеств некоторых металлов // Завод. лаб. – 1982. – **48**, № 5. – С. 7–11.
12. Трофимчук А. К., Яновська Е. С., Дубінін Р. Ю. Сорбційно-спектроскопічне виявлення мікрокількостей Au(III), Pd(II) та Pt(IV) // Доп. НАН України. – 1996. – № 5. – С. 117–121.

Інститут хімії поверхні ім. О. О. Чуйка

НАН України, Київ

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Український державний хіміко-технологічний

університет, Дніпропетровськ

Надійшло до редакції 25.04.2007