

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Сибирский федеральный университет»

На правах рукописи



Зыкова Анна Игоревна

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА
ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМОВ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП НА
СОРБЦИОННО-МОЛЕКУЛЯРНО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
доктор химических наук, профессор
Лосев Владимир Николаевич

Красноярск 2026

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	14
1.1 Модифицированные кремнезёмы для концентрирования и определения элементов	14
1.2 Природа поверхности кремнезёмов	17
1.3 Способы получения сорбентов на основе кремнезёмов	21
1.4 Химически модифицированные кремнезёмы	26
1.5 Закономерности взаимодействия ионов металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов	33
1.6 Влияние концентрации функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезёма на сорбционное концентрирование и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов	36
1.7 Применение химически модифицированных кремнезёмов для концентрирования и определения ионов металлов	38
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1 Исходные вещества	46
2.2 Аппаратура и техника эксперимента	50
2.3 Методика эксперимента	53
2.4 Изучение влияния толщины слоя сорбента.....	54
2.5 Исследование сорбции ионов металлов в статическом режиме	55
ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ	59
3.1 Структура поверхности исходных кремнезёмов по данным сканирующей электронной микроскопии.....	59
3.2 СНN-анализ.....	61
3.3 ТГА-ДСК анализ кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами, с различной концентрацией привитых групп .	61

3.4 Исследование привитых меркаптопропильных групп методом ИК-Фурье-спектрометрии	63
3.5 Условия сорбционного концентрирования палладия(II), серебра(I), меди(II), платины(IV,II), золота(III), рутения(IV) и осмия(VIII) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами.....	64
ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИВИТЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП И ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЁМОВ НА КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ.....	66
4.1 Влияние концентрации привитых меркаптопропильных групп на время установления сорбционного равновесия и сорбционную емкость при концентрировании палладия(II) и меди(II) сорбентами на основе Silica gel 60.....	67
4.2 Влияние концентрации химически закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов с привитыми группами	74
4.3 Закономерности образования комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водных растворах.....	84
4.4 Влияние концентрации меркаптопропильных и тиодиазолтиольных групп, химически закрепленных на поверхности кремнезёма, на интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I).....	86
4.5 Образование люминесцирующих комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой в водных растворах	89
ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП НА ОБРАЗОВАНИЕ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II), СЕРЕБРА(I), ЗОЛОТА(III), ПЛАТИНЫ(IV) И МЕДИ(II) С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ И ДИТИЗОНОМ.....	93
5.1 Устойчивость дитизона в водно-органических растворах	93

5.2 Образование смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV), Cu(II) с привитыми на поверхности силикагеля серосодержащими группами и дитизоном.....	95
5.3 Образование смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном или тиокетоном Михлера в водных растворах.....	110
5.4 Образование смешаннолигандных комплексов меди(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном в водных растворах.....	113
ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЁМОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПРИВИТЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ	117
6.1 Сорбционно-фотометрическое определение палладия(II) в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами различной концентрации и в виде его смешаннолигандных комплексов с привитыми серосодержащими группами и дитизоном.....	118
6.2 Сорбционно-фотометрическое определение серебра(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном.....	127
6.3 Сорбционно-фотометрическое определение меди(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном.....	132
6.4 Влияние концентрации привитых серосодержащих групп на метрологические характеристики методик низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I) и Cu(I).....	136
6.5 Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), палладия(II) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном	137
ВЫВОДЫ	144
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	147
ПРИЛОЖЕНИЕ А	165
ПРИЛОЖЕНИЕ Б.....	173

ПРИЛОЖЕНИЕ В	177
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	180

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Для определения низких концентраций ионов металлов достаточно широко используются сорбционно-молекулярно-спектрометрические методы, сочетающие предварительное концентрирование с их последующим определением непосредственно в фазе сорбентов методами твердофазной спектрофотометрии или люминесценции.

Предварительное концентрирование повышает селективность определения ионов металлов за счет их отделения от сопутствующих элементов и снижает предел обнаружения за счет концентрирования определяемых ионов металлов. Кроме того, значительное снижение пределов обнаружения ионов металлов при их определении непосредственно в фазе сорбентов достигается за счет устранения операции десорбции определяемого элемента в раствор.

В качестве сорбентов для сорбционно-фотометрического или сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов особого внимания заслуживают сорбенты на основе кремнезёмов, химически или нековалентно модифицированных различными функциональными группами. В настоящее время предлагается широкий перечень кремнезёмов с различными текстурными характеристиками (размер фракций, удельная поверхность, размер и объём пор и т.п.), изменяющимися в широких диапазонах. Матрица данных сорбентов – оксид кремния – характеризуется отсутствием явления набухания, высокой механической прочностью частиц, достаточно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах. Отсутствие собственной окраски и люминесценции позволяет использовать данные сорбенты не только при разработке методик определения ионов металлов, но и исследовать процессы их взаимодействия с закрепленными функциональными группами методами спектрофотометрии и люминесценции непосредственно на поверхности сорбентов. По мнению химиков-синтетиков, в настоящее время на поверхности кремнезема химически можно закрепить

практически любое (органическое, неорганическое, металлоорганическое) соединение. Однако до настоящего времени остается открытым вопрос о распределении функциональных групп по поверхности кремнезема: островковое, равномерное или случайное. При взаимодействии с ионами металлов большее количество координированных лигандов должно наблюдаться у сорбентов с островковым заполнением его поверхности функциональными группами. Количество координированных лигандов и количество комплексов ионов металлов с большим количеством координированных лигандов должно возрастать при увеличении поверхностной концентрации привитых функциональных групп. Таким образом, при комплексообразовании ионов металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов принципиальное значение приобретает доступность этих групп для координации с ионами металлов, поэтому значительную роль в комплексообразовании будет играть трехмерная развитая структура самой матрицы – кремнезёма. При одинаковой поверхностной концентрации привитых групп большая доступность для их взаимодействия с ионами металлов должна наблюдаться у сорбентов с более узкими порами. Следует отметить, что практически невозможно полностью воспроизвести синтез и получить сорбент с идентичными физико-химическими свойствами, поскольку различаются кремнезёмы одного типа, но разных партий, внутри одной партии также возможно различие в текстурных характеристиках кремнезёмов, отличающихся качеством и составом используемых модификаторов. Достаточно сложно полностью воспроизвести все условия синтеза. Все это приводит к тому, что метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения ионов металлов будут зависеть от характеристик сорбента и будут варьироваться в широких пределах при замене одного сорбента на другой, аналогичный. Однако до настоящего времени решение данных вопросов не рассмотрено в литературе.

Цель работы – установление влияния концентрации закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на концентрирование ионов

металлов, интенсивность окраски и люминесценции их поверхностных комплексов и метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. Определение оптимальных условий образования окрашенных поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III), Os(VI) и смешаннолигандных поверхностных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(III), Cu(II), Pt(II) с серосодержащими группами и дитизоном;

2. Сопоставление условий образования окрашенных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими реагентами в водных растворах с аналогичными серосодержащими реагентами, закрепленными на поверхности кремнезёма;

3. Установление влияния концентрации закрепленных на поверхности серосодержащих функциональных групп и текстурных характеристик кремнезёма на концентрирование и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III), Os(VI), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с привитыми группами и смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном;

4. Определение влияния количества привитых групп на спектрально-люминесцентное определение Au(I), Ag(I), Cu(I);

5. Демонстрация влияния количества химически закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения Pd(II), Ag(I), Cu(I), сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I) в виде поверхностных комплексов с привитыми функциональными группами, Pd(II) и Ag(I) в виде комплексов с привитыми группами и дитизоном.

Научная новизна

Впервые показано влияние количества химически закрепленных на поверхности кремнезёма меркаптопропильных, дитиокарбаматных, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинных групп и групп производных

тиомочевины на интенсивность окраски поверхностных комплексных соединений Pd(II), Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II), Ru(IV) и Os(VIII) с привитыми функциональными серосодержащими группами и смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II) с привитыми группами и дитизоном, а также интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Ag(I), Cu(I), Au(I), Pt(II) с серосодержащими группами, закрепленными на поверхности кремнезёма.

На основании сопоставления закономерностей образования комплексов Pd(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водных растворах и комплексов Pd(II) с меркаптопропильными группами, химически закрепленными на поверхности кремнезема, установлено, что при увеличении концентрации серосодержащего лиганда в растворе или количества аналогичного привитого лиганда увеличивается количество координированных лигандов, что приводит к возрастанию интенсивности окраски комплексов ионов металлов в растворе и поверхности сорбентов.

Показано, что при одинаковом содержании иона металла и одинаковой поверхностной концентрации привитых серосодержащих групп на поверхности узкопористого кремнезема наблюдается более интенсивная окраска комплексов данного иона металла, чем окраска комплекса на поверхности мезопористого кремнезема.

Продемонстрировано влияние количества серосодержащих групп, закрепленных на поверхности кремнеземов, и его текстурных характеристик на метрологические характеристики методик сорбционно-молекулярно-спектрометрического определения ионов металлов непосредственно в фазе сорбента.

Предложен способ «химического дифференцирования», основанный на последовательном реагентном разрушении смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(I) и Cu(II) с привитыми меркаптопропильными группами и

дитизоном, с последующим фотометрическим определением ионов данных металлов непосредственно в фазе сорбента.

Новизна полученных результатов подтверждена патентом РФ: патент № 2015123727 «Способ фотометрического определения платины(II)».

Теоретическая и практическая значимость работы

Предложены методики сорбционно-молекулярно-спектрометрического и тест-определения Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) в виде окрашенных комплексов с привитыми группами, и в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном с использованием кремнезёмов различных марок, химически модифицированных серосодержащими группами с их различной поверхностной концентрацией, с пределами обнаружения ионов металлов на уровне $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-3}$ мкг на 0,1 г сорбента.

Сформулированы практические рекомендации, положительные и отрицательные стороны методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами и в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном при использовании сорбентов на основе различных марок кремнезёмов и различной концентрации привитых групп.

Положения, выносимые на защиту:

Условия образования и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов Pd(II), Ru(IV), Os(VIII), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами, закрепленными на поверхности кремнезёма, в зависимости от природы и количества закрепленных групп, характеристик кремнезёма, и смешаннолигандных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами и дитизоном;

Результаты исследования образования комплексов Pd(II) с 3- меркапто-1-пропансульфоновой кислотой при ее различной концентрации в водных растворах и комплексов Pd(II) с меркаптопропильными группами, химически

закреплёнными на поверхности кремнезёма, при их различной поверхностной концентрации;

Результаты исследования влияния количества закрепленных на поверхности кремнезёма серосодержащих групп на спектрально-люминесцентные характеристики и интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I), Pt(II);

Комплекс методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами или в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном, с использованием сорбентов на основе различных марок кремнезёма и с различным количеством закрепленных серосодержащих функциональных групп.

Достоверность полученных результатов

Достоверность полученных в диссертации результатов подтверждается использованием современного аналитического оборудования. Определение содержания металлов в растворах до и после сорбции осуществлялось с применением атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой метода анализа, спектроскопические характеристики комплексов металлов на поверхности сорбентов регистрировались методами спектроскопии диффузного отражения и люминесценции. Метод элементного анализа применяли для определения поверхностной концентрации, ковалентно закрепленных функциональных групп кремнезёма, метод электронной микроскопии с системой микроанализа – для определения морфологии поверхности кремнезёма, ЭПР и ИК-спектроскопии – для определения состава и строения соединений на поверхности сорбентов.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы представлены на XIV и XV Международной конференции «Спектроскопия координационных соединений» (Туапсе, 2014, 2018); Международной научной конференции

«Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015); Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых, посвященной 115-летию со дня рождения профессора Л.П. Кулёва «Химия и Химическая технология XXI веке» (Томск, 2015, 2017); IV Международной научной конференции «Новые функциональные материалы и высокие технологии» (Тиват, 2016). X Всероссийской научной конференции с международным участием «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Барнаул, 2016); X Международной конференции молодых учёных по химии «Менделеев-2017» (Санкт-Петербург, 2017); 27th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry and 4th Young Conference School «Physicochemical Methods in the Chemistry of Coordination Compounds» (Nizhny Novgorod, 2017); XIV Конференции молодых ученых по общей и неорганической химии (Москва, 2024); XXVII Всероссийская конференция молодых ученых-химиков (с международным участием) (Нижний Новгород, 2024); VII Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2025).

Личный вклад автора

Заключался в сборе, анализе и переработке литературных данных по теме исследования, непосредственном выполнении экспериментов, подготовке публикаций и текста диссертации. Автором лично выполнены эксперименты по сорбции Pd(II), Ru(IV), Os(VIII), Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами, установлению влияния концентрации, химически закрепленных на поверхности кремнезёма функциональных групп, марки кремнезёма на спектроскопические характеристики и интенсивность окраски поверхностных комплексов с привитыми группами и смешаннолигандных комплексов ионов металлов с привитыми группами и дитизоном, а также на спектрально-люминесцентные характеристики и интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с серосодержащими группами. Определение элементов методом атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой осуществлялось с

участием соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Публикации

Основное содержание диссертации опубликовано в 4 статьях, рекомендованных ВАК и входящих в базы научного цитирования РИНЦ, Scopus, 3 статьях в сборниках трудов и материалов конференций, 12 тезисах докладов на международных и всероссийских конференциях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы из 144 наименований. Работа изложена на 181 странице машинописного текста, содержит 55 рисунков и 21 таблицу.

ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Модифицированные кремнезёмы для концентрирования и определения элементов

Современное направление в синтезе селективных сорбентов, предназначенных для концентрирования, разделения и определения элементов, заключается в закреплении функциональных групп на поверхности твёрдых тел – как химическим, так и нековалентным способом. Для концентрирования благородных металлов (золото, серебро и металлы платиновой группы), цветных, а также других элементов предложен большой перечень сорбентов на основе различных твердых матриц, химически или нековалентно модифицированных функциональными группами различной природы. Матрицы сорбентов отличаются как по природе (органические или неорганические), так и по текстурным характеристикам (дисперсные, волокнистые, тканевые, монолитные материалы), обладающие различной удельной поверхностью, пористостью и различным содержанием функциональных групп.

Носитель должен обеспечить высокие кинетические характеристики сорбента и удобство работы с ним. В качестве матриц сорбентов применяются цеолиты [1], природные и синтетические глины [2], материалы на основе диоксида кремния [3,4], наноматериалы [5], в том числе оксиды металлов на основе железа [6], полимерные смолы [7, 8] и др.

В зависимости от природы функциональных групп сорбенты подразделяют на ионообменные (катионообменные, анионообменные), комплексообразующие и, как разновидность комплексообразующих сорбентов – хелатообразующие сорбенты. Следует отметить, что некоторые сорбенты, содержащие одновременно катионообменную группу и аминогруппу различной основности, классифицируют как амфолиты.

Наличие в составе функциональных групп сорбентов кислотных групп (сульфо-, карбокси-, окси-, фосфорнокислых) определяет катионообменные

свойства сорбентов. Анионообменные свойства сорбентов определяются присутствием в составе функциональных групп сорбентов: первичных, вторичных, третичных аминогрупп, групп четвертичных аммониевых или фосфониевых оснований и др.).

Применение того или иного ионообменного сорбента зависит от природы выделяемого иона металла. Существование иона металла в виде катиона предполагает использование для его выделения и концентрирования сорбентов с катионообменными группами. Этот вариант применим для концентрирования щелочных, щелочноземельных металлов, и металлов, находящихся в водных растворах в форме катионов. Для эффективного извлечения и концентрирования высокозарядных элементов, существующих в водных растворах в виде кислородсодержащих анионов, а также благородных металлов, существующих в растворах хлороводородной кислоты в виде отрицательно заряженных хлорокомплексов, рекомендуется использовать сорбенты, содержащие анионообменные функциональные группы [4]. Хлорокомплексы благородных металлов лучше всего удерживаются на сорбентах с высокоосновными четвертичными аммониевыми, фосфониевыми и пиридиниевыми группами [9-11]. В зависимости от кислотности среды первичные, вторичные, третичные амины могут выступать как аниониты, либо как комплексообразующие сорбенты [12-14]. Для сорбентов с низкоосновными аминогруппами наблюдается двойной механизм: на первой стадии происходит сорбция по анионообменному механизму с последующей Андерсоновской перегруппировкой, в результате которой происходит внедрение амина во внутреннюю координационную сферу.

Более широкое применение комплексообразующих и хелатообразующих сорбентов связано с их более высокой селективностью [15-17]. Строение функциональной комплексообразующей группы и природа донорных атомов определяют эффективность и селективность ее взаимодействия с ионом металла. Изменением строения функциональной комплексообразующей группы и

варьированием природы донорных атомов можно изменять избирательные свойства сорбентов.

Возможности концентрирования ионов металлов с применением сорбентов с функциональными группами, содержащими N-, S- донорные атомы, представлены в ряде публикаций [18-21]. Потребность в создании высокоселективных сорбентов по отношению к благородным металлам послужила причиной использования сорбентов с серосодержащими комплексообразующими функциональными группами, обладающими высокой селективностью и образующими с данными ионами металлов прочные комплексы даже в кислых водных растворах. В отличие от азотсодержащих групп, серосодержащие функциональные группы сорбентов, менее чувствительны к анионному составу растворов. Халькофильные ионы металлов взаимодействуют с серосодержащими группами в слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворах [22, 23]. При исследовании концентрирования металлов платиновой группы тремя полимерными сорбентами: с функциональными группами четвертичного аммониевого основания (Lewatit MonoPlus (M+) MP 600), с функциональной группой полиамина (Purolite S985) и с серосодержащей функциональной группой тиофония (XUS 43600.00) показано, что наилучшую адсорбционную способность по отношению к платине(IV) и палладию(II) проявляет сорбент с группами тиофония, но все три сорбента обладают слабым сродством к хлоридным комплексам родия(III) [24]. На основании исследований концентрирования ряда ионов металлов сорбентами на основе кремнезёмов марки Силохром и Davisil, химически модифицированных N- и S-содержащими органическими соединениями, рекомендовано для выделения ионов палладия(II) использовать более селективные серосодержащие сорбенты, например кремнезем, химически модифицированный тиосалициловой кислотой [25]. Высокой сорбционной способностью по отношению к благородным металлам, например, платине(IV) и палладию(II), характеризуются сорбенты на основе кремнезема,

химически модифицированного меркаптопропильными группами [26] и на основе оксида циркония нековалентно модифицированного тиоктовой кислотой [27].

К сорбентам предъявляется ряд требований: высокая селективность по отношению к выделяемым и определяемым ионам металлов, высокая скорость сорбционного концентрирования и возможность легкой десорбции сорбированных компонентов. Кроме того, он должен обладать высокой емкостью, выдерживать многократное использование и длительное хранение, сохраняя свои свойства. В этой связи, среди большого перечня существующих сорбентов для извлечения ионов металлов из водных растворов наибольшее внимание заслуживают сорбенты на основе кремнеземов, химически или нековалентно модифицированных серосодержащими группами. Матрицы данных сорбентов – кремнеземы – выделяются за счет своей механической прочностью, хорошей гидролитической стабильностью в кислых и слабощелочных условиях и не склонны к набуханию.

1.2 Природа поверхности кремнезёмов

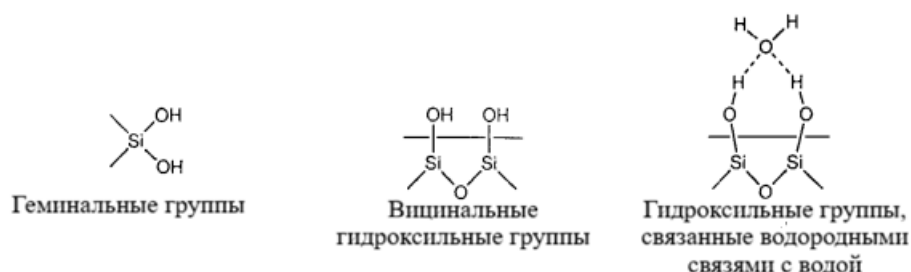
Кремнеземы имеют общую химическую формулу SiO_2 , но имеют существенные различия в удельной площади поверхности, размере и объеме пор, строении частиц.

Одной из причин выбора кремнезёмов в качестве матриц для синтеза сорбентов является их доступность. В настоящее время предлагается обширный список коммерческих кремнеземов различных марок с различным размером частиц, с различной удельной площадью поверхности от нескольких $\text{м}^2/\text{г}$ до нескольких сотен $\text{м}^2/\text{г}$. В крайнем случае, кремнеземы могут быть получены в лаборатории гидролизом соответствующих соединений кремния

Отсутствие собственной окраски и люминесценции кремнезёмов позволяет использовать сорбенты на их основе при разработке методик сорбционно-молекулярно-спектроскопического определения ионов металлов со спектрофотометрическими или люминесцентными окончаниями. Кроме того,

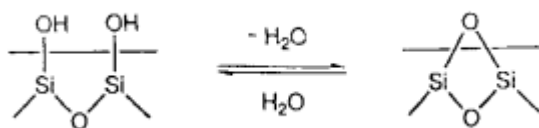
методы спектрофотометрии и люминесценции могут использоваться при исследовании процессов взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов на основе кремнезема.

Поверхность кремнезёма может быть полностью гидроксигирована — образована силанольными группами SiOH, либо быть силоксановой, состоящей из атомов кислорода с незначительной долей изолированных или парных групп SiOH. В случае максимальной степени гидроксигирования (ОН-групп) поверхности кремнезёма на ней расположено 4,6-4,9 групп/нм² или ориентировочно 8 мкмоль/м² [28]. Высокая поверхностная концентрация ОН-групп на поверхности кремнеземов обеспечивает их реакционную способность, позволяя осуществлять химическое или нековалентное закрепление различных органических соединений, так как (H⁺) силанольной группы имеет слабокислый характер и способен участвовать в реакции обмена [29]. Поверхностные силанольные группы (Si-OH), общие для всех этих материалов, обеспечивают реактивные участки для модификации поверхности. В зависимости от предварительной обработки поверхности можно выделить следующие типы силанольных групп: свободные, отдельно стоящие гидроксильные группы; близнецовые (геминальные), связанные с одним атомом кремния; вициальные ОН-группы, преобладающие в узкопористых кремнеземах – соседние, близко расположенные ОН-группы, связанные между собой водородной связью:



Полностью дегидроксигированная поверхность кремнеземов, прокаленных при температуре порядка 900 – 1100 °С, гидрофобна. До 200 °С удаляются только

молекулы воды, связанные водородными связями и абсорбированные молекулами воды. Примерно при 500 °С вицинальные силанольные группы полностью конденсируются. Концентрация изолированных групп Si-OH уменьшается при температурах выше 600 °С. Было высказано предположение, что полностью обезвоженная поверхность диоксида кремния, полученная термической обработкой при 600 – 1000 °С, полностью регидроксилируется при кипячении в воде при 100 °С. Превращение силанольных групп в силоксановые и обратно – процесс обратимый [28]:



Авторы работы [30] установили, что обработка силикагеля водяным паром в автоклаве при давлении 50-280 атм. и температуре от 140 до 350 °С приводит к изменению удельной поверхности сорбентов от 280 до 5 м²/г и размеру пор от 10 до 700 нм. Чем выше температура и давление пара, тем меньше удельная поверхность и больше диаметр пор.

Проведено исследование влияния методов сушки на физические свойства и микроструктуру ионогелей диоксида кремния, синтезированных с использованием одностадийного золь-гель процесса. Ионогели высушены с помощью сверхкритической сушки, сушки при атмосферном давлении и сублимационной сушки [31]. Методами ИК-Фурье спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии, БЭТ и ТГА после сушки ионогелей показано, что они представляют собой монолитную структуру, но их микроструктура совершенно различна. В результате сверхкритической сушки ионогеля получилась мезопористая структура низкой плотности ($\rho = 0,21$ кг/м), высокой пористости ($\phi = 90$ %) и большой удельной площади поверхности (646 м²/г). Ионогель, высушенный в обычных условиях, содержит как микро-, так и мезопоры, которые в основном имеют закрытую структуру, а ионогель, высушенный методом сублимационной сушки, имеет неоднородное распределение пор с относительно

крупными порами.

Сами поры в структуре кремнезёмов классифицируют по форме: они могут быть цилиндрическими (открытыми (с) или закрытыми (f)), в форме чернильницы (b), в форме плавника (d) или в форме щели [32].

На рисунке 1 представлена схема поперечного сечения кремнезёма с различными типами пор. В целом, внутренние поры будут меньше как по размеру, так и по общему объёму, чем пустоты между частицами, тем не менее, они часто вносят значительный вклад в площадь поверхности кремнезёма.

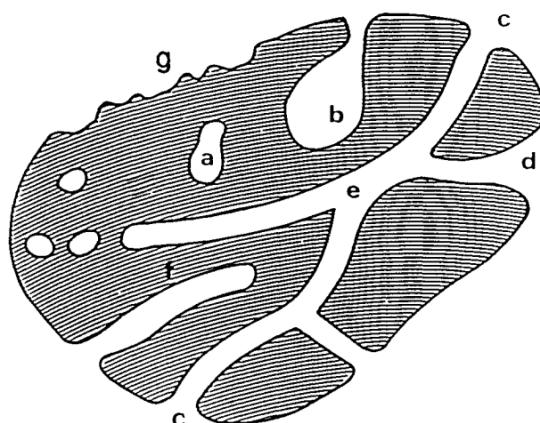


Рисунок 1 – Схематическое поперечное сечение частицы кремнезёма

В зависимости от диаметра пор кремнезёмы делятся на микропористые с диаметром пор ≤ 2 нм, мезопористые с диаметром пор от 2 до 100 нм и макропористые с диаметром пор ≥ 100 нм [33].

В процессе синтеза кремнезёмов, например на этапе сушки, возможно регулировать удельную площадь поверхности, а также размер и диаметр пор [34-36]. Низкая температура сушки способствует развитию мелких пор, а высокая – больших пор. При обработке силикагеля водяным паром в автоклаве при давлении 50-280 атм. и температуре от 140 до 350 °С удельная поверхность может изменяться в широких пределах от 280 до 5 м²/г, а размер пор от 10 до 700 нм. Чем выше температура и давление пара, тем меньше удельная поверхность и больше диаметр пор. Пористая структура кремнезёмных материалов имеет

преимущественно характер цилиндрических пор [37].

Химическое модифицирование поверхности кремнезёма различными функциональными группами приводит к изменению удельной площади поверхности и диаметра пор, причем степень изменения зависит от размера прививаемой группы. По данным метода адсорбционной порометрии модифицирование Силохрома С-120 хелатным комплексом малоната меди(II) приводит к уменьшению площади удельной поверхности от 112 м²/г до 77 м²/г и диаметра пор от 38 нм до 31 нм. Значительное уменьшение удельной площади поверхности химически модифицированного кремнезёма связано с заполнением мелких пор хелатом меди(II) [38]. В работах [37, 39] для кремнезёма, модифицированного алкилсиланами, установлена четкая взаимосвязь между размером пор носителя, плотностью привитых групп и их геометрией.

1.3 Способы получения сорбентов на основе кремнеземов

Сорбенты на основе кремнеземов с различными функциональными группами получают по трем основным способам:

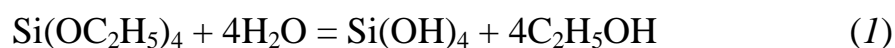
- золь-гель метод;
- нековалентное модифицирование поверхности кремнеземов различными органическими реагентами (импрегнирование реагентов);
- химическое закрепление органических соединений на поверхности кремнеземов.

Золь-гель метод получения сорбентов. Распространение золь-гель метода синтеза сорбентов определяется возможностью получения порошков кремнезёма высокой чистоты и дисперсности с регулируемым распределением частиц за счет однородности смешения реагентов, а также возможностью получения монолитных кремнезёмных материалов с регулируемой пористостью и размером пор [40, 41].

Для получения сорбентов на основе кремнеземов по золь-гель методу используется подход, основанный на формировании геля из молекул, способных к

полимеризации (поликонденсации) в результате гидролиза («алкоксидные гели») [42]. Поскольку только в этом случае на стадии гелеобразования в реакционную среду могут быть введены различные органические соединения, которые будут в дальнейшем выступать в качестве функциональных групп сорбентов.

Для получения гелей часто используется гидролитический процесс и полимеризация алкоголятов, например, тетраэтоксисилана (ТЭОС):



В случае получения геля с внедрёнными органическими реагентами можно выделить два крайних типа материалов: органические молекулы, химически связанные с основной массой геля, и органические молекулы, инкапсулированные в матрицу геля. В процессе дальнейшей сушки геля его масса уменьшается, и сухой гель представляет собой материал с удельной поверхностью 100-500 м²/г и порами с размерами от 2 до 100 нм [43].

Возможность широкого выбора условий, приемлемых для проведения реакции гидролитической поликонденсации, позволяет довольно строго контролировать свойства конечных продуктов. Это касается, в первую очередь, параметров их пористой структуры, природы и содержания лигандных групп. К сожалению, после внедрения органических реагентов в массу геля, его отжиг невозможен, поскольку это приведёт к разрушению органических реагентов, поэтому гели, модифицированные органическими реагентами, характеризуются относительно невысокой механической прочностью частиц и подвержены набуханию в водных растворах. Молекулы органических реагентов в основной массе геля не участвуют в реакциях взаимодействия с извлекаемым ионом металла.

Золь-гель метод чаще всего применяется для синтеза мезопористых полисилоксановых ксерогелей, содержащих комплексообразующие группы в поверхностном слое.

Авторы работ [44, 45] получали ксерогели с SH-, NH₂- функциональными группами, а структурообразующими агентами были TEOS или бис(триэтокси)силаны. В случае ксерогелей с поверхностным слоем $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{SiCH}_3$ (или $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$) изменение соотношения алкоксисиланов позволило получить ксерогели с содержанием тиоловых групп от 1,2 до 4,4 ммоль/г [45]. Методом атомно-силовой микроскопии установлено, что ксерогели состоят из агрегированных сферических частиц размером 35–45 нм.

Золь-гель методом получены ксерогели, модифицированные дифункциональными 1,3,4-тиадиазольными компонентами, путём внедрения в силикатную сетку 2,4,6,8-тетраметилциклотетрасилоксана [46]. ЯМР и ИК-Фурье-спектроскопией показано, что 1,3,4-тиадиазол химически связан с основной структурой кремнезёма. Методом сканирующей электронной микроскопии показано, что ксерогели состоят из сферических наночастиц диаметром около десяти нанометров с диаметром пор от 2,5 до 3,5 нм и удельной площадью поверхности от 302 до 365 м²/г.

Нековалентное модифицирование поверхности кремнезёмов органическими реагентами (импрегнирование органических реагентов на поверхность кремнезёмов). Нековалентное модифицирование поверхности кремнезёмов выступает как самый простой способ получения сорбентов, основанным на закреплении соответствующих органических реагентов на поверхности кремнезёмов за счет их взаимодействия с гидроксильными группами или электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных и других специфических взаимодействий. Способы получения сорбентов, основанные на импрегнировании органических реагентов на поверхность кремнезёмов, и их применение для концентрирования и определения ионов металлов показано в ряде работ [47-49].

При рассмотрении возможности нековалентного закрепления органических реагентов на поверхности кремнезёмов необходимо исходить из принципа подобности. Например, закрепление гидрофобных реагентов возможно на

гидрофобизированной поверхности кремнезема после прокаливания его при высоких температурах. Закрепление гидрофобных органических реагентов, положительно зарекомендовавших себя в экстракционном концентрировании, возможно и другим способом на поверхности кремнезема, химически модифицированной предельными углеводородами ($C_1 - C_{18}$). Остаточно прочное закрепление достигается для органических реагентов, характеризующихся большей гидрофобностью и, соответственно, находящихся в молекулярной форме и не имеющих в своем составе кислотных групп. Стабильность иммобилизованных реагентов достаточно высока. Сорбент на основе гидрофобизированного прокаленного кремнезёма, модифицированного оксихинолином, выдерживает только два цикла «сорбция - десорбция», а кремнезём, химически модифицированный октодецильными группами, нековалентно модифицированный оксихинолином, выдерживает как минимум 30 циклов «сорбция – десорбция».

Гетероциклические комплексообразующие азосоединения закрепляются на поверхности кремнезёма в результате их сорбции из водных растворов [47, 51], в основном за счет образования водородных связей между гидроксильными группами поверхности кремнезёма и атомами азота органического реагента.

Значительно сложнее закрепить на поверхности кремнезёма комплексообразующие органические реагенты, имеющие в своем составе донорные атомы азота, кислорода и серы, существующие в водных растворах в ионных формах. Для закрепления таких реагентов, например, 2-меркаптобензтиазола, тионалида, 1-нитрозо-2-нафтола, предложено обрабатывать поверхность кремнезёма растворами данных реагентов в гексане [52, 53]. Данный способ применим для закрепления и других малорастворимых в воде органических реагентов: 1,10-фенантролина, дитизона, 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтола и др.

Сульфо- и карбоксипроизводные комплексообразующих органических реагентов таких, как нитрозо-R-соль, эриохром черный Т, кальцион, титановый

желтый, цинкон и др., практически невозможно закрепить на поверхности кремнезёмов из-за взаимного отталкивания депротонированных сульфогрупп и карбоксигрупп реагентов и депротонированных силанольных групп. Для нейтрализации отрицательного заряда сульфопроизводных органических реагентов использовали положительно заряженный метилтрикаприламмоний, а полученным ионным ассоциатом в хлороформе обрабатывали поверхность кремнезёма с последующей отгонкой растворителя [52]. Данный способ, хотя и позволяет иммобилизовать сульфопроизводные реагенты на поверхность кремнезёмов, но прочность закрепления оставляет желать лучшего. Использование достаточно вредного органического растворителя – хлороформа и необходимость его отгонки также ограничивают широкое использование данного способа.

Для эффективного закрепления сульфопроизводных органических реагентов предложен оригинальный способ, заключающийся в предварительном модифицировании поверхности кремнезёма полимерными полиаминами, придающими поверхности положительный заряд [54]. На предварительно аминированной таким образом поверхности кремнезёма достигается прочное и эффективное закрепление сульфогрупп и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов различных классов. Условия сорбционного концентрирования ионов металлов сорбентами на основе кремнезёмов, последовательно модифицированных сульфогрупп и карбоксипроизводными органическими комплексообразующими реагентами, совпадают с условиями взаимодействия ионов металлов с данными реагентами в водных растворах [55]. Это позволяет использовать огромное количество исследований комплексообразования ионов металлов с органическими реагентами в растворах, а также использования комплексов в экстракционном концентрировании для получения сорбентов с заданными избирательными свойствами.

Сорбенты на основе кремнезёмов, нековалентно модифицированных различными способами и различными реагентами, широко используются для концентрирования, разделения и определения ионов металлов. После концентрирования ионы металлов определяют в фазе сорбента с использованием методов твердофазной спектрофотометрии, спектроскопии диффузного отражения, цветометрии и люминесценции [4, 56, 57]. После десорбции ионов металлов, иногда даже вместе с органическими реагентами, их определяют в десорбирующих растворах атомно-спектроскопическими методами (атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, атомно-абсорбционная спектроскопия с пламенным или электротермическим атомизатором, масс-спектрометрия) [51, 58].

Применение *кремнезёмов, химически модифицированных различными органическими реагентами*, для концентрирования и определения ионов металлов подробно рассмотрено в следующих разделах.

1.4 Химически модифицированные кремнезёмы

Использование химически модифицированного диоксида кремния (кремнезёма) для концентрирования ионов металлов впервые предложено Лейденом и Латтреллом [59]. Они использовали диамино-, моноаминомодифицированные кремнезёмы, а также кремнезёмы, химически модифицированные дитиокарбаматными производными.

Многие задачи химического анализа, включающие сорбционное концентрирование и определение выделяемого элемента, могут быть решены с использованием химически модифицированных кремнезёмов (ХМК). По мнению многих химиков-синтетиков, в настоящее время на поверхности кремнезёма можно закрепить практически любую функциональную группу [60-62], что позволяет создавать сорбенты с заданными физико-химическими и аналитическими свойствами. Одним из преимуществ кремнезёмов как матрицы сорбентов является ее индифферентность по отношению к выделяемым ионам

металлов, поэтому селективные свойства сорбентов на основе кремнезёмов определяются только природой закрепленной на его поверхности функциональной группы.

Применение химически модифицированных кремнезёмов для концентрирования и определения ионов металлов отражено в ряде обзоров и монографий [4, 19, 33, 63].

Очевидно, что создание монофункциональных поверхностных слоёв обеспечит более высокую селективность и более равномерное их взаимодействие с извлекаемыми ионами металлов [64]. Особое значение имеет распределение привитых групп по поверхности кремнезёма.

Распределение функциональных групп может носить случайный, равномерный или островковый характер (рисунок 2) [65]. Случайное распределение реализуется, когда молекулы модификатора не оказывают влияния друг на друга. При островковом распределении привитые молекулы располагаются в непосредственной близости друг от друга. Молекулы модификатора, заполняющие поверхность, образуют островки, которые затем растут и соединяются, образуя однородное покрытие. При равномерном распределении молекулы модификатора дезактивируют соседние участки. Увеличение заполнения поверхности молекулами модификатора приводит к труднодостижимым высоким степеням заполнения из-за замедления скорости реакции модифицирования.

Авторами [66] рассмотрен характер островкового заполнения поверхности кремнезёма аминогруппами и показано, что доля групп вне островков меньше, чем внутри них. В случае крупнопористых (силохромы) и мезопористых (силикагели) кремнезёмов размер пор достаточен для доступа сорбируемых ионов металлов к привитым лигандам на поверхности сорбента. Большое количество привитых групп приводит к уменьшению диаметра пор и, соответственно, объема пор. Объемное заполнение пор в привитых твердых телах с более крупными

диаметрами пор, например в образцах SBA-15 и MCM-41, было в 2-3 раза ниже, чем в мелких порах силикагелей.

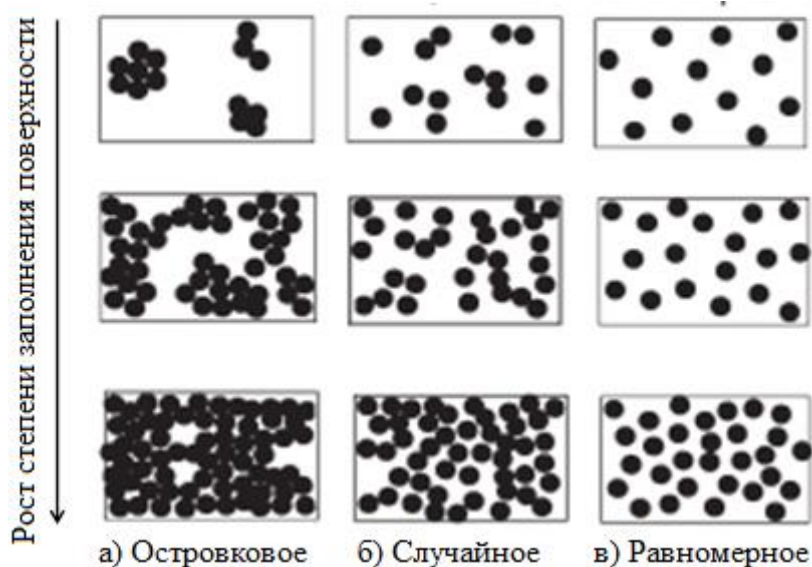


Рисунок 2 – Типы заполнения привитых функциональных групп по поверхности кремнезёма

В работе [67] по наличию полос в ИК-спектрах кремнезёмов, модифицированных триметилтрихлорсиланом и аминопропилтриэтоксисиланом, отнесенных к колебаниям аминогрупп при их сопряжении, высказано предположение об островковом распределении привитых групп, которые располагаются близко друг к другу даже при малой поверхностной концентрации (0,2 ммоль/г). Считается, при такой концентрации привитых групп островки только формируются.

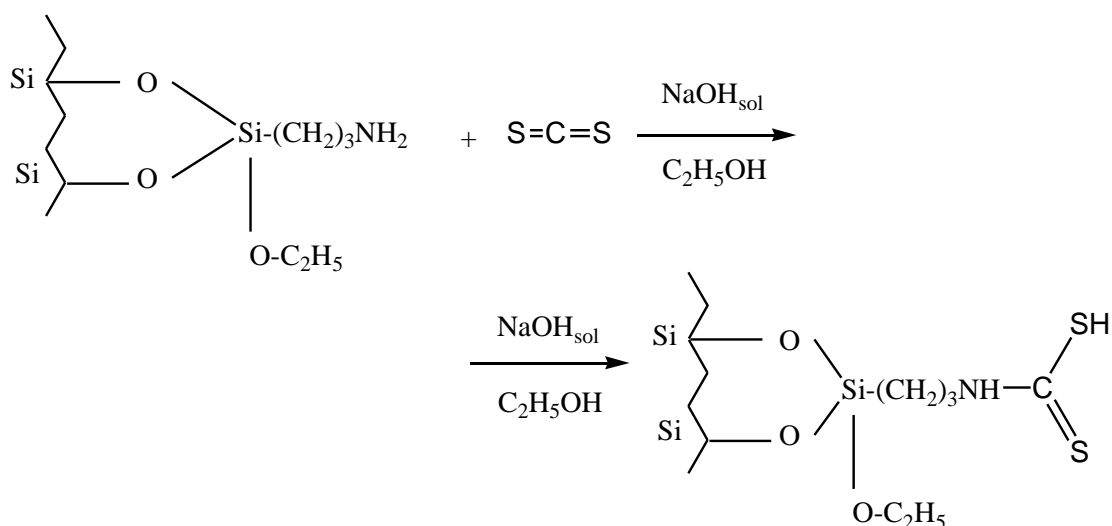
Поскольку наибольший интерес для концентрирования халькофильных элементов представляют сорбенты с серосодержащими функциональными группами, то положительный опыт использования органических лигандов с тионной или тиольной серой в экстракционном [68, 69] и сорбционном концентрировании ионов металлов [70, 71] послужил причиной разработки способов получения и применения сорбентов на основе кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими функциональными группами.

Рассматриваются три основных способа закрепления серосодержащих групп на поверхности кремнезёма:

- непосредственное закрепление модификатора на поверхности кремнезёма;
- метод сборки функциональной группы на поверхности;
- сборка модификатора в растворе с последующим закреплением его на поверхности кремнезёма.

Первый способ основан на взаимодействии кремнийорганических модификаторов с кремнезёмом в среде органического растворителя, например толуола [61, 62]. Для получения сорбентов с меркаптопропильными или аминопропильными группами применяют коммерческие препараты 3-меркаптопропилтриэтоксилан или 3-аминопропилтриэтоксисилан. Несмотря на простоту метода химического модифицирования поверхности кремнезёма с использованием коммерческих модификаторов, лишь ограниченное число соединений удастся привить в одну стадию. Во-первых, это связано с ограниченной доступностью коммерческих модификаторов, а во-вторых, с невозможностью прививки соединений с функциональными группами, несовместимыми в одной молекуле с якорными группировками, или которые сами обладают якорными свойствами (COOH, OH, SO₃H и др.). В таких случаях применяют метод поверхностной сборки [72].

Химическая «сборка» функциональной группы на поверхности кремнезёма позволяет получать огромное разнообразие закрепленных групп. Данный способ может быть продемонстрирован синтезом сорбента с дитиокарбаматными группами, заключающегося в обработке аминопропилсиликагеля сероуглеродом [67]:



Метод поверхностной сборки применяют также в тех случаях, когда соединение-модификатор сложнее синтезировать в гомогенной среде, чем на поверхности, а для некоторых сложно подобрать растворитель, из которого возможно модифицирование кремнезёма. В качестве матрицы в методе поверхностной сборки наиболее часто используются кремнезёмы с привитыми аминопропильными, галогенметильными и эпоксигруппами [4, 62, 67].

Третий способ основан на получении модификатора в органических растворителях при взаимодействии реагента с необходимой функциональной группой с триэтоксисиланами и последующим закреплением полученного модификатора на поверхности кремнезёма. Данный способ использован для получения кремнезёмов с группами производных тиомочевины. Модификатор в органическом растворителе получали взаимодействием γ -аминопропилтриэтоксисилана с соответствующими изоцианатами $\text{R}-\text{N}=\text{C}=\text{S}$ (где R – аллил, этил, бензоил, фенил).

Можно рассмотреть еще один, четвертый, способ получения серосодержащих химически модифицированных кремнезёмов, основанный на химическом превращении уже привитых серосодержащих групп. Например, сорбент с дипропилдисульфидными группами (ДПДСС) получен окислением меркаптопропильных групп, закрепленных на поверхности кремнезёма, до дипропилдисульфидных групп йодом.

Следует отметить, что, несмотря на некоторые сходства и отличия в строении серосодержащих реагентов, реагенты, содержащие тиольную серу, более избирательны, чем реагенты, содержащие тионную или сульфидную серу [73].

В работах [74, 75] приведены результаты исследования концентрирования ионов кобальта(II) из водного раствора с использованием силикагеля (LR grade, с размером частиц 60-120 мкм, S.D. Fine Chemicals, Mumbai), модифицированного дитиокарбаматными группами с концентрацией групп 0,37 ммоль/г. Количественное извлечение кобальта(II) сорбентом достигается при $\text{pH} > 7$. Электронные спектры поглощения кобальта в фазе сорбента указывают на окисление Co(II) до Co(III).

Платиновые металлы Pd(II), Pt(IV), Ru(IV), Ir(III) и Au(III) с высокой эффективностью извлекаются из разбавленных растворов хлороводородной кислоты кремнезёмами, химически модифицированными меркапто-, моно- и полиаминными группами [19, 76, 77]. Для концентрирования и разделения благородных металлов Au(III), Pd(II), Pt(II), Pt(IV) предложен сорбент на основе Silica gel 60, модифицированного цистеином [78]. Показано, что сорбент обладает высокой эффективностью и позволяет количественно (степень извлечения на уровне 93–97 %) извлекать благородные металлы из растворов хлороводородной кислоты в интервале значений pH 1-6. Сорбционная ёмкость сорбента по Au составляет 0,77 ммоль/г, по Pd 0,81 ммоль/г и по Pt(IV) 0,75 ммоль/г. Однако сообщалось также об удержании других переходных металлов, а также драгоценных металлов с помощью специальных модифицирующих слоев. Разделение Pd и Pt от основных металлов, Ir(III) и Rh(III) осуществлено с использованием связанных с диоксидом кремния тиоэфирных и первичных аминных групп [79].

Получены и охарактеризованы сорбенты с азогидразонными группами для концентрирования ионов Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au и их последующего определения на основе силикагеля (Sorbfil, Краснодар) с размером частиц основной фракции

около 6 мкм. Показано, что данные сорбенты количественно извлекают ионы палладия и золота в диапазоне pH 2,5 - 7,0 [80].

Отдельного внимания заслуживают сорбенты на основе мезопористых кремнезёмов с упорядоченной структурой. Наиболее изученными являются MCM-41 и SBA-15, обладающие однородными мезопористыми каналами диаметром 15–100 Å и большой удельной площадью поверхности (до 1000 м²/г). Разработаны материалы – разновидности SBA-15 с мезопористой структурой, улучшенной термической и гидротермальной стабильностью и большим диаметром пор - от 100 Å до 300 Å [81]. Данные кремнезёмные матрицы химически модифицированы различными функциональными группами: тиольными, аминогруппами, эпоксидными, имидазольными, фенильными или аллильными группами. Авторами работ [82, 83] были синтезированы кремнезёмные материалы с аминопропильными группами, в том числе методом пропитки SBA-15 раствором (3-аминопропил)триалкоксисилана в толуоле. Показано, что даже после химического модифицирования кремнезёмные материалы обладают выраженной мезопористой структурой, но с несколько уменьшенными размерами пор.

Мезопористые кремнезёмы, с химически закрепленными меркаптопропильными группами, использованы в качестве сорбентов для извлечения Pt(IV) из водных растворов [84, 85]. Сорбенты демонстрируют высокую способность к извлечению Pt(IV) в интервале pH от 1 до 4. Максимальная сорбционная емкость мезопористых кремнезёмов с привитыми меркаптопропильными группами по отношению к ионам платины достигает 222 мг/г (1,14 ммоль/г) [84]. Данные сорбенты использованы для предварительного концентрирования Pt(IV) и ее последующего определения атомно-абсорбционным методом с введением суспензии сорбента непосредственно в электротермический атомизатор. Правильность подтверждена анализом стандартных образцов состава геологических материалов.

Мезопористый кремнезём SBA-15, с химически закрепленными

меркаптопропильными группами, показал высокую сорбционную способность по отношению к ионам ртути из объектов окружающей среды [86, 87]. Несмотря на относительно невысокое количество закрепленных меркаптопропильных групп (0,22 ммоль/г), сорбент эффективно (степень извлечения 92 %) с малым временем установления сорбционного равновесия (5 мин) извлекает Hg(II) из водных растворов [86].

Для извлечения, концентрирования и последующего определения следовых количеств серебра использованы мезопористые кремнезёмы, модифицированные аминопропильными группами: NH₂-MCM-41 и NH₂-SBA-15 [88]. Степень извлечения ионов серебра составляет 95% для NH₂-MCM-41 и 85% для NH₂-SBA-15. Максимальная сорбционная емкость составляет 143 мг/г (1,32 ммоль/г) и 137 мг/г (1,27 ммоль/г) для NH₂-MCM-41 и NH₂-SBA-15 соответственно.

1.5 Закономерности взаимодействия ионов металлов с функциональными группами химически модифицированных кремнезёмов

При рассмотрении процессов сорбции в основном рассматривается взаимодействие извлекаемых ионов металлов с закрепленными на поверхности силикагеля функциональными группами с образованием поверхностных комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере один тип лиганда [89].

В обзорах [90, 91] обобщены результаты исследований реакций комплексообразования ионов металлов на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных различными функциональными группами.

Недостаточно уделяется внимание возможности образования смешаннолигандных поверхностных комплексов, содержащих во внутренней координационной сфере, закреплённую на поверхности кремнезёма функциональную группу и «внешний» лиганд из раствора, поскольку смешаннолигандные комплексы ионов металлов, образующиеся в водных растворах, характеризуются лучшими спектроскопическими характеристиками по

сравнению с монолигандными комплексами [89, 92].

Образование поверхностных комплексов меди(II) с одной или двумя молекулами 2,2-бипиридина или β -пиколиновой кислоты рассмотрено в работе [93]. Состав и структуры поверхностных смешаннолигандных поверхностных комплексов меди(II) изучены спектроскопическими методами для комплексов, предварительно образующихся в растворе и для случая последовательной сорбции всех компонентов из раствора на поверхности кремнезема.

В работе [94] изучены закономерности образования поверхностных комплексов свинца(II), кадмия(II) и цинка(II) с ковалентно закрепленными N-аллил-N'-пропилтиомочевинными, а также меркаптопропильными группами, на поверхности кремнезема на основе Silica gel 60, а также в виде смешаннолигандных комплексов с 4-(2-пиридилазо)резорцином, эриохромовым черным, сульфарсазеном и мурексидом. Структура смешаннолигандных комплексов изучена методом спектроскопии диффузного отражения. Полученные результаты сопоставлены с электронными спектрами поглощения комплексов данных ионов металлов с данными реагентами в водных растворах. Например, взаимодействие кадмия(II) с привитыми на поверхности кремнезёма молекулами N-аллил-N'-пропилтиомочевины с дальнейшей обработкой растворами мурексида и сульфарсазена приводит к образованию разнолигандных комплексов ярко-красного цвета. Продемонстрирована возможность образования поверхностных смешаннолигандных комплексов для сорбционно-фотометрического определения ионов металлов.

Выбор внешних лигандов при образовании поверхностных смешаннолигандных определяется тем, что константы устойчивости комплексов ионов металлов с данными лигандами определены, и они должны быть меньше констант устойчивости данных ионов металлов с привитыми функциональными группами сорбентов.

В настоящее время известно большое количество различных органических реагентов, образующих комплексы с ионами металлов в водных фазах и на

поверхности сорбентов. Из органических реагентов при образовании поверхностных смешаннолигандных комплексов ионов металлов на поверхности сорбентов, модифицированных серосодержащими группами, чаще всего также используют серосодержащие реагенты [95, 96]. Реагенты, содержащие тионную серу, более избирательны. К таким реагентам относятся тиокетон Михлера [97], дитизон [98] и др. Тиокетон Михлера образует ярко-красные или красно-фиолетовые соединения с ионами Pt(II), Pd(II), Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(I) [98]. Дитизон – органический реагент, образующий интенсивно окрашенные и прочные комплексы со многими металлами и широко используемый для качественного и количественного определения благородных и цветных металлов. В работе [199] рассмотрено взаимодействие палладия(II), платины(IV), золота(II) и меди(II) с кремнеземами, химически модифицированными N-пропил-N'-аллилтиомочевинными (АПТМС), γ -аминопропильными (АПС), γ -меркаптопропильными группами (МПС) и дитизоном. Проведено сравнение процессов комплексообразования ионов данных металлов с дитизоном в растворе четыреххлористого углерода и на поверхности ХМК.

Авторами статьи [100] изучены комплексообразующие свойства кремнеземов с химически закрепленными на поверхности амидами полигексаметиленгуанидина и малеиновой (SiO_2 -ПГМГ-МК) или о-фталевой кислоты (SiO_2 -ПГМГ-ФК) по отношению к ряду ионов переходных металлов, таких как Zn(II), Cu(II), Fe(III), Co(II), Pb(II), Ni(II), Mn(II), Mo(VI) и Cr(VI). В качестве носителя использовали силикагель с удельной поверхностью 256 м²/г и средним размером пор 12 нм (фракция с диаметром частиц 0,1–0,2 мм). Максимально возможное извлечение (99 %) ионов, например для Zn(II), Cu(II) и Fe(III) с амидами ПГМГ и малеиновой или о-фталевой кислоты, химически закрепленными на модифицированном силикагеле, наблюдается только в слабощелочной среде. В кислой среде полученные композиты практически не проявляют комплексообразующую активность по отношению к исследованным катионам. Адсорбционные комплексы ионов железа, молибдена и хрома с

амидами ПГМГ и малеиновой или о-фталевой кислоты, химически закрепленными на модифицированном силикагеле, окрашены, что позволяет исследовать их с помощью спектроскопии диффузного отражения (СДО). СДО комплексов Fe(III) на обоих адсорбентах имеют сходный характер. В спектрах поглощения наблюдаются широкие полосы в области 350 – 500 нм, характерные для комплексов Fe(III) с ПГМГ, и дополнительная полоса с максимумом поглощения при длине волны равном 820 нм, характерная для аква- и гидроксокомплексов железа(III).

1.6 Влияние концентрации функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезёма на сорбционное концентрирование и спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов

При определении элементов непосредственно в фазе сорбентов в виде окрашенных комплексов с привитым лигандом на поверхности химически модифицированных кремнезёмов не уделяется внимание на возможное влияние концентрации привитых функциональных групп как на извлечение ионов металлов из водных растворов, так и на спектроскопические характеристики образующихся поверхностных комплексов.

В работе [84] синтезированы четыре сорбента - мезопористого кремнезёма SBA-15 совместной конденсацией тетраэтоксисилана и меркаптопропилтриэтоксисилана с разной концентрацией привитых меркаптопропильных групп. Рассчитанное количество меркаптопропильных групп на 1 нм² на основе элементного анализа составляло: 0,6, 1,2 и 3,1 –SH/нм². Все материалы обладали высокой удельной площадью поверхности (456–857 м²/г), объёмом пор (0,5 – 1,3 см³), и диаметром пор (2,5 – 5,3 нм). Значения постепенно уменьшались с увеличением количества меркаптопропильных групп. Таким образом, сорбент с концентрацией 3,1 –SH/нм², обладает более высокой сорбционной способностью по отношению к платине по сравнению с образцами с

концентрацией привитых групп 0,6 и 1,2 –SH/нм². Значения сорбционной ёмкости равны 147 мг/г для сорбента с концентрацией 0,6 –SH/нм², 192 мг/г для 1,2 –SH/нм² и 222 мг/г для 3,1 –SH/нм². Как следует из приведённых данных отсутствует прямая зависимость между количеством сорбированного металла и поверхностной концентрацией привитых групп. Для сорбента с концентрацией 0,6 –SH/нм² расстояния между соседними адсорбционными центрами больше, чем у сорбентов с концентрацией 3,1 –SH/нм², поэтому диффузия ионов Pt(IV) к следующим адсорбционным центрам происходит медленнее.

В работе [101] модифицированные мезопористые материалы с аминопропильными группами были получены взаимодействием мезопористого диоксида кремния в сухом толуоле, содержащем (3-аминопропил)триалкоксисилан. Концентрация (3-аминопропил)триалкоксисилана в растворе варьировалась от 0,017 до 0,267 М в зависимости от желаемого количества аминопропильных групп.

В публикациях [102, 103] рассматриваются достижения для эффективного извлечения Cu(II) из промышленных сточных вод. Авторами анализируются преимущества и недостатки каждого разработанного сорбента на основе кремнезёмов, модифицированных аминопропильными группами, с точки зрения перспектив их аналитического применения. В работе [103] были модифицированы аэрогели с различным молярным соотношением тетраметоксисилана (ТМС) и меркаптопропилтриметоксисилана (МПС) в процессе золь-гель синтеза. Концентрация меркаптопропильных групп составила 0,33; 0,5; 0,67 моль. Полученный сорбент демонстрирует количественное извлечение (99,0 %) ионов ртути и меди в диапазоне pH 4-6. Показано, что аэрогели с более низким молярным соотношением МПС/ТМС обеспечивают лучшее извлечение ионов металлов. В результате было установлено, что для извлечения ионов Cu(II) наиболее подходящим является аэрогель с наименьшим содержанием меркаптопропильных групп, поскольку он обладает очень большой удельной площадью поверхности – 518 м²/г. С увеличением молярного соотношения

МПС/ТМС получают аэрогели с большим количеством функциональных групп (0,67 моль), но эти функциональные группы недоступны для ионов металлов, поскольку площадь поверхности уменьшается до 79 м²/г.

В статье авторами [104] для описания кинетики и сорбционной способности ионов меди(II) использованы кремнезёмы на основе аэросила-300, химически модифицированного 3-аминопропилтриэтоксисиланом, с разным количеством привитых групп: 0,3 и 0,6 ммоль/г. Аэросил-300 с увеличением поверхностной концентрации аминопропильных групп до 0,6 ммоль/г продемонстрировал лучшую сорбционную способность, чем аэросил-300 с концентрацией 0,3 ммоль/г. Изотермы сорбции Cu(II) были проанализированы с использованием изотерм Фрейндлиха, Ленгмюра и Темкина. Наилучшее соответствие было получено для изотермы Фрейндлиха. Сорбционная ёмкость для Cu(II) составила 36,90 мг/г и 56,82 мг/г для аэросила-300 (с концентрацией аминопропильных групп 0,3 ммоль/г) и 70,42 мг/г для NH₂-аэросила-300 (0,6 ммоль/г) соответственно.

1.7 Применение химически модифицированных кремнезёмов для концентрирования и определения ионов металлов

Поверхностное расположение функциональных групп химически модифицированных кремнезёмов обеспечивает высокую скорость установления равновесия в процессе сорбции и возможность легкой десорбции сорбированных элементов, что позволяет впоследствии их определять в десорбирующих растворах с использованием атомно-спектрометрического (атомная эмиссия, атомная абсорбция) и масс-спектрометрического методов.

Основные задачи в области сорбционного концентрирования благородных металлов:

- групповое отделение благородных металлов (золото, серебро, платина, палладий и др.) от преобладающих количеств цветных (медь, никель, цинк и т. п.) и прочих сопутствующих элементов;

- разделение кинетически лабильных от кинетически инертных в реакциях замещения лигандов ионов благородных металлов;

- разделение благородных металлов с похожими химическими свойствами.

Для выделения и концентрирования металлов из природных вод в настоящее время используется широкий перечень сорбентов различной природы, выбор которых зависит от конкретных задач. В статье [105] авторами разработаны комбинированные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения металлов в природных водах с использованием сорбента марки silica gel 60, химически модифицированного меркаптопропильными группами.

Для определения содержания Pt, Pd и Rh в отработанных автомобильных катализаторах на керамической основе разработана методика, включающая растворение катализаторов, выделение ионов благородных металлов из растворов полимерным S, N – содержащим сорбентом и их определением атомно-абсорбционной спектрометрией высокого разрешения с непрерывным источником спектра [106]. Пределы обнаружения составили $6,2 \cdot 10^{-6}$ мас. % для Pt, $1,8 \cdot 10^{-6}$ мас. % для Pd и $3,4 \cdot 10^{-6}$ мас. % для Rh.

Предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Pb(II) и Cd(II) в поверхностных водах после их концентрирования в виде комплексов с унитиолом силикагелем с привитыми группами бромиды триметиламмония ($\text{SiO}_2\text{-N}(\text{CH}_3)_3^+\text{Br}^-$) [107] и элюирования разбавленными растворами кислот.

При объеме исходного раствора пробы 500 мл предел обнаружения Pb(II) и Cd(II), составляет 2 и 0,3 мкг/л соответственно. Методика позволяет отделять данные тяжелые металлы от Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ с коэффициентом концентрирования, равным 100.

Для определения следовых количеств серебра, золота и палладия был разработан метод проточной инъекции с предварительным сорбционным концентрированием и разделением в режиме реального времени в сочетании с

пламенно-атомно-абсорбционным методом [108]. В качестве носителя использовался Silica gel 60 с удельной площадью поверхности 250 м²/г. Селективное концентрирование благородных металлов достигается в диапазоне кислотности (0,1–6 М HNO₃ или HCl на микроколоне, заполненной амидинотиоуреидосиликагелем. Сорбированные ионы металлов количественно десорбируются 5%-ным раствором тиомочевина. При скорости потока образца 4,5 мл/мин и предварительном концентрировании в течение 60 с получены пределы обнаружения 1,1 нг/мл (Ag), 13 нг/мл (Au) и 17 нг/мл (Pd). Определено содержание Ag и Au в трёх сертифицированных образцах руды (GBW07204, GBW07205 и GBW07206), Pd во вторичном никелевом сплаве, анодном шламе и электролитическом растворе CoCl₂.

Авторами статьи [109] разработан метод предварительного концентрирования с использованием полиаминового силикагеля в сочетании с пламенной атомно-абсорбционной спектроскопией для определения ионов Pd(II). Содержание пентаэтиленгексамина в модифицированном силикагеле составляет 0,53 ммоль/г. Разработанный метод успешно реализован для определения уровня содержания палладия(II) в отработанном автокатализаторе и образцах техногенной воды. Сорбционная емкость сорбента по Pd(II) составляет 158,7 мг/г.

Для определения ионов металлов в фазе сорбентов сорбционно-фотометрическим или сорбционно-люминесцентным методами необходимым условием является образование интенсивно окрашенных или люминесцирующих соединений извлекаемых ионов металлов с функциональными группами, химически закрепленными на поверхности кремнезёма [9, 110].

В работе [111] разработан способ, который основан на выделении кобальта из растворов силикагелем, химически модифицированным 4-(2-тиазолилазо)резорцином, и его определении непосредственно на поверхности сорбента фотометрическим методом. В процессе сорбции на поверхности сорбента образуется окрашенное соединение кобальта(II) с функциональными группами сорбента при $\lambda_{\max} = 598$ нм. Предложена методика

спектрофотометрического определения этого комплекса, является быстрой и чувствительной. Предел обнаружения составляет $5,26 \times 10^{-7}$ М.

Синтезирован силикагель, модифицированный 1-{4-[(2-гидроксibenзилиден)амино]фенил}этаном, который использовался в качестве высокоэффективного, селективного и многоразового сорбента для разделения и концентрирования следовых количеств Zn(II) из объектов окружающей среды [112]. Сорбент продемонстрировал высокую степень извлечения Zn(II) (> 98 %) с сорбционной емкостью по металлу 1,0 ммоль/г. Предел обнаружения и коэффициент концентрирования составляют 0,04 мкг/л и 312,5 соответственно. Разработанный метод успешно применен для извлечения Zn(II) из летучей золы микоризы и фармацевтических препаратов с воспроизводимыми результатами.

В статье [113] описан сорбционный материал на основе силикагеля MN Kieselgel 60 с размером частиц 0,040–0,063 мм с химически иммобилизованным тиосемикарбазидом с его концентрацией 0,49 мМ/г, который применен для сорбционно-спектрофотометрического определения ртути в минерализате, полученном после СВЧ-автоклавного разложения образца рыбы. Максимальная сорбционная емкость полученного силикагеля по отношению к ионам ртути при pH = 2 составляет $0,48 \pm 0,04$ мМ/г, что соответствует количеству функциональных групп по данным элементного анализа. Предел обнаружения сорбционно-спектрофотометрического определения ртути составляет 0,07 мкг/л.

Исследована [114] сорбция рутения (+3) и рутения (+4) с использованием кремнезема марки силохром С-120, химически модифицированного производными тиомочевин: N-аллил-N'-пропилтиомочевинной (АТМС) и N-фенил-N'-пропилтиомочевинной (ФТМС), с концентрацией привитых групп 0,12 и 0,11 ммоль/г соответственно. Максимальная степень извлечения (99%) рутения (+3) и рутения (+4) достигается из 1-4 М растворов хлороводородной кислоты при 95 °С. В процессе сорбции, на поверхности развивается синяя окраска, характерная для комплексов рутения с производными тиомочевин в растворе. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения рутения в фазе

сорбента. Предел обнаружения составляет 4 мкг Ru/0,1 г сорбента. Градуировочный график линеен в пределах до 450 мкг.

Известна [115] роль сорбционных методов концентрирования из растворов с использованием разных коммерческих марок кремнезема, модифицированных меркапто- и дисульфидными группами, производными тиомочевины. При реализации таких методов элемент из водной фазы удобно и эффективно сорбировать в динамических условиях, обеспечивающих высокие коэффициенты концентрирования. Разработана методика сорбционно-фотометрического определения осмия, включающая окисление соединений осмия, сорбцию OsO_4 из газовой фазы и определение осмия в фазе данных сорбентов с помощью метода спектроскопии диффузного отражения [116].

В работе авторами [117] были синтезированы сорбционные материалы на основе силикагеля (Chemapol L, 5/40, размер пор 80 Å, 5-40 мкм), ковалентно модифицированные 1,10-фенантролиновыми ($\text{SiO}_2\text{-Phen}$) группами с их различной поверхностной концентрацией: 0,05; 0,10; 0,20; 0,65 ммоль/г. Были изучены химические и аналитические свойства данных сорбентов для селективного твердофазного концентрирования ионов Fe(II) и Fe(III) из модельных растворов с целью разработки чувствительных и селективных методов твердофазного спектрометрического и визуального определения этих ионов в природных водах. Было показано, что силикагель с ковалентно закрепленными 1,10-фенантролиновыми группами образует окрашенные комплексы Fe(II) с 1,10-фенантролином, подобные комплексам Fe(II) в водном растворе. Показано, что окраска поверхностных комплексов Fe(II) зависит от концентрации закреплённого лиганда. Так, например, для $\text{SiO}_2\text{-Phen}$ с концентрацией 0,65 ммоль/г становится пурпурно-розовым после добавления раствора FeSO_4 , а $\text{SiO}_2\text{-Phen}$ с концентрацией 0,10 ммоль/г – оранжево-коричневым слабой интенсивности. Наибольшие значения сорбции достигаются при $\text{pH} = 1,0\text{--}1,5$ для ионов Fe(II). Сорбционная способность по отношению к ионам Fe(II), определенная по

горизонтальному участку и составляет 0,38 ммоль/г, что соответствует соотношению $C_L : C_{Fe} = 2 : 1$.

Предложены методики сорбционно-цветометрического и тест-определения меди [118] и ртути [119] с использованием кремнезёма, химически модифицированного дитиокарбаматными группами. Полуколичественное определение ртути [119] осуществлено по реакции замещения меди(II) в диэтилдитиокарбаминате меди(II) на ртуть(II) на поверхности сорбента при pH 3,0-4,5. Общее время, необходимое для проведения анализа составляет, 25 мин. Коэффициенты концентрирования при объеме водной фазы 20 мл и массе сорбента 0,3 г при этом составляет 67.

Для решения ряда задач аналитического контроля весьма эффективными являются сорбционно-люминесцентные методы, основанные на концентрировании определяемого соединения твердым носителем, содержащим люминесцентный реагент. Получение люминесцирующих соединений на поверхности можно осуществить сорбцией предварительно синтезированных в растворе соответствующих комплексов металлов с органическими лигандами.

Было проведено исследование сорбции рутения(IV) и осмия(VIII) кремнезёмом с химически привитыми сульфогруппами из растворов, содержащих 1,10-фенантролин. С помощью методов диффузного отражения, люминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии было установлено, что при сорбции при pH 6–7 и комнатной температуре на поверхности кремнезёмных сорбентов образуются фенантролиновые комплексы различного состава: бис- и трис(1,10-фенантролин)металлы (II, III), при этом молярное соотношение Os(II) и Os(III) составляет 2:1. Разработаны методики сорбционно-люминесцентного определения рутения и осмия с пределами обнаружения 7×10^{-4} мкг/мл для рутения и 1×10^{-3} мкг/мл для осмия [91].

Другой способ получения поверхностных люминесцирующих соединений заключается в извлечении комплексообразующего иона металла сорбентом, с привитым лигандом, и последующей обработкой поверхности сорбента внешним

лигандом при получении смешаннолигандного люминесцирующего комплекса.

В работе [120] основной целью был синтез моно- и бифункциональных мезопористых материалов с различными комбинациями фенильных (-Ph), сульфоновых (-SO₃H), фенилсульфоновых (-PhSO₃H) и фосфоновых (-P(O)(OH)₂) групп. Второй целью было детальное изучение влияния количества и природы гетероатомов (O, P, S) в функциональных группах кремнезема на включение церия и оценку его фотолюминесцентных свойств. Адсорбционная способность полученных мезопористых сорбентов в отношении ионов Ce(III) возрастала в следующем порядке: SBA-15 < SiO₂SOH < Ph < SHSOH < PhSOHPOH-2 < PhSOH < PhSOHPOH-1. Когда мезопористый диоксид кремния модифицирован фенилсульфоновыми группами (PhSOH), поглощение Ce(III) достигло 237 мг/г (1,69 ммоль/г), что в четыре раза больше, чем у немодифицированного SBA-15. Более высокая интенсивность люминесценции достигалась для бифункциональных мезопористых кремнеземов (с фенилсульфонильными и фосфонильными группами) по сравнению с монофункциональными алифатическими и арилсодержащими сульфонильными группами.

В работе показано, что силикагель, модифицированный пропилсульфоновыми группами, значительно повышает интенсивность люминесценции редкоземельных элементов [121].

Повышение селективности определения ионов металлов в сорбционно-фотометрическом методе достигается за счет сорбционного отделения определяемого элемента от сопутствующих макрокомпонентов. Однако в ряде случаев элементы, обладающие аналогичными химическими свойствами, методами сорбционного концентрирования разделить невозможно.

Существуют различные способы определения элементов в их смесях в водных растворах. Различают дифференциальную спектрофотометрию [122] – метод, очень полезный для определения концентрации двух или более элементов в смесях с перекрывающимися спектрами комплексов ионов металлов с одним и тем же органическим лигандом без их предварительного химического разделения

[123]. В статье [124] дифференциальная спектроскопия использована для одновременного определения следовых количеств палладия и кобальта в виде комплексов с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (соли нитрозо-R).

В спектрофотометрическом методе при определении нескольких элементов из одной пробы особого внимания заслуживает способ «химического дифференцирования» [125], основанный на последовательном разрушении комплексов ионов металлов специфическими реагентами. Известны работы [126, 127] по исследованию условий для экстракционного разделения и спектрофотометрического определения палладия и платины в виде дитизонатов Pd(HDz) и Pt(HDz). Были изучены условия разделения и определения этих металлов в присутствии ртути, золота и меди, которые также экстрагируются дитизоном в четыреххлористый углерод или хлороформ в условиях, подходящих для палладия (1 М серная кислота/0,1 М соляная кислота).

С использованием способа химического дифференцирования предложена схема последовательного определения палладия, золота, серебра, меди и ртути в виде комплексов с тиокетоном Михлера из одной пробы раствора специально подобранными разрушающими реагентами [125]. Авторами статьи [128] способ химического дифференцирования применен для последовательного разрушения специально подобранными реагентами поверхностных разнолигандных комплексов Ag(I), Au(III), Pd(II) и Cu(II) с ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера и регистрации интенсивности окраски сорбентов с использованием метода спектроскопии диффузного отражения. Возможности способа химического дифференцирования применены при определении элементов в двойных и тройных системах разнолигандных комплексов Cu(I)–Ag(I), Ag(I)–Au(I)–Pd(II) и Cu(I)–Ag(I)–Pd(II).

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные вещества

Исходные растворы Pt(IV), Pt(II), Ru(III) и Pd(II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением навесок препаратов $\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$, $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ и PdCl_4 квалификации х.ч. (ОАО «Аурат», РФ) в 2 М хлороводородной кислоте.

Растворы рутения (IV) готовили окислением рутения(III) H_2O_2 в 6 М хлороводородной кислоте.

Исходный раствор Ag(I) готовили растворением точной навески нитрата серебра квалификации х.ч. (ОАО «Аурат», РФ) в 1 М HNO_3 и в 6 М HCl , соответственно.

Исходный раствор меди(II) готовили разбавлением стандартного раствора ионов Cu^{2+} с концентрацией 1 г/л (ГСО 7836-2000 ООО «Экросхим», Россия) в 100 мл 0,1 М HCl .

Исходный раствор Au(III) (1 г/л) в 2 М HCl готовили растворением навески металлического золота марки ЗЛА 1 (99,99%) (ПАО «ГМК «Норильский никель», РФ) в смеси (3:1) HCl и HNO_3 при нагревании с последующим переводением в комплексные хлориды.

Исходный раствор осмия(VIII) (16,2 г/л) в серной кислоте готовили растворением коммерческого препарата OsO_4 квалификации ч. (ООО «ЭкоТек», РФ) в 0,5 М H_2SO_4 и в 2 М HCl .

Растворы с меньшими концентрациями ионов металлов готовили разбавлением исходных растворами хлороводородной, серной или азотной кислот соответствующих концентраций. Для приготовления растворов с необходимым значением pH использовали HCl , квалификации ос.ч. (ООО «Сигма Тек», Россия) и NaOH квалификации ч.д.а. (ЗАО «Каустик», Россия).

В работе применяли концентрированные серную, хлороводородную и азотную кислоты квалификации ос.ч. (ООО «Сигма Тек», Россия). Растворы

кислот с меньшей концентрацией готовили разбавлением концентрированных дистиллированной водой.

Исходный раствор дитизона ($1 \cdot 10^{-3}$ М) готовили растворением навески препарата квалификации ч.д.а. (ОАО «Шосткинский завод химических реактивов», РФ) в хлороформе квалификации х.ч. (ООО «Крезол», РФ).

Исходный $1 \cdot 10^{-2}$ М раствор тиокетона Михлера (ТКМ) готовили растворением навески реагента квалификации х.ч. (CAS 90-94-8) фирмы Sigma Aldrich (США) в диметилформамиде квалификации х.ч. (АО «Экос-1», РФ). Рабочие $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворы дитизона и ТКМ готовили непосредственно перед экспериментом разбавлением исходного раствора водно-этанольными растворами соответствующих концентраций.

Раствор (10 %-ный) полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили растворением коммерческого препарата БИОПАГ-Д производства Института эколого-технологических проблем (г. Москва) в дистиллированной воде.

Растворы тиосульфата натрия и бромистого натрия готовили путем растворения точных навесок $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а. и NaBr квалификации ч.д.а. (АО «Химический завод им. Л.Я. Карпова», Республика Татарстан, г. Менделеевск) дистиллированной водой.

Раствор тиомочевины (2, 5 и 10 %) (CAS 62-56-6) фирмы Sigma Aldrich (США) готовили растворением навесок препарата квалификации ч.д.а. в дистиллированной воде или 1 М HCl .

Раствор динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты готовили путем растворения точной навески $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ квалификации ч.д.а (CAS 6381-92-6) фирмы Sigma Aldrich (США) дистиллированной водой в мерной колбе на 100 мл.

Раствор 2–меркапто–5–бензимидазолсульфокислоты (МБИ) в виде натриевой соли готовили растворением в дистиллированной воде навески коммерческого препарата фирмы Sigma Aldrich (США).

Раствор 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислоты с концентрацией $1 \cdot 10^{-3}$ М готовили растворением точной навески 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислоты фирмы Sigma Aldrich (США) в дистиллированной воде.

В качестве реальных объектов применяли стандартные образцы (СО) состава руды сульфидной медно-никелевой (ВТ-1) ГСО 929-86 и (ВП 2) ГСО 927-76 предоставленные ОАО «Сибцветметниипроект».

Растворы ионов Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Zn(II), Mg(II), Cr(III), Pb(II), Cd(II), Hg(II) для исследования их мешающего влияния готовили из стандартных образцов состава растворов соответствующих ионов металлов с концентрацией $1,00 \pm 0,05$ г/дм³ производства ООО «Экротхим» (Россия).

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали коммерческие марки кремнезёмов: Silica gel 60 фирмы Merck (Германия), Силохром С-120 и Силохром С-80 фирмы Люминофор (Россия). Характеристики исходных сорбентов приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Текстульные характеристики матриц сорбента

Матрица	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м ² /г	Диаметр пор, нм
Silica gel 60 фирмы Merck (Sg 60)	63-200	~270	5
Силохром С-120 (Sc-120)	100-200	~120	45
Силохром С-80 (Sc-80)	100-200	~80	50

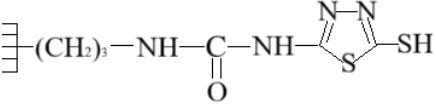
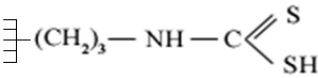
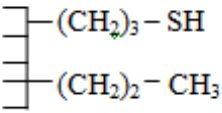
Для выделения фракций кремнезёма нужного размера использовали набор стандартных сит. Просеивание SiO₂ фирмы Merck, осуществляли через

лабораторное сито Retsch с отверстиями размером от 0,044 до 1 мм, далее кремнезём взвешивали и синтезировали.

В качестве сорбентов использовали кремнезёмы, химически модифицированные меркаптопропильными, одновременно меркаптопропильными и пропильными, N – аллил-N'-пропилтиомочевинными, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными и дитиокарбаматными группами с различной поверхностной концентрацией привитых функциональных групп ($C_{ф.гр.}$). Характеристики сорбентов приведены в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами

Наименование функциональной группы	Структура функциональной группы	Матрица сорбента и ее характеристики	$C_{ф.гр.}$, ммоль/г
Меркаптопропильная (МПС)	$\begin{array}{c} \text{SiO}_2 \\ \\ \\ \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_3 - \text{SH}$	Silica gel 60	1,00
			0,81
			0,76
			0,65
			0,50
			0,45
			0,22
			0,18
		Силохром С-120	0,08
			0,11
			0,22
			0,32
			0,50
			0,12
Силохром С-80	0,28		
	0,12		
N – аллил-N'-пропилтиомочевинной (АПТМС)	$\begin{array}{c} \text{SiO}_2 \\ \\ \\ \\ \end{array} - (\text{CH}_2)_3 - \text{NH} - \underset{\text{S}}{\underset{ }{\text{C}}} - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$	Silica gel 60	0,07
			0,12
			0,35
			0,57

			0,75
		Силохром С-80	0,12
			0,20
			0,50
N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинная (ТДТС)		Silica gel 60	0,13
			0,65
Дитиокарбаматная (ДТКС)		Silica gel 60	0,12
			1,00
Меркаптопропиловая и пропиловая (МППС)		Silica gel 60	0,16
			0,26
			0,66
			0,80

2.2 Аппаратура и техника эксперимента

Концентрацию металлов определяли в растворах атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США) с распылительной камерой конструкции Скотта, изготовленной из пластика Rayton, в сочетании с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow. Операционные параметры прибора (таблица 3) выбраны в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя (Perkin-Elmer, США) для данных распылителя и камеры.

Спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия) в кварцевых кюветах (1 см).

Таблица 3 – Операционные параметры атомно-эмиссионного определения элементов с индуктивно связанной плазмой

Мощность генератора	1300 Вт			
Плазмообразующий газ	15 л/мин			
Промежуточный газ	0,2 л/мин			
Распыляющий газ	0,8 л/мин			
Распылитель/Распылительная камера	Камера Скотта, изготовленная из пластика райтон, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow			
Скорость перистальтического насоса	1,50 мл/мин			
Длина волны аналитической линии определяемых элементов, нм и предел их обнаружения, мкг/л	Pd	Au	Ag	Cu
	340,458	242,695	328,068	324,754
	0,53	0,30	0,10	0,50
	Pt	Ru	Os	
265,945	343,674	228,2		
	0,68	0,30	0,68	

Спектры диффузного отражения (СДО) сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар» (Химавтоматика, Республика Узбекистан, г. Чирчик). Спектры приведены в координатах $F(R)$ – длина волны, нм, где $F(R)$ - функция Гуревича-Кубелки-Мунка:

$$F(R) = (1-R)^2/2R \quad (3)$$

где R – коэффициент диффузного отражения.

Спектры люминесценции сорбентов были зарегистрированы с использованием экспериментальной установки, собранной на базе монохроматора МДР-4, позволяющей проводить измерения при 77 К. В качестве источника возбуждения применялась ртутно-кварцевая лампа СВД-120А со светофильтром

УФС-2. Конструкция кюветных отделений установок позволяет проводить измерения интенсивности люминесценции при 77 К.

Термогравиметрический анализ кремнезёмов проводился на анализаторе STA 449 C (Netzsch, Германия), интегрированном с ИК-Фурье спектрометром Nicolet 380 (Thermo Scientific, США) посредством интерфейса TGA/FT-IR. ИК-Фурье спектры используются для измерения оптической плотности газов, выделяемых образцом, нагретым в платиновом тигле в интервале температур от 30 до 760 °С со скоростью 10 К/мин, скоростью продувки воздухом 50 мл/мин.

Электронно-микроскопические исследования проводили на сканирующем электронном микроскопе S 5500 (Hitachi, Japan) во вторичных электронах и на сканирующем электронном микроскопе ТМ-4000 (Hitachi, Japan) в обратно отраженных электронах с системой микроанализатора Espirit 2.1 (Bruker, Германия). Для устранения заряжения непроводящей поверхности на образцы напыляли 2,0-2,5 нм платины в системе вакуумного напыления металлов Leica Emace 200.

Регистрация ИК-спектров образцов сорбентов проводилась на ИК-Фурье спектрометре модели Nicolet 6700 (Thermo scientific, США) в комплексе с приставкой Smart Orbit в диапазоне 400–4000 см⁻¹ и разрешением 4 см⁻¹.

Для получения деионизованной воды (18,1 МΩ см⁻¹) использовали систему очистки Barnstead E-pure D4642-33 (Barnstead International, США).

Сорбцию ионов металлов при различных температурах проводили в термостатированных пробирках, закрепленных в ячейках механического встряхивателя WU-4 и соединённых с термостатом UTU-2 (Horyzont, Польша) с помощью резинового шланга.

Концентрацию привитых меркаптопропильных групп определяли элементным анализом на CHNS-анализаторе vario MICRO cube фирмы Elementer (Германия).

Спектры ЭПР регистрировали на приборе ЭПР Фурье-спектрометр «Bruker ELEXSYS E580» в режиме CW при комнатной температуре и температуре жидкого азота. Моделировали спектры с помощью программ X Sophe.

С помощью иономера SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария) контролировали pH растворов.

2.3 Методика эксперимента

Методика синтеза химически модифицированных кремнезёмов

Для получения кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами с их различной концентрации проводили синтез согласно методике [129]. Для удаления железа, кремнезём предварительно выдерживали в 4 М HCl в течение 12 часов. Кремнезём массой навески 10 г, предварительно высушенный в вакууме при 270 °С, помещали в круглодонную колбу вместимостью 500 мл, оснащённую мешалкой и обратным холодильником. В колбу приливали по 250 мл абсолютированного толуола квалификации ч.д.а. (ЗАО «Экос-1», Россия), нагревали до 35-40 °С и последовательно вводили определённые концентрации γ -меркаптопропилтриметоксисилана. Смеси нагревали до кипения и кипятили при постоянном перемешивании в течение 8 ч. После охлаждения раствор декантировали, сорбент извлекали из колбы, помещали в аппарат Сокслета и отмывали толуолом в течение 12 ч. Толуол декантировали, сорбент помещали в чашки Петри и высушивали в вакууме для удаления избытка растворителя. Синтез ТДТС выполняли закреплением на поверхности кремнезёма марки silica gel 60 модификатора, полученного взаимодействием γ -(триэтоксисилан)пропилизотиоцианата с 5-амино-1,3,4-тиодиазол-2-тиолом в горячем толуоле. При постоянном перемешивании смесь кипятили в течение 12 часов.

Синтез сорбентов АПТМС с использованием матриц разных марок кремнезёма, таких как silica gel 60, силохром С-120 и силохром С-80 проводили согласно [130], модифицируя поверхность кремнезёма γ -

аминопропилтриэтоксисиланом и аллилтиоцианатом при температуре 110 °С в толуоле в течение 6 часов.

Синтез ДТКС осуществляли в две стадии. В начале кремнезём на основе Silica gel 60 синтезировали с аминопропильными группами, затем 10 г полученного сорбента помещали в реактор, снабженный мешалкой, и приливали абсолютный этанол. При перемешивании смеси вводили раствор сероуглерода с мольным соотношением $\text{NH}_2 : \text{CS}_2 = 1 : 2$. Далее во всех случаях удаляли избыток модификатора при отмывании сорбента толуолом.

Методика синтеза нековалентно модифицированных кремнезёмов

Перед модифицированием проводили предварительную активацию поверхности кремнезёма, выдерживая его в растворе NaOH с pH 9 в течение 2 часов. После щелочной обработки образец промывали деионизированной водой до достижения значения pH 6-7. Далее к навеске (10 г) кремнезёма при постоянном перемешивании по каплям добавляли 100 мл 0,1%-ного раствора ПГМГ, затем сорбент промывали деионизированной водой. Для оценки степени промывки сорбента проводили качественный анализ промывных вод на присутствие ПГМГ. Далее сорбент подвергался сушке при температуре 60 °С. К высушенному сорбенту (SiO_2 -ПГМГ) приливали 50 мл 0,01-0,4 %-ного раствора 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты, перемешивали в течение 10 мин. После перемешивания раствор аккуратно сливали, оставляя модифицированный сорбент. Затем дважды промывали дистиллированной водой, повторно отделяли от раствора и сушили полученный сорбент (SiO_2 -ПГМГ-МБИ) на воздухе в течение суток.

2.4 Изучение влияния толщины слоя сорбента

Для выбора оптимальной толщины слоя сорбента была протестирована разная масса навески сорбента, с помощью подложки, расположенной под определенной толщиной слоя сорбента. Спектры диффузного отражения были записаны при длине волны 530 нм и толщине кюветы 1, 2, 3 и 5 мм. Кювета

размером 1 мм соответствует массе навески сорбента 0,05 г, кювета 2-0,1 г, 3-0,2 г и 5-0,5 г, соответственно. Толщина слоя сорбента точно измерялась во время экспериментов с помощью спектрофотокориметра «пульсар» по величине функции Гуревича-Кубелки-Мунка. Оптимальная толщина слоя составила с массой сорбента 0,1 г и размером кюветы 2 мм. Это связано с тем, что толщина не слишком толстая и/или не слишком тонкая (менее 2,0 мм) и может использоваться, так как в зависимости от глубины кюветы наблюдается увеличение интенсивности функции ГКМ и расходуется большое количество сорбента при использовании кювет глубиной > 2 мм. Это в свою очередь влияет на метрологические характеристики сорбционно-спектроскопических методик, предел обнаружения и интенсивности спектров поглощения.

2.5 Исследование сорбции ионов металлов в статическом режиме

Сорбцию ионов металлов в статическом режиме исследовали при комнатной и повышенной температурах. При исследовании сорбции при комнатной температуре в градуированную пробирку с притертой пробкой вводили раствор иона металла соответствующей концентрацией. Добавляли HCl или NaOH для создания необходимой кислотности и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента и перемешивали встряхиванием в течение оптимального времени контакта фаз. Сорбент отделяли от раствора декантацией, промывали дистиллированной водой.

При изучении сорбции в статическом режиме при повышенной температуре растворы Ru и/или Os объемом 10 мл вводили в термостатированные пробирки. Вносили 0,1 г сорбента, сосуд плотно закрывали пробкой и перемешивали на механическом встряхивателе. После сорбции раствор аккуратно сливали, оставляя сорбент и промывали 10 мл дистиллированной воды. Далее сорбент помещали во фторопластовую кювету для измерения коэффициента диффузного отражения (R).

Для построения изотерм сорбции при комнатной температуре в пробирки ёмкостью 25 мл вводили раствор исследуемого иона металла концентрации от 0,1

мкг/мл до 1 мг/мл в 1 М хлороводородной кислоте, создавали оптимальное значение pH добавлением раствора NaOH, доводили до 10 мл дистиллированной водой. Вносили 0,1 г кремнезёма, пробирки закрывали пробками и перемешивали в течение оптимального времени контакта фаз. После сорбции растворы декантировали и определяли в них остаточное содержание металла с помощью метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

После сорбции в статическом режиме образцы кремнезёма с сорбируемым ионом Pd(II), Ag(I), Cu(II), Au(III), Pt(IV) промывали 10,0 мл дистиллированной воды. Затем к сорбенту приливали 10,0 мл $5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ М 50%-ные растворы этилового спирта в воде, перемешивали в течение 10 минут. Для удаления адсорбированного дитизона образцы промывали 10,0 мл 50%-ным раствором этилового спирта в воде. После обработки раствор сливали, сорбент промывали 10 мл 50%-ного водно-спиртовыми растворами для удаления избытка дитизона и 10 мл дистиллированной воды, затем отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения (R).

Исследование условий образования смешаннолигандных комплексов ионов металлов в водных растворах

Рабочие растворы комплексов палладия(II) и/или меди(II) с 3- меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в разном мольном соотношении готовили в мерных колбах на 25 мл. В каждую колбу отбирали 0,5 мл раствора палладия(II) концентрации $1 \cdot 10^{-3}$ М, затем добавляли рассчитанное количество раствора 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислоты для получения заданного соотношения компонентов и доводили до метки 1М раствором HCl. Для исследования комплексов палладия(II) при pH = 6 добавляли в раствор гидроксида натрия до оптимального значения pH. Регистрировали спектры поглощения, спектры поглощения приведены в координатах оптическая плотность $A -$ длина волны λ , нм.

Исследование возможности химического дифференцирования комплексов Pd(II), Au(III), Ag(I), Cu(II) с ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля меркаптопропильными группами и дитизоном. При химическом дифференцировании после сорбции, к сорбенту добавляли 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М дитизона в 50% - ном водно-спиртовом растворе и перемешивали 10 мин. Раствор сливали, сорбент промывали 10 мл 50%-ного этанола для удаления адсорбированного дитизона. Окрашенные сорбенты поочередно обрабатывали 10 мл $1 \cdot 10^{-2}$ – 1 М растворов ЭДТА, NaBr, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Thio с целью разрушения поверхностных комплексов металлов, затем промывали 50%-ным водно-спиртовым раствором и водой. Уменьшение интенсивности окраски сорбента определяли по изменению коэффициента диффузного отражения. Для этого влажный сорбент помещали во фторопластовую кювету, избыток раствора удаляли фильтровальной бумагой и регистрировали коэффициент диффузного отражения.

Исследование условий образования люминесцирующих комплексов Pt(II), Ag(I), Au(I) и Cu(I) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой. При изучении условий образования люминесцирующих комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) с МБИ в растворах в колбу ёмкостью 25 мл вводили 25 мкг соответствующего иона металла, от 0,1–1 мл 0,001 М раствора МБИ, добавляли HCl или NaOH для создания необходимой кислотности, доводили до метки дистиллированной водой и выдерживали от 5 до 30 мин. Аликвотную часть раствора (0,5 мл) помещали в стальную кювету, охлаждали до температуры жидкого азота и регистрировали интенсивность люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции. При изучении сорбции ионов металлов в статическом режиме при комнатной температуре в градуированную пробирку с притертой пробкой ёмкостью 20 мл вводили раствор соответствующего иона металла – Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) или Pt(IV), добавляли HCl или NaOH (до определенного pH), далее добавляли 0,1 г сорбента SiO_2 –ПГМГ–МБИ, проводили встряхивание в течение 1–30 мин. После сорбции

раствор отделяли декантацией, сорбент переносили в стальную кювету, охлаждали до температуры жидкого азота и регистрировали интенсивность люминесценции, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции. Содержание металлов в растворах до и после сорбции определяли методом АЭС-ИСП.

ГЛАВА 3 ХАРАКТЕРИСТИКИ СИНТЕЗИРОВАННЫХ СОРБЕНТОВ

3.1 Структура поверхности исходных кремнезёмов по данным сканирующей электронной микроскопии

Для исследования поверхности кремнезёмов методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) выбраны мезопористый Силохром С-120 и узкопористый Silica gel 60. На СЭМ изображениях (рисунок 3-4) приведены фотографии поверхности кремнезёмов Силохром С-120 и Silica gel 60 полученные при высоком (50k и 100k) разрешении.

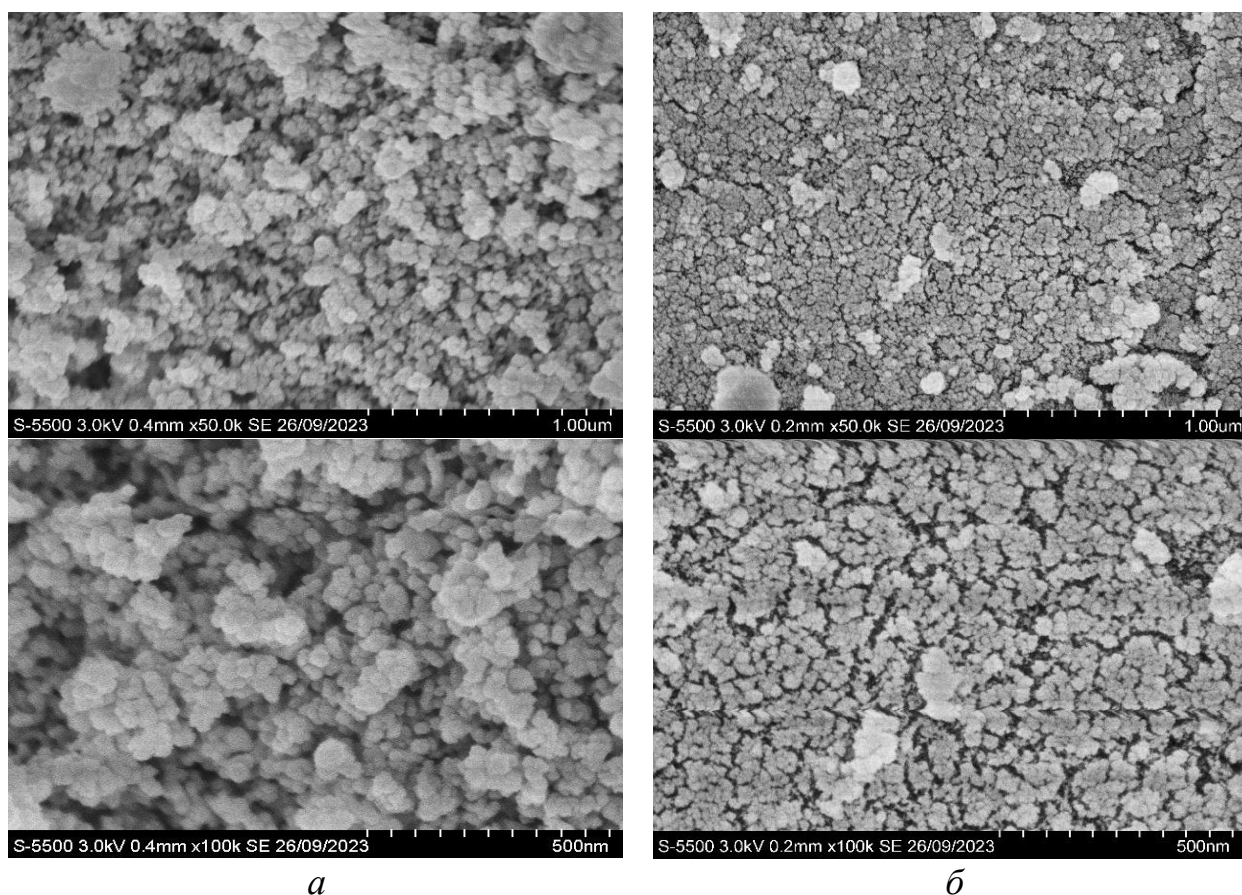


Рисунок 3 – СЭМ фотография поверхности кремнезёмов Силохром С-120 (а) и Silica gel 60 (б) при высоком разрешении

Силохром С-120 характеризуется развитой трехмерной поверхностью, состоящей из ассоциированных глобул практически правильной сферической

формы с наличием большого количества пор различного размера. Поверхность Silica gel 60 плотная и плоская, на которой наблюдается значительное количество узких пор трещиноватой структуры.

Поверхность Дависила представляет собой более плотную структуру с наличием большого количества очень узких пор, даже более узких, чем на поверхности Silica gel 60 (рисунок 4).

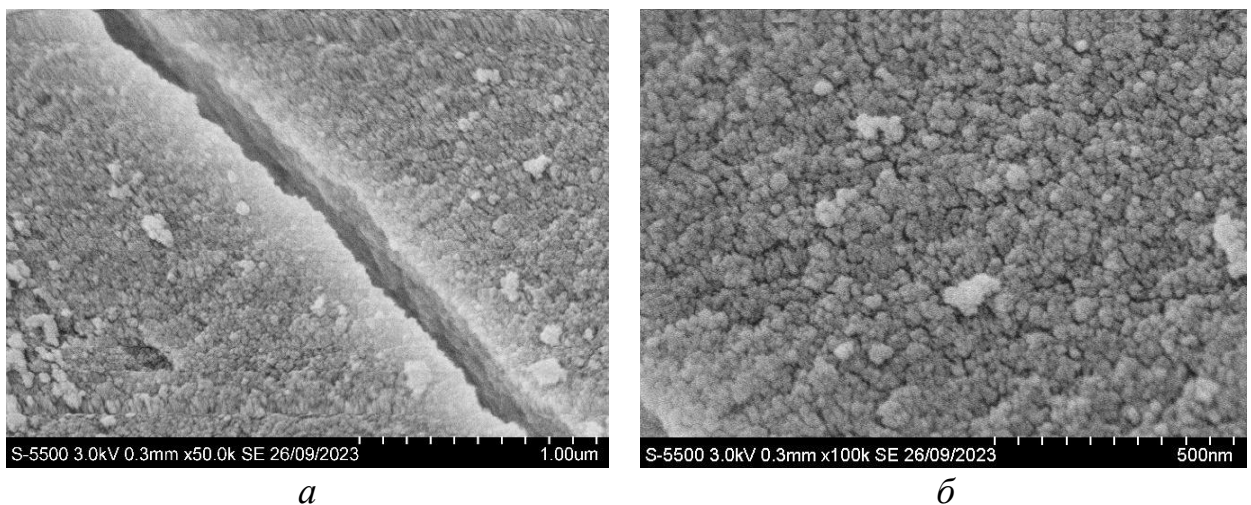


Рисунок 4 – СЭМ фотография поверхности кремнезёма Дависил при высоком 50k (а) и 100k (б) разрешении

При синтезе химически модифицированных кремнезёмов трудно добиться точной воспроизводимости их свойств и количества закрепляемых функциональных групп, поскольку в реакциях химической модификации присутствуют и неизвестные факторы. В случае химического модифицирования поверхности Силохрома С-120 не удастся закрепить больше 0,5 ммоль/г даже простых, например, меркаптопропильных групп, а на поверхности Silica gel 60 удастся закрепить до 1,5 ммоль/г меркаптопропильных групп. Одним из объяснений данного эффекта является различная степень гидроксирования поверхности кремнезёмов. По данным работы [131] концентрация силанольных групп на поверхности силикагелей находится в пределах 4,2-5,7 ОН-групп на nm^2 , а для Силохромов в пределах 2,00-2,21 ОН-групп на m^2 [132].

3.2 CHN-анализ

Количество привитых меркаптопропильных, тиодиазолтиольных, дитиокарбаматных и аллил-пропил-тиомочевинных групп, определенное методом элементного анализа, приведено в таблице 4.

Таблица 4 – Данные элементного анализа химически модифицированных кремнезёмов

Сорбент	Концентрация привитых групп, ммоль/г	
	По данным элементного анализа	По данным ТГА
МПС	0,81	0,88
МПС	0,22	0,15
МПС	0,11	0,09
ТДКС	0,13	0,11
ДТКС	0,12	0,12

3.3 ТГА-ДСК анализ кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами, с различной концентрацией привитых групп

Для определения количества функциональных групп, закрепленных на поверхности кремнезёмов Силохром С-120, Силохром С-80 и Silica gel 60, использовали методы термогравиметрии и сканирующей калориметрии.

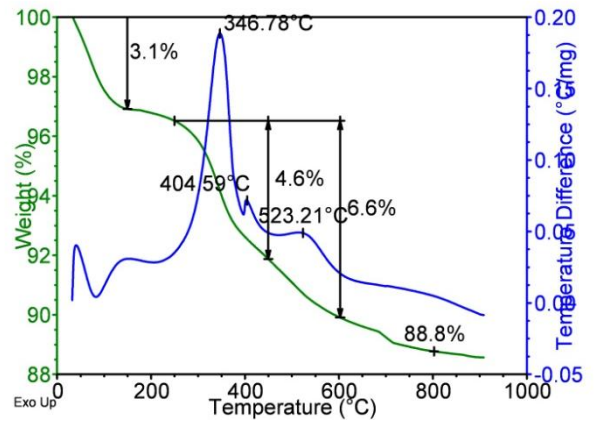
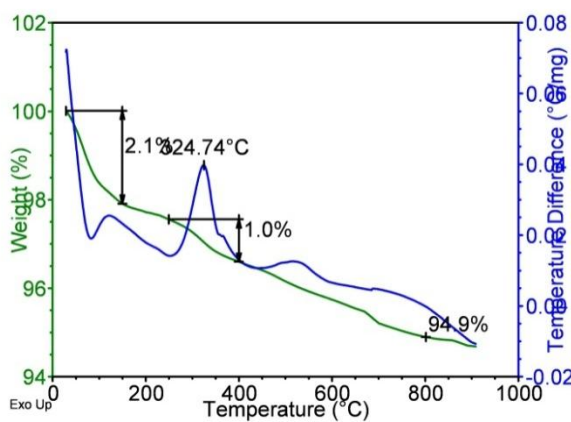
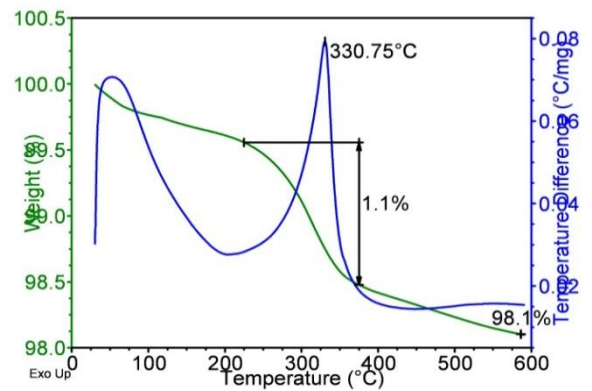
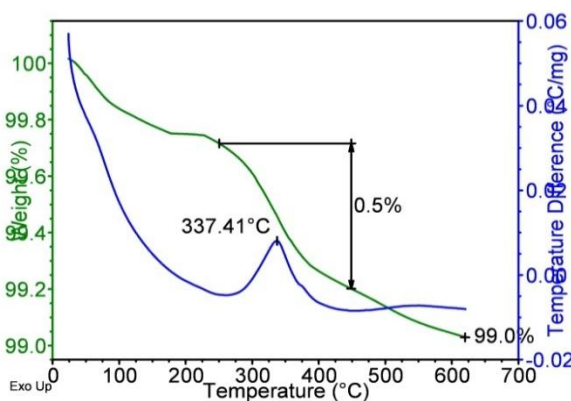
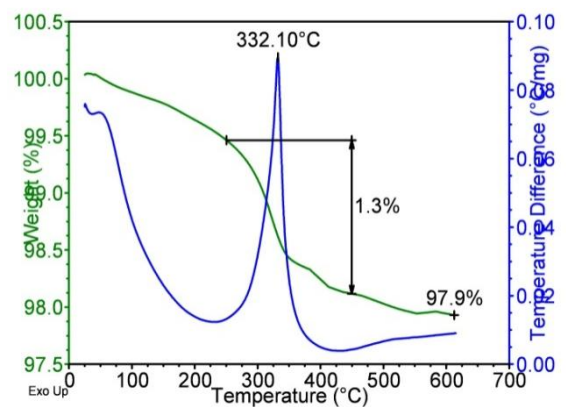
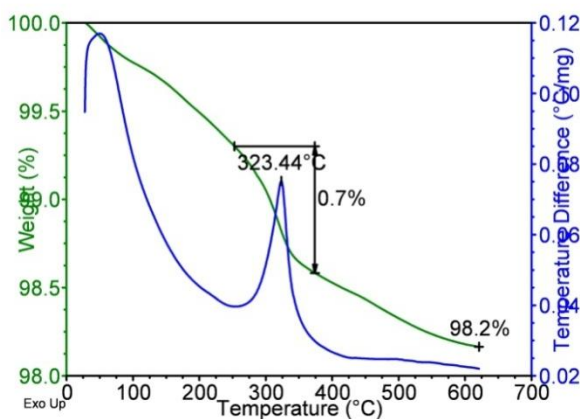
Silica gel 60**Силохром С-120****Силохром С-80**

Рисунок 5 – ТГА-ДСК кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами

Из рисунка 5 видно, что на термограммах сорбентов на различной основе Silica gel 60 выделяется один экзотермический пик в области 320-325 °С, связанный с процессом разложения привитых групп. Высота пика и потеря массы сорбента возрастают с увеличением концентрации привитого лиганда.

На обоих образцах марки силикагель наблюдается два этапа потери массы, при температуре 235 °С и 500 °С. На первом этапе потеря массы при нагревании от комнатной температуры до 110 °С связана с удалением адсорбционной воды. На втором этапе при 325 °С потеря массы связана с окислительным разложением привитых групп, а пик при 500 °С связан с окислением углерода, образующегося при разложении функциональных групп, что подтверждается наличием оксидов углерода в газовой фазе.

Количество функциональных групп, определенное по данным ТГА, приведено в таблице 4. Исходя из данных, приведенных в таблице 4, количество функциональных групп, определенное ТГА и элементным анализом сопоставимо.

3.4 Исследование привитых меркаптопропильных групп методом ИК-Фурье-спектрометрии

В ИК-спектрах (рисунок 6) кремнезёма, химически модифицированного меркаптопропильными группами, и исходного кремнезёма, наблюдается интенсивные полосы при 1100 см⁻¹, 1890 и 1970 см⁻¹ относящаяся к валентным колебаниям –Si–O–Si–.

Полоса в области 1600 см⁻¹ соответствует колебаниям ОН-групп адсорбированной воды, тогда как широкая полоса около 3400 см⁻¹ и плечо при 3680 см⁻¹ относятся к колебаниям адсорбированной воды и ОН-групп силанольных групп. Модифицирование поверхности кремнезёма приводит к появлению в ИК-спектрах сорбентов новых полос, свидетельствующих об изменении химического состава поверхности. Полосы при 680 и 2580 см⁻¹ свидетельствуют о фиксации меркаптопропильных групп на поверхности адсорбента и соответствуют валентным колебаниям связи С-S.

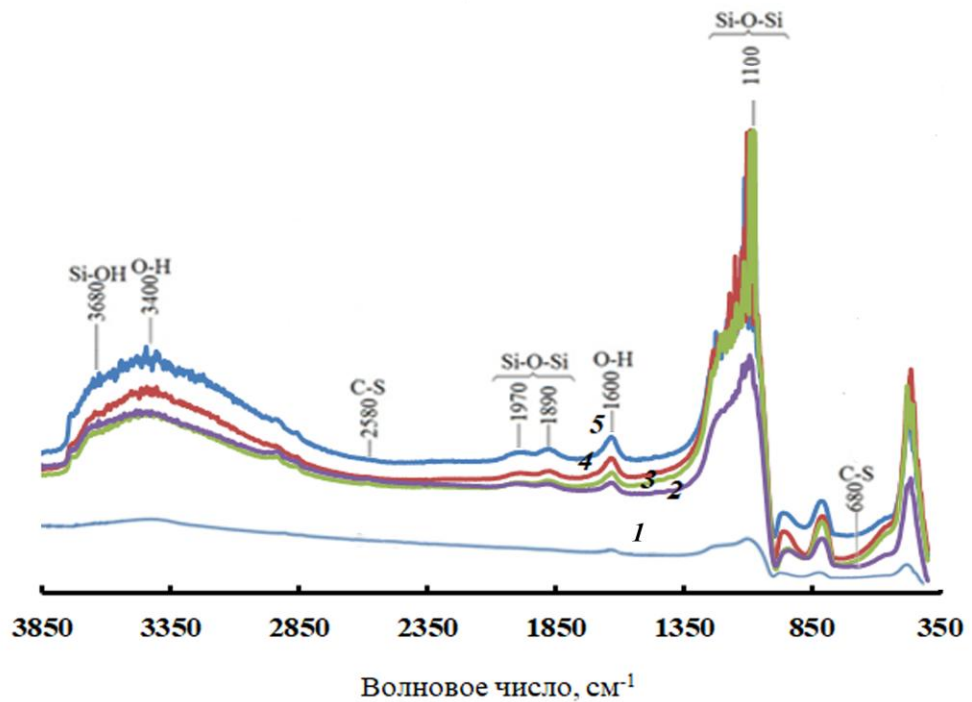


Рисунок 6 – ИК-Фурье спектры исходного (1) и химически модифицированного кремнезёма с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп: 0,22 ммоль/г (2); 0,32 ммоль/г (3); 0,55 ммоль/г (4); 1,00 ммоль/г (5).

3.5 Условия сорбционного концентрирования палладия(II), серебра(I), меди(II), платины(IV,II), золота(III), рутения(IV) и осмия(VIII) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами

Обобщенная информация по сорбционному концентрированию палладия(II), серебра(I), меди(II), платины(IV,II), золота(III), рутения(IV) и осмия(VIII) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами, и степени извлечения представлены в таблице 5.

Как видно из таблицы 5, практически все ионы благородных металлов извлекаются кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами, в широком диапазоне кислотности от 4 М HCl до pH 4-8. Ru(IV) из растворов с pH 2-6 извлекается не количественно. Количественное извлечение Ag(I) достигается в широком диапазоне концентраций азотной кислоты от 2 М HNO₃ до pH 8. Из хлоридных растворов максимальная степень извлечения Ag(I) и Cu(II) наблюдается в диапазоне pH 2- 7.

Таблица 5 – Оптимальные условия сорбционного концентрирования Ag(I), Cu(II) и металлов платиновой группы кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами

Металл	Сорбент	Диапазон кислотности	Степень извлечения, %	Время установления сорбционного равновесия, мин	Температура, °С	Ссылки
Pd(II)	МПС ТДТС АПТМС ДТКС	6 М HCl–pH 6	99,9	2	20	[133]
Au(III)	МПС	6 М HCl–pH 4	98–99	5	20	[134]
Ag(I)	МПС ТДТС ДТКС	2 М HNO ₃ –pH 8	97–99	2	20	[135] [136]
Ag(I)	МПС	pH 2–8 Cl ⁻	80–89	5	20	[136]
Cu(II)	МПС	pH 2–7 Cl ⁻	89–98	5	20	[137]
Pt(IV)	МПС	4 М HCl–pH 8	2–3 99,2	40 20	20 95	[136]
Pt(II)	МПС	4 М HCl–pH 8	2–5 98	40 20	20 95	[136]
Ru(IV)	МПС АПТМС	1–4 М HCl	99,9	10 20	95	[114] [115]
Os(VIII)	МПС АПТМС	4 М H ₂ SO ₄ –pH 4 4 М HCl–pH 2	99,9	5 15	20	[116] [138]

ГЛАВА 4 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ПРИВИТЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП И ХАРАКТЕРИСТИК КРЕМНЕЗЁМОВ НА КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ И СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ИХ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОМПЛЕКСОВ

Основными факторами, влияющими на концентрирование ионов металлов и спектроскопические характеристики их поверхностных комплексов, являются поверхностная концентрация привитых групп и строение поверхности кремнезёма. При увеличении концентрации привитых групп должна возрастать сорбционная ёмкость по выделяемому иону металла. Однако возрастание сорбционной ёмкости при увеличении концентрации привитых групп может отличаться от прямо пропорциональной зависимости, поскольку при увеличении поверхностной концентрации привитых групп возрастает плотность их прививки и реализуется возможность координации ионом металла нескольких функциональных групп, вплоть до образования координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов. Комплексы с различным количеством координированных лигандов обладают различными спектроскопическими характеристиками (формой спектров поглощения или люминесценции, положением их максимумов и интенсивностью полос).

На развитой поверхности кремнезёмов наблюдаются поры различного диаметра, в которых могут образовываться различные по строению комплексные соединения ионов металлов, например, при одинаковой поверхностной концентрации привитых групп на поверхности узкопористых кремнезёмов могут образовываться комплексные соединения с бóльшим числом координированных лигандов, чем на поверхности широкопористых кремнезёмов.

Влияние концентрации привитых групп и характеристик кремнезёмов исследовали при концентрировании палладия(II), серебра(I), меди(II), платины(IV), рутения(IV) и осмия(VIII) сорбентами на основе широкопористых

(Силохром С-120 и Силохром С-80) и узкопористого (Silica gel 60) кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами: меркаптопропильными, дитиокарбаматными, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами.

4.1 Влияние концентрации привитых меркаптопропильных групп на время установления сорбционного равновесия и сорбционную емкость при концентрировании палладия(II) и меди(II) сорбентами на основе Silica gel 60

Опубликованные в литературе оптимальные условия концентрирования палладия(II), серебра(I), меди(II), платины(IV,II), золота(III), рутения(IV) и осмия(VIII) кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами, приведены в таблице 5.

Однако в литературе отсутствуют данные по влиянию концентрации привитых групп на время установления сорбционного равновесия и степень извлечения ионов металлов из растворов с различной кислотностью.

Малые времена установления сорбционного равновесия и количественное извлечение ионов металлов в широком диапазоне кислотности не позволяют установить различия в степени их извлечения от времени контакта фаз сорбентами с различной поверхностной концентрацией привитых групп. При извлечении Pd(II) из 1 М HCl сорбентами на основе силикагеля с поверхностной концентрацией привитых меркаптопропильных групп 0,22 ммоль/г и 0,65 ммоль/г время установления сорбционного равновесия практически не зависит от концентрации привитых групп и не превышает 2 мин (рисунок 7) в условиях его количественного извлечения в диапазоне кислотности от 6 М HCl до pH 5 (рисунок 8). Аналогичные зависимости наблюдаются и при извлечении Ag(I) из нитратных растворов в диапазоне 2 М HNO₃–pH 8.

В случае сорбции меди(II), имеющей узкий диапазон pH ее количественного извлечения (таблица 5), увеличение поверхностной концентрации меркаптопропильных групп с 0,22 до 0,65 ммоль/г приводит к смещению pH

количественного извлечения в более кислую область с рН 6 до рН 3 (рисунок 9), при этих условиях время установления сорбционного равновесия практически не зависит от концентрации привитых групп и не превышает 10 мин.

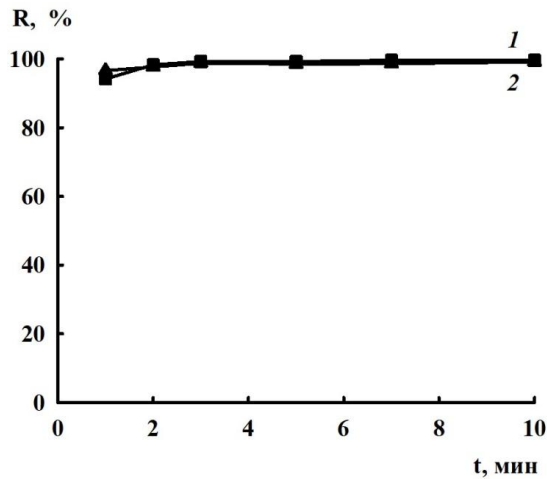


Рисунок 7 – Зависимость степени извлечения палладия(II) силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами:
 $C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,22 (1); 0,65 (2); $C_{\text{Pd(II)}}$ – 0,8 мкг/мл; $V = 10$ мл;
 время контакта фаз 10 мин; 0,1 сорбента; $T = 20^\circ\text{C}$

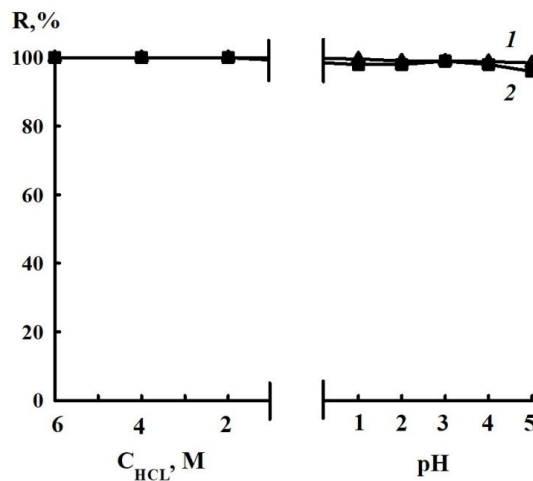


Рисунок 8 – Зависимость степени извлечения палладия(II) от концентрации HCl и рН силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами:

$C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,22 (1); 0,65 (2); $C_{\text{Pd(II)}}$ – 0,3 мкг/мл; $V = 10$ мл;
 время контакта фаз 10 мин; 0,1 сорбента; $T = 20^\circ\text{C}$

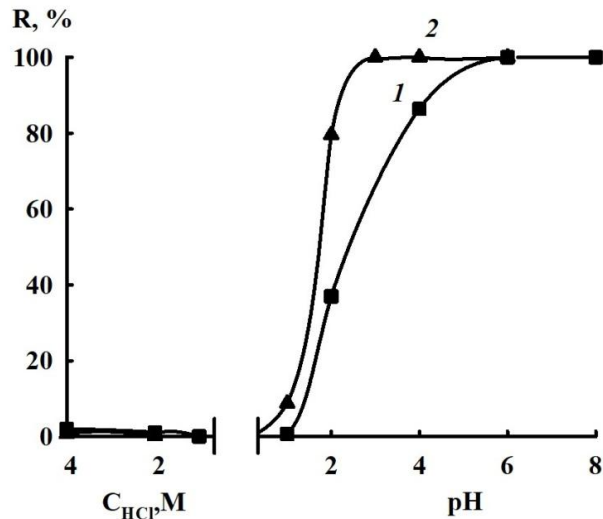


Рисунок 9 – Зависимость степени извлечения меди(I) от концентрации хлороводородной кислоты и pH силикагелем, химически модифицированным меркаптопропильными группами:

C_{MPC} , ммоль/г: 0,22 (1); 0,65 (2); $C_{Cu(I)}$ – 0,4 мкг/мл; $V = 10$ мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 сорбента; $T = 20$ °C

Для определения влияния поверхностной концентрации привитых групп на сорбционную ёмкость сорбентов по ионам металлов выбрали кремнезёмы, химически модифицированные меркаптопропильными группами (таблица 2) с различной их поверхностной концентрацией, а в качестве ионов металлов - палладий(II) и серебро(I). Данные ионы металлов имеют стабильные степени окисления и не участвуют в окислительно-восстановительных реакциях с серосодержащими функциональными группами сорбентов. Палладий(II) имеет координационное число 4 и образует с монодентатными серосодержащими лигандами плоско-квадратные комплексные соединения стехиометрии Pd(II) : L от 1 : 1 до 1 : 4. Серебро(I) имеет координационное число 2, и с серосодержащими лигандами образует комплексы линейного строения стехиометрии Ag(I) : L от 1 : 1 до 1 : 2. Однако линейное строение комплексов Ag(I) с координационным числом 2 должно ограничивать возможность образования координационно-насыщенных комплексов стехиометрии Ag(I) : L = 1 : 2

При увеличении поверхностной концентрации меркаптопропильных групп с 0,18 до 0,76 ммоль/г сорбционная ёмкость сорбентов MPC по Ag(I) увеличивается

с 0,18 до 0,73 ммоль/г (рисунок 10), что соответствует поверхностной концентрации привитых групп и свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов МПС (при максимальной степени заполнения поверхности сорбента серебром(I)) комплексного соединения стехиометрии $Ag(I) : L = 1 : 1$. В случае сорбции Pd(II) при увеличении поверхностной концентрации меркаптопропильных групп с 0,18 до 0,76 ммоль/г сорбционная ёмкость по палладию(II) увеличивается с 0,18 ммоль/г до 0,54 ммоль/г. Для сорбентов с низкой концентрацией привитых меркаптопропильных групп сорбционная ёмкость по Pd(II) практически сопоставима с количеством закрепленных групп. При повышении поверхностной концентрации привитых групп сорбционная ёмкость по Pd(II) становится меньше количества закрепленных групп. Наблюдаемый эффект может быть связан с образованием на поверхности сорбентов МПС с низкой поверхностной концентрацией привитых групп комплексов Pd(II) стехиометрии $Pd(II) : L = 1 : 1$. При высоких концентрациях привитых групп возрастает доля поверхностных комплексов Pd(II), содержащих во внутренней координационной сфере более одной привитой меркаптопропильной группы. Для описания процессов происходящих на поверхности химически модифицированных кремнезёмов рассматриваются три основных вида распределения групп на поверхности кремнезёма: статистическое, равномерное и островковое [4].

Большинство исследователей склоняются к островковому распределению привитых групп. Наблюдаемые эффекты в данном случае также подтверждают островковое распределение привитых меркаптопропильных групп по поверхности силикагеля.

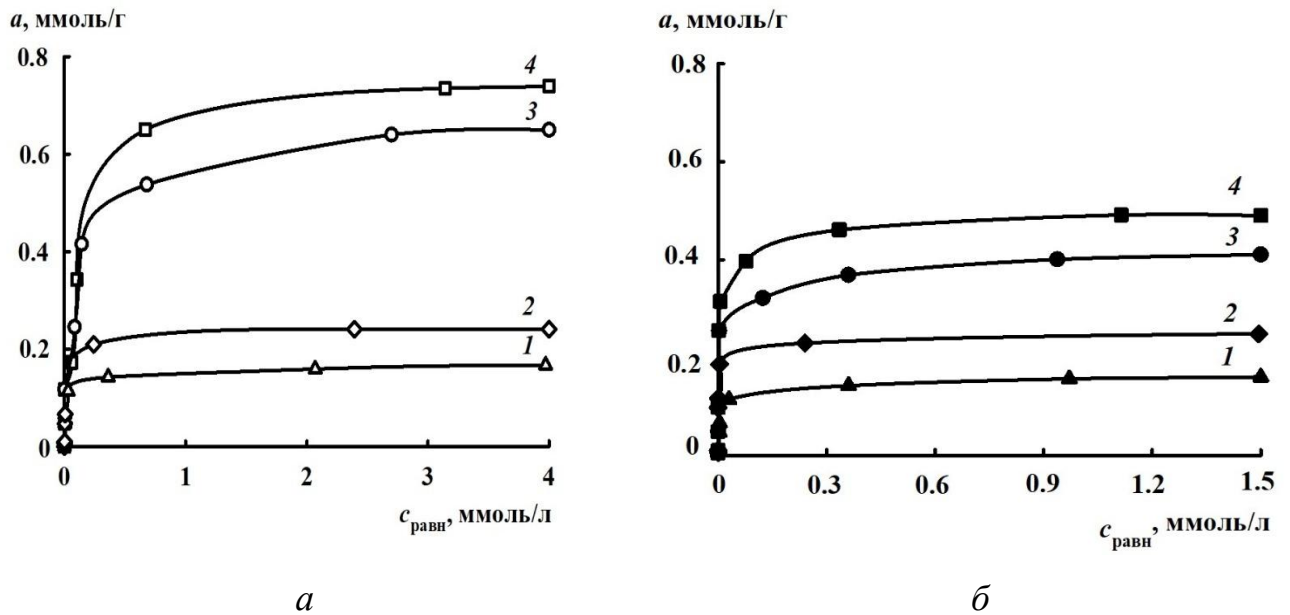


Рисунок 10 – Изотермы сорбции (а) серебра(I) и (б) палладия(II) Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп: $C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,18 (1), 0,24 (2), 0,65 (3), 0,76 (4); 0,5 М HNO_3 (а), 1 М HCl (б)

Для определения вида распределения функциональных групп на поверхности кремнезёма нами синтезированы сорбенты – кремнезёмы, химически модифицированные одновременно меркаптопропильными и пропильными группами с их различным мольным отношением (таблица 2). Пропильные группы в данном случае рассматривались как разделительные группы для меркаптопропильных групп, которые должны способствовать равномерному распределению последних на поверхности кремнезёма. Поскольку исследовано влияние концентрации привитых меркаптопропильных групп на сорбционную ёмкость сорбентов по серебру(I) и палладию(II), данные ионы металлов были выбраны для исследования закономерностей их сорбционного концентрирования кремнезёмами, химически модифицированными одновременно меркаптопропильными и пропильными группами. Причем содержание меркаптопропильных групп на сорбентах, одновременно модифицированных меркаптопропильными и пропильными группами (0,16, 0,24, 0,65, 0,80 ммоль/г) практически соответствовало содержанию меркаптопропильных групп на сорбентах, модифицированных только меркаптопропильными группами (от 0,18

до 0,76 ммоль/г). Изотермы сорбции Pd(II) и Ag(I) кремнезёмами с одновременно закрепленными меркаптопропильными и пропильными группами представлены на рисунке 11.

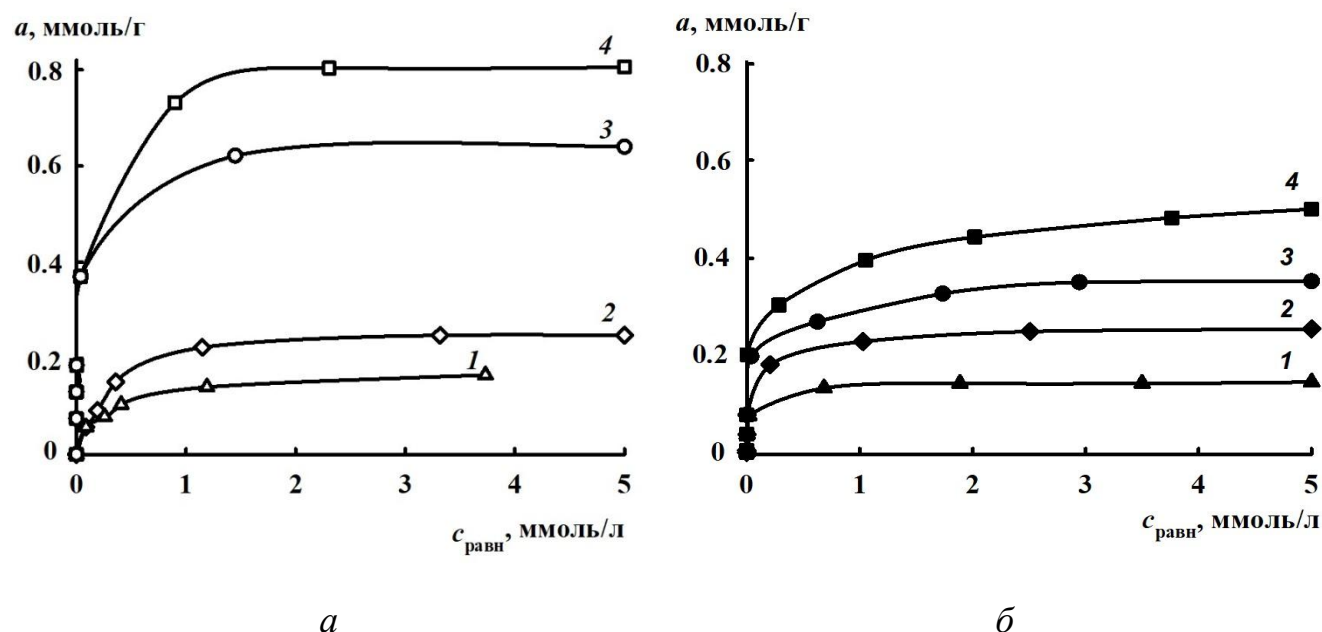


Рисунок 11 – Изотермы сорбции (а) серебра(I) и (б) палладия(II) Silica gel 60, химически модифицированным одновременно меркаптопропильными и пропильными группами:

C_{MPS} , ммоль/г: 0,16 (1); 0,26 (2); 0,66 (3); 0,80 (4); $V=10$ мл; 0,5 М HNO_3 (а), 1 М HCl (б); время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T=20$ °С

При увеличении концентрации привитых меркаптопропильных групп с 0,16 до 0,80 ммоль/г сорбционная ёмкость химически модифицированных Silica gel 60 по палладию(II) увеличивается с 0,14 ммоль/г до 0,50 ммоль/г. Форма изотерм сорбции Pd(II) и сорбционная ёмкость кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными и пропильными группами с их различным мольным отношением практически идентичны формам изотерм сорбции Pd(II) и сорбционной ёмкости кремнезёмов, химически модифицированных только меркаптопропильными группами, с различной их поверхностной концентрацией.

Наблюдаемые зависимости изотерм сорбции от концентрации привитых групп свидетельствуют об островковом расположении функциональных меркаптопропильных групп на поверхности кремнезёма. Поскольку при равномерном распределении групп на поверхности кремнезёма сорбционная ёмкость сорбентов по Pd(II) и Ag(I) соответствовала бы количеству привитых групп.

Сорбционная ёмкость химически модифицированных кремнезёмов зависит от текстурных характеристик кремнезёмной матрицы, использованной для синтеза сорбентов. Влияние матрицы сорбентов исследовали при концентрировании Pd(II) сорбентами на основе силохрома С-120 и силикагеля, химически модифицированных меркаптопропильными группами с концентрацией 0,50 ммоль/г и N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами с концентрацией 0,12 ммоль/г (рисунок 12). При переходе от мезопористого кремнезёма Силохром С-120 к узкопористому силикагелю сорбционная ёмкость по Pd(II) возрастает в среднем на 20%.

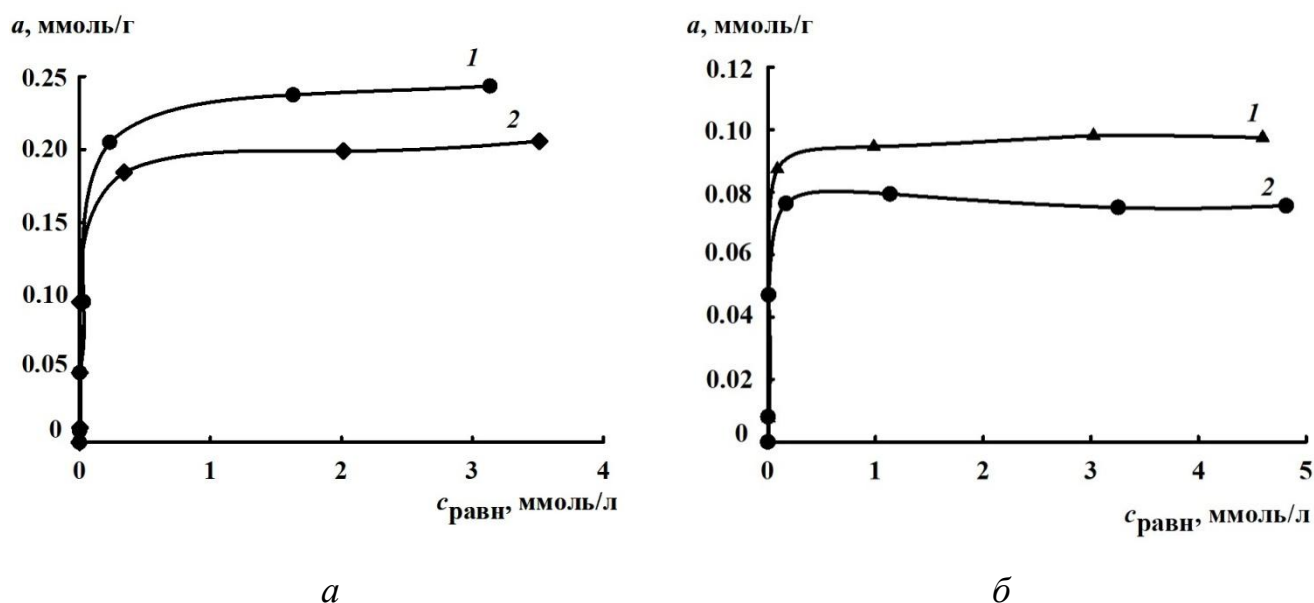


Рисунок 12 – Изотермы сорбции палладия(II) Silica gel 60 (1) и силохромом С-120 (2); (а) МПС $C_{\text{ф.гр.}} = 0,50$ ммоль/г; (б) АПТМС $C_{\text{ф.гр.}} = 0,12$ ммоль/г; $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С

Наблюдаемый эффект может быть связан с тем, что на поверхности узкопористого сорбента возможна координация большего числа меркаптогрупп в силу их расположения в узких порах сорбента, и наоборот для мезопористого кремнезёма возможна координация меньшего числа групп и количество сорбированного Pd(II), соответственно, возрастает.

4.2 Влияние концентрации химически закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп на спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов с привитыми группами

Закономерности образования окрашенных поверхностных комплексов ионов металлов с привитыми группами рассмотрены на примере Pd(II), Ru(IV) и Os(VIII), образующих с серосодержащими органическими реагентами интенсивно окрашенные комплексные соединения в водных растворах и на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими функциональными группами.

В процессе взаимодействия с серосодержащими группами сорбентов Ru(IV) и Os(VIII) восстанавливаются до Ru(III) и Os(III) соответственно, что позволяет исследовать их поверхностные комплексы методом ЭПР.

В процессе сорбции палладия(II) на поверхности МПС, АПТМС, ТДТС, ДТКС и МППС образуются координационные соединения Pd(II), имеющую жёлто-коричневую окраску. Спектры диффузного отражения комплексов палладия(II) с серосодержащими группами представляют собой ниспадающую кривую без выраженных максимумов и перегибов. При одинаковом содержании Pd(II) на поверхности ХМК интенсивность окраски зависит от природы функциональной группы (рисунок 13 *a*), так при одинаковом содержании Pd(II) на поверхности интенсивность окраски сорбента МПС выше, чем сорбентов АПТМС и ТДТС, но ниже, чем сорбентов ДТКС и МППС.

Интенсивность окраски сорбентов и величина функции Гуревича-Кубелки-Мунка пропорционально возрастают с увеличением количества сорбированного

Pd(II) на поверхности силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными, тиодиазолтиольными, дитиокарбаматными группами и группами производных тиомочевины (рисунок 13 б).

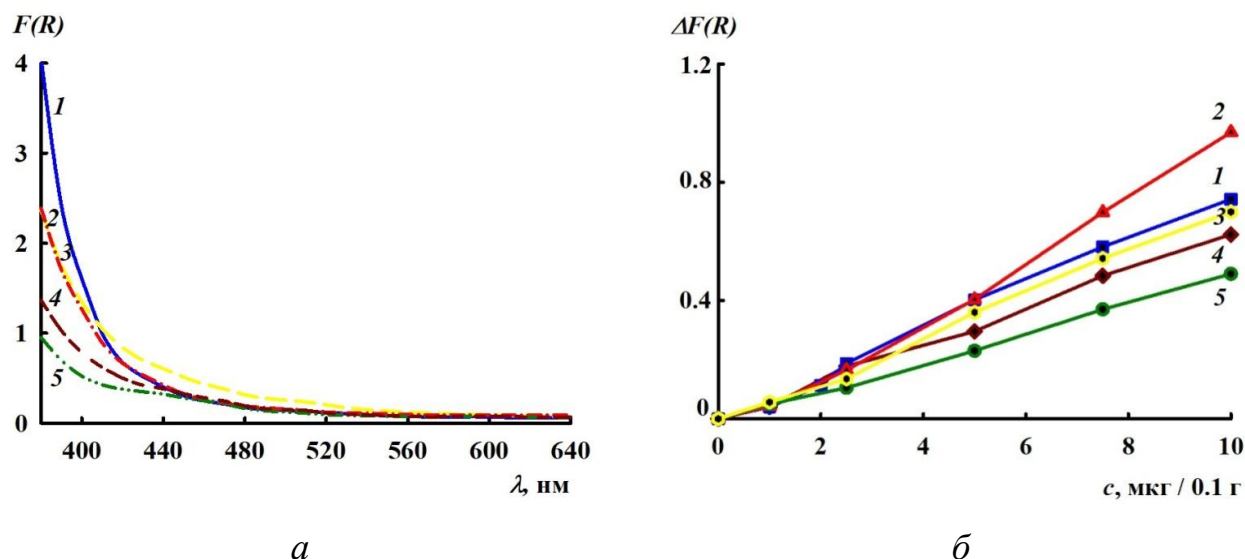


Рисунок 13 – Спектры диффузного отражения комплексов палладия(II) на поверхности сорбентов МППС (1), ДТКС (2), МПС (3), АПТМС (4), ТДТС (5) (а) и зависимость $\Delta F(R)$ от концентрации палладия(II) на поверхности сорбентов (б).

$C_{\text{ф.гр.}}$, ммоль/г: 0,26 (1), 0,12 (2); 0,24 (3), 0,15 (4), 0,13 (5); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; 0,1 г сорбента; время контакта фаз 10 мин; $T = 20$ °С; $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг/0,1 г (а), $\lambda = 410$ нм (б)

Интенсивность окраски сорбентов и функция Гуревича-Кубелки-Мунка возрастают при увеличении количества химически закрепленных меркаптопропильных групп и групп производной тиомочевины (рисунок 14 и 15).

При сорбции палладия(II) на поверхности сорбента на основе Силохрома, химически модифицированного меркаптопропильными группами, также наблюдается возрастание интенсивности окраски поверхностных комплексов палладия(II) с увеличением концентрации привитых групп (рисунок 16).

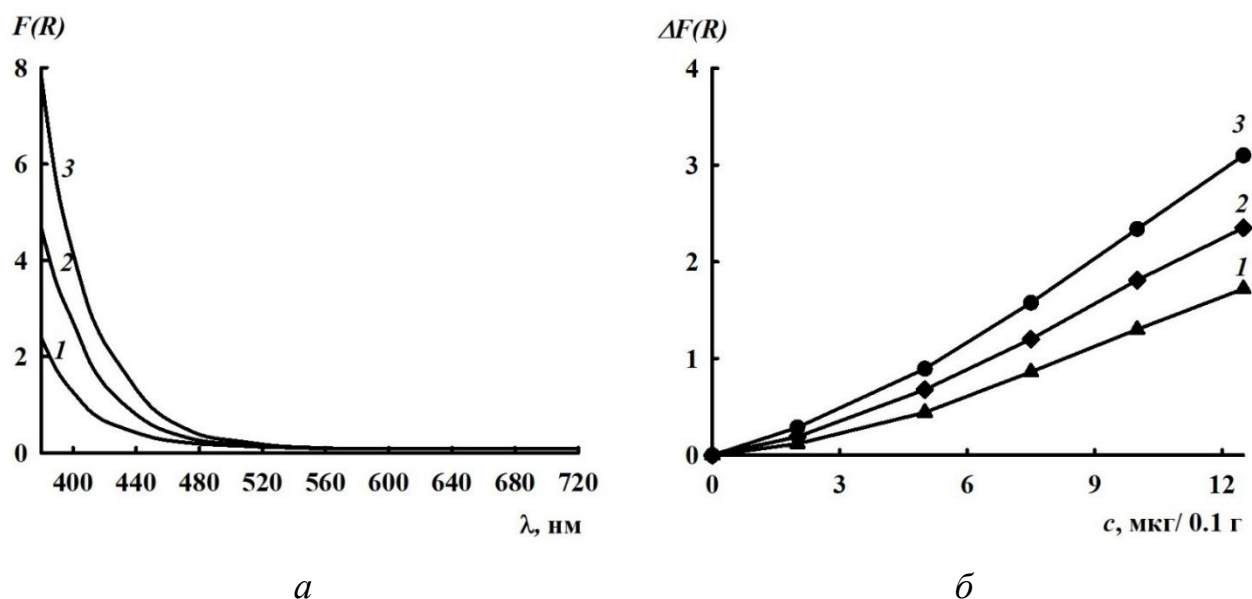


Рисунок 14 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп (б):

C_{MPC} , ммоль/г: 0,24 (1), 0,50 (2), 0,70 (3); $V = 10$ мл; $C_{HCl} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $C_{Pd(II)} = 10$ мкг/0,1 г (а); $\lambda = 410$ нм (б)

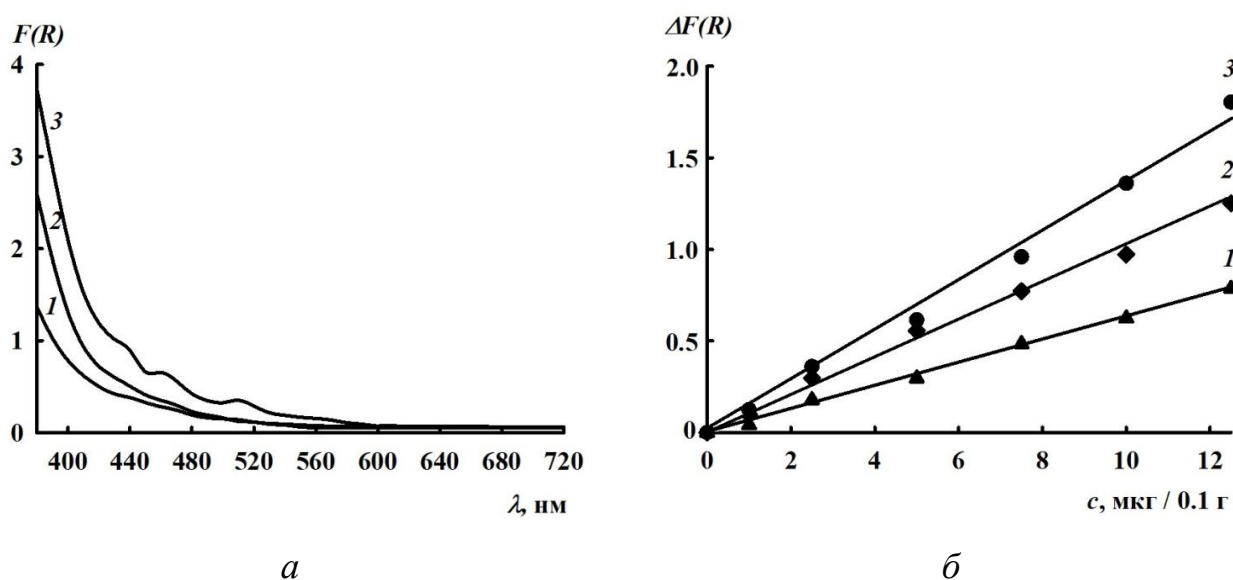


Рисунок 15 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп (б):

$C_{АПТМС}$, ммоль/г: 0,12 (1), 0,35 (2), 0,50 (3); $V = 10$ мл; $C_{HCl} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С; $C_{Pd(II)} = 10$ мкг/0,1 г (а); $\lambda = 410$ нм (б)

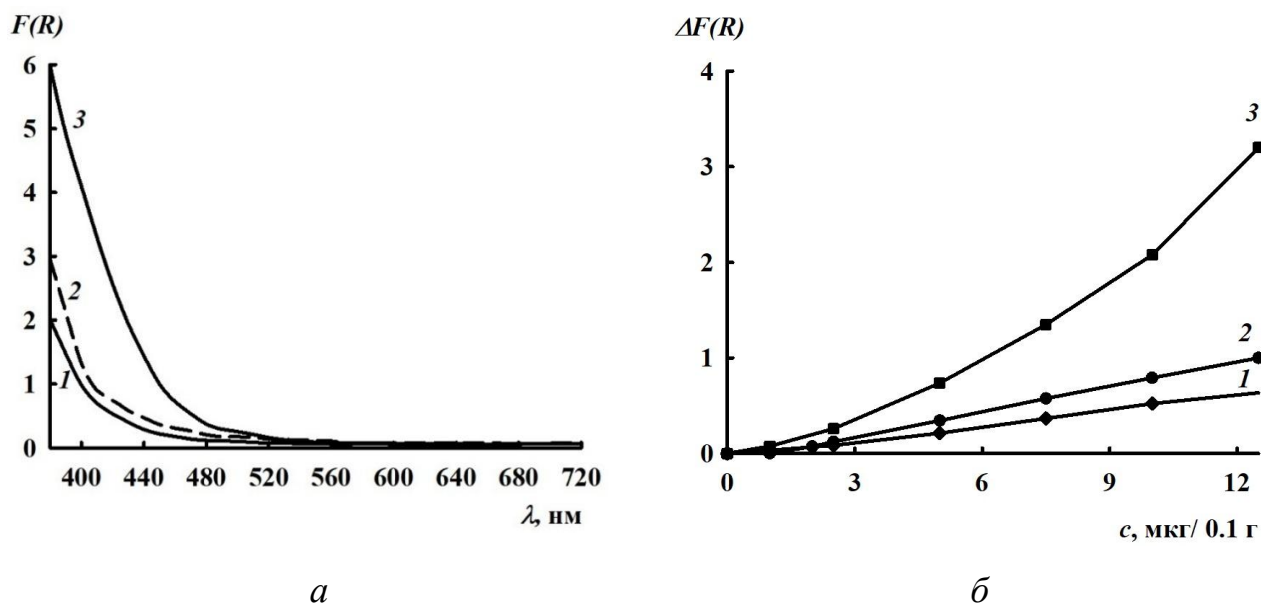


Рисунок 16 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) на поверхности силохрома С-120 с различной концентрации привитых меркаптопропильных групп (б):
 $C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,24 (1), 0,32 (2), 0,50 (3); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С; $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг/0,1 г (а); $\lambda = 410$ нм (б)

Рутений в растворах хлороводородной кислоты существует в виде смеси аквахлорокомплексов Ru(IV) и Ru(III) [139]. При сорбционном извлечении сорбентами МПС и АПТМС степень окисления не является определяющей, что позволяет избегать операции по переводению рутения в какую-либо одну степень окисления. Максимальная степень извлечения (99,9 %) Ru(IV)/Ru(III) АПТМС либо МПС достигается в среде 1-4 М HCl, при переходе в область с меньшей кислотностью ($C_{\text{HCl}} \geq 1$ М) степень извлечения уменьшается и достигает минимального значения при pH 1.

В процессе сорбции рутения(IV) из 2 М HCl на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами, образуются комплексы, окрашенные в синий цвет и имеющие в спектрах диффузного отражения два максимума при 600 нм и 640 нм (рисунок 17 а). На поверхности АПТМС с увеличением концентрации рутения(IV) ($C_{\text{Ru(IV)}} < 8$ мкг/мл) происходит последовательное изменение окраски с синей на зеленую, при

этом формы и положение максимумов в спектрах диффузного отражения сохраняются.

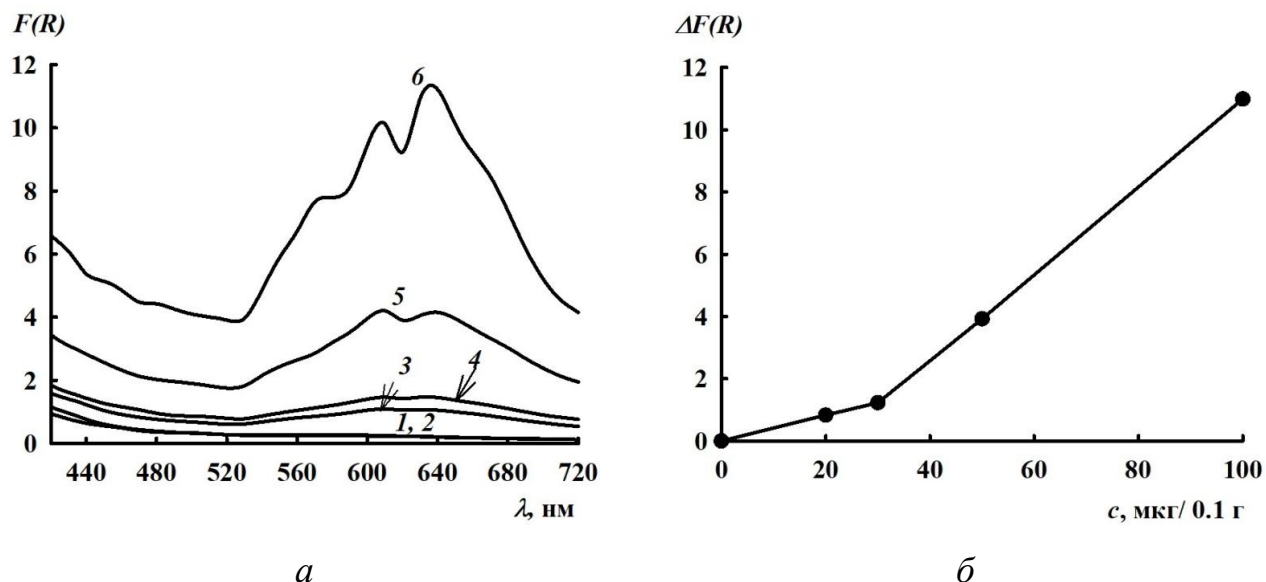


Рисунок 17 – Спектры диффузного отражения рутения(III) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации рутения(III) на поверхности Silica gel 60 с привитыми N – аллил-N'-пропилтиомочевинными группами (б): $C_{\text{АПТМС}} = 0,75$ ммоль/г; $C_{\text{Ru(III)}}$, мкг: 0 (1), 10 (2), 20 (3), 30 (4), 50 (5), 100 (6) (а); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 2$ М, время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 95$ °С; $\lambda = 640$ нм (б)

При одинаковой концентрации рутения(IV) на поверхности сорбентов независимо от типа кремнезёмной поверхности с увеличением поверхностной концентрации N – аллил-N'-пропилтиомочевинных групп от 0,07 ммоль/г до 0,35 ммоль/г и далее до 0,75 ммоль/г, увеличивается интенсивность окраски поверхностных комплексов Ru(III) с привитыми группами (рисунок 18).

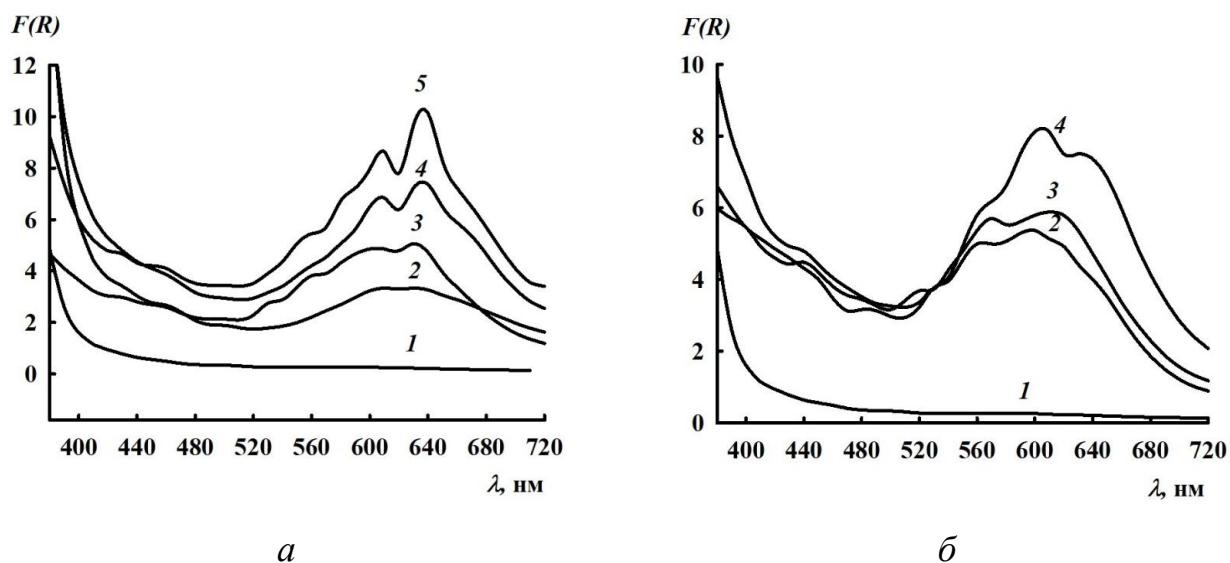


Рисунок 18 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов рутения(III) на поверхности силикагеля (а), силохрома С-80 (б) с различной концентрацией привитых N-аллил-N'-пропилтиомочевинных групп: $C_{\text{Ru(IV)}} = 10$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 2$ М; время контакта фаз 20 мин; 0,1 сорбента; $T = 95^\circ \text{C}$; (а) $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1), 0,07 (2), 0,12 (3), 0,35 (4), 0,75 (5); (б) $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1); 0,16 (2); 0,24 (3); 0,50 (4)

На рисунке 19 приведены спектры ЭПР образующихся поверхностных комплексов рутения(III) на сорбентах SH-C с различной поверхностной концентрацией привитых групп. Как видно из рисунка, количество характерных пиков одинаковое: первый сигнал относится к комплексу аксиальной симметрии с $g_{\perp} = 2,165$ и $g_{\parallel} \sim 1,968$; второй сигнал относится к комплексу с ромбической анизотропией с параметрами $g_1 = 2,18$, $g_2 = 2,122$, $g_3 = 2,00$, а интенсивность пиков в диапазоне 3000-3200 Гс возрастает с увеличением поверхностной концентрации привитых меркаптопропильных групп, что свидетельствует об идентичности процессов, протекающих на поверхности сорбентов.

В процессе взаимодействия Os(VIII) с группами производных тиомочевины, ковалентно закреплёнными на поверхности кремнезёма, происходит образование комплексных соединений, в которых осмий находится в одной из высших степеней окисления, вероятно +6, и его дальнейшее восстановление до Os(III) уже в составе поверхностного комплекса [118].

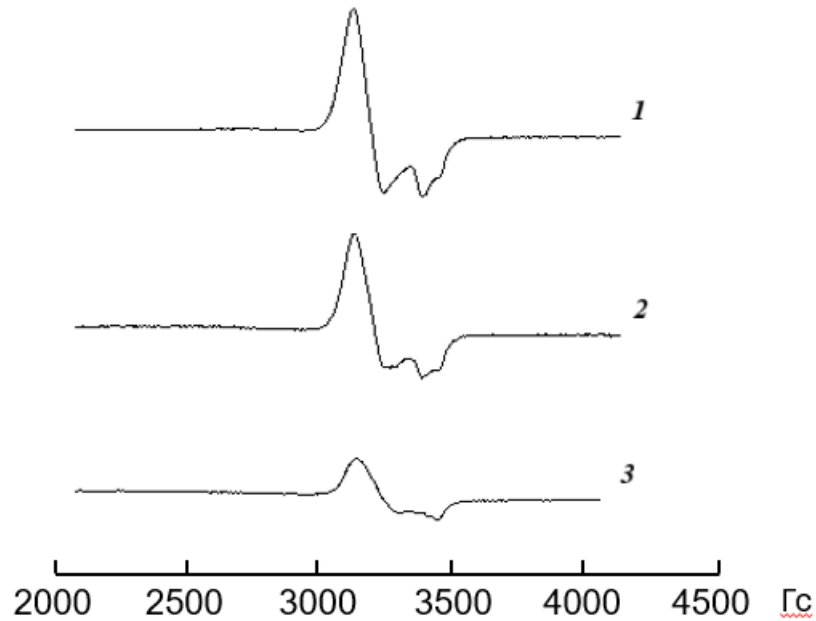


Рисунок 19 – Спектры ЭПР комплексов рутения(III) с меркаптопропильными группами ковалентно закрепленными на поверхности Silica gel 60:
 $C_{\text{МПС}}$, ммоль/г = 0,76 (1); 0,35 (2); 0,22 (3); $C_{\text{Ru}}=85$ мкг/0,1 г; $C_{\text{HCl}}=2$ М, $T = 90-95$ °С

Комплекс осмия(III) с функциональными группами сорбента окрашен в желто-коричневый цвет. В спектрах диффузного отражения поверхностных комплексов осмия(III) наблюдаются максимумы при 510 нм и 540 нм (рисунок 20 а). При увеличении концентрации осмия(VIII) больше 80 мкг/мл в спектрах СДО появляется максимум при 430 нм, что возможно связано с образованием комплексов осмия(III) с различным числом координированных молекул производных тиомочевины. С увеличением количества сорбированного осмия возрастает интенсивность окраски и значение функции Гуревича-Кубелки-Мунка (рисунок 20 б). При увеличении концентрации привитых функциональных групп на поверхности как силохрома С-120, так и Silica gel 60 происходит возрастание интенсивности окраски, а форма спектров диффузного отражения и положение максимумов при 410 и 540 нм остается без изменений (рисунок 21).

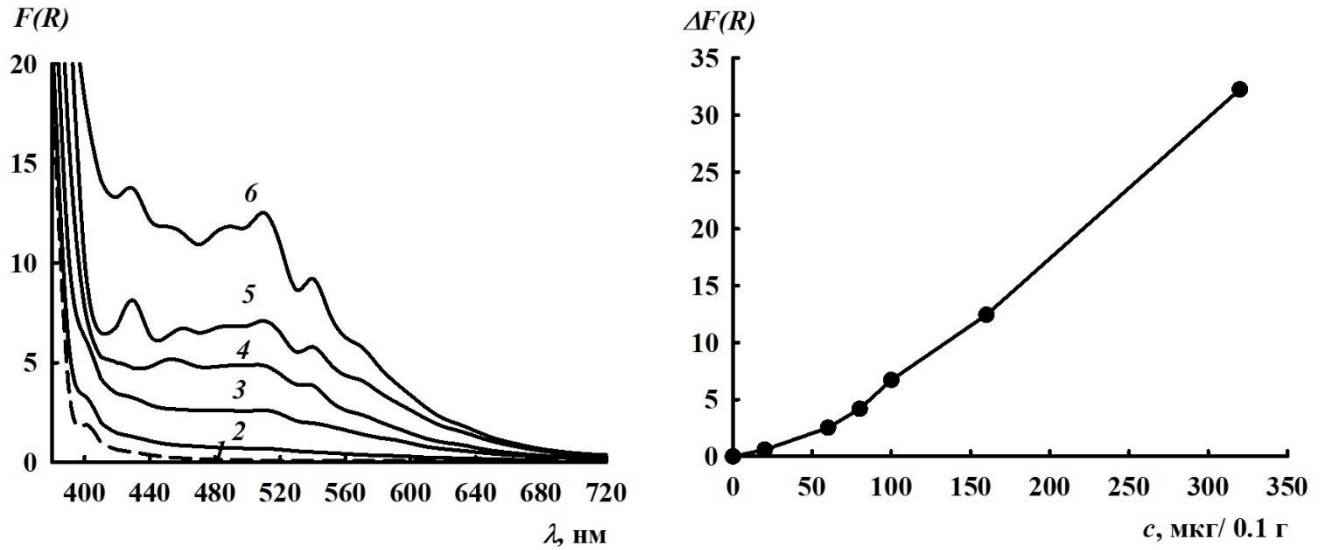


Рисунок 20 – Спектры диффузного отражения осмия(III) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации осмия(III) на поверхности Silica gel 60 с привитыми N – аллил-N'-пропилтиомочевинными группами (б): $C_{\text{АПТМС}} = 0,75$ ммоль/г; $C_{\text{Os(III)}}$, мкг: 0 (1), 20 (2), 60 (3), 100 (4), 160 (5), 320 (6) (а); $\lambda = 510$ нм (б); $V = 10$ мл; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М; время контакта фаз 15 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С

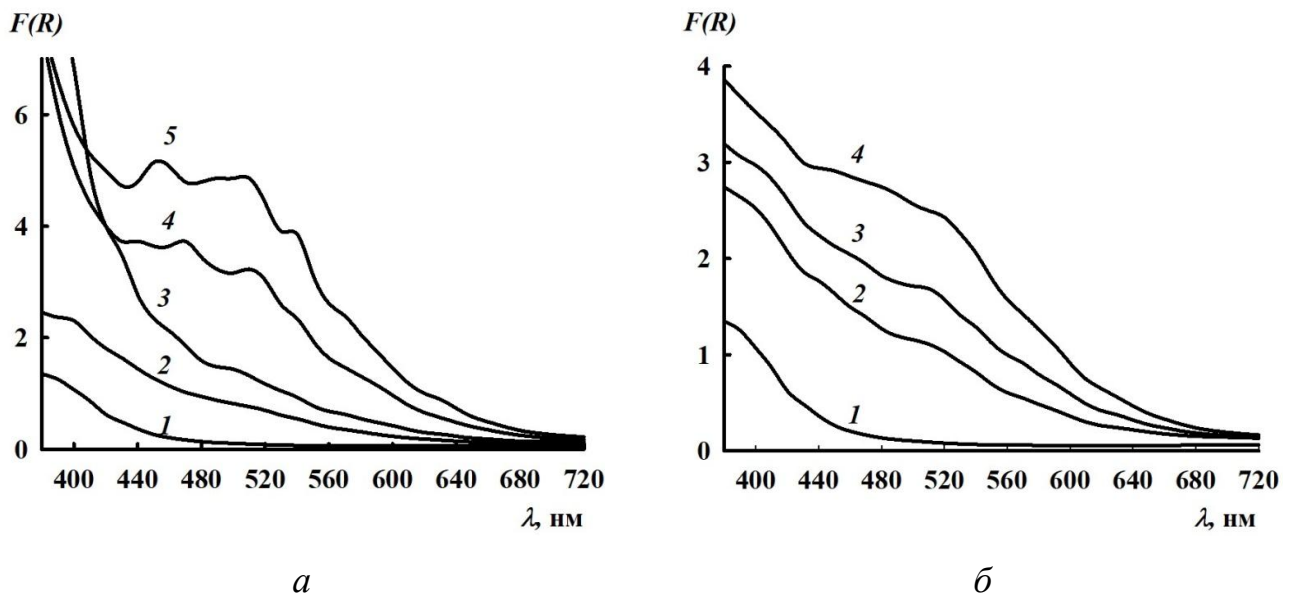


Рисунок 21 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов осмия(VIII) на поверхности Silica gel 60 (а), силохрома С-80 (б) при различной концентрации привитых N – аллил-N'-пропилтиомочевинных групп: $C_{\text{Os(VIII)}} = 80$ мкг; $V = 10$ мл; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1$ М; время контакта фаз 15 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С; (а) $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1), 0,12 (2), 0,35 (3), 0,50 (4); 0,75 (5); (б) $C_{\text{АПТМС}}$, ммоль/г: 0 (1), 0,16 (2), 0,24 (3), 0,50 (4)

На рисунках 22 - 24 приведены зависимости функции Гуревича-Кубелки-Мунка поверхностных комплексов палладия(II), рутения(III) и осмия(III) с привитыми серосодержащими группами, закрепленными на поверхности кремнезёмов различных марок с различными характеристиками: Silica gel 60, Силохром С-120 и Силохром С-80, с примерно одинаковой поверхностной концентрацией привитых групп.

Для сорбентов на основе кременезема Силохром С-80 интенсивность окраски поверхностных комплексов палладия(II), рутения(III) и осмия(III) меньше, чем на силикагеле и Силохроме С-120. При одинаковой поверхностной концентрации привитых функциональных групп и одинаковом количестве сорбированного иона металла интенсивность окраски сорбентов на основе узкопористых (5-8 нм) кремнезёмов значительно выше, чем у сорбентов на основе широкопористых кремнезёмов (45-50 нм).

При сохранении формы спектров диффузного отражения поверхностных комплексов Ru(III) на кремнезёмах различных марок с группами производных тиомочевины наблюдается некоторое отличие в соотношении интенсивностей различных максимумов. Так, в спектре диффузного отражения поверхностных комплексов Ru(III) на поверхности Силохрома С-80 максимум при 600 нм имеет бóльшую интенсивность, чем максимум при 640 нм, а в спектре диффузного отражения сорбента на основе Silica gel 60 наблюдается обратная зависимость: максимум при 640 нм имеет бóльшую интенсивность, чем максимум при 600 нм. Аналогичные зависимости наблюдаются для поверхностных комплексов осмия(III) с группами производных тиомочевины.

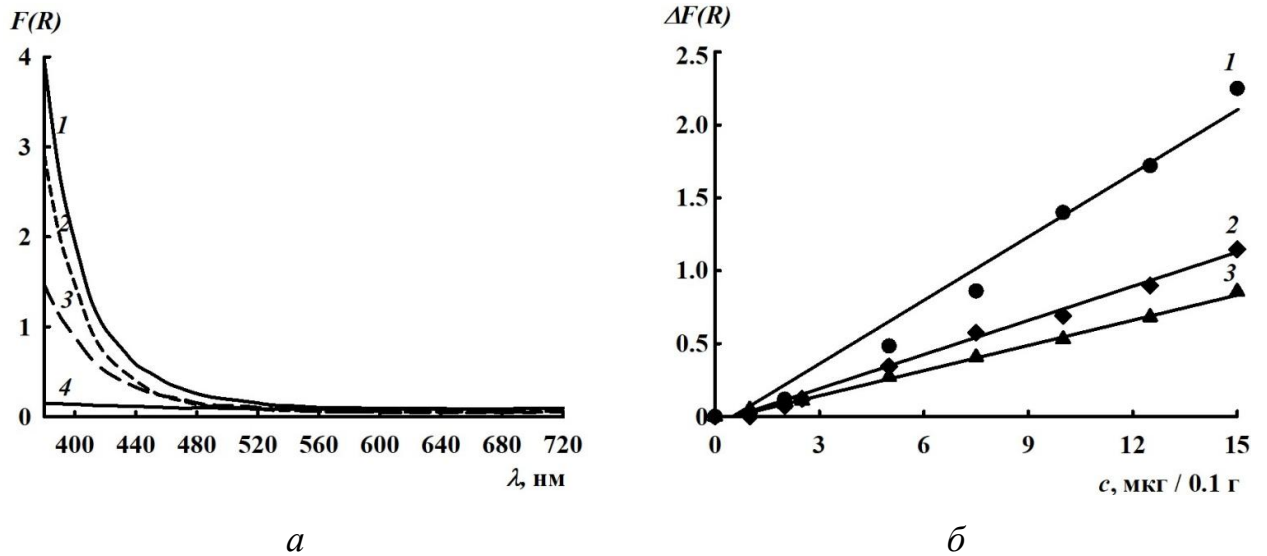


Рисунок 22 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации палладия(II) (б) на поверхности Silica gel 60 (1), Силохрома С-120 (2) и Силохром С-80 (3) химически модифицированных меркаптопропильными группами: (а) C_{MPC} : 0,24 ÷ 0,28 ммоль/г; $C_{\text{Pd(II)}}$, мкг: 10 (1, 2, 3), 0 (4); $C_{\text{HCl}}=1$ М время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С; (б) $\lambda = 410$ нм

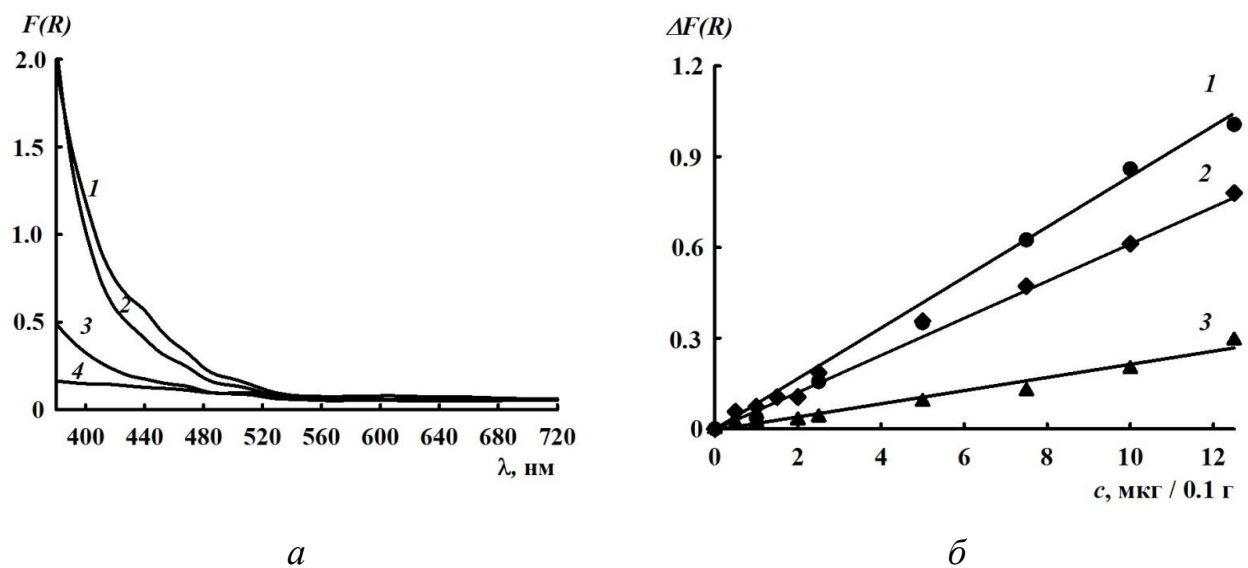


Рисунок 23 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации палладия(II) (б) на поверхности Silica gel 60 (1), силохрома С-120 (2) и силохрома С-80 (3) химически модифицированных N – аллил-N'-пропилтиомочевинными группами: (а) $C_{\text{АПТМС}}$: 0,12 ммоль/г $C_{\text{Pd(II)}}$, мкг: 10 (1, 2, 3), 0 (4); (1); $V=10$ мл; $C_{\text{HCl}}=2$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С; (б) $\lambda = 410$ нм

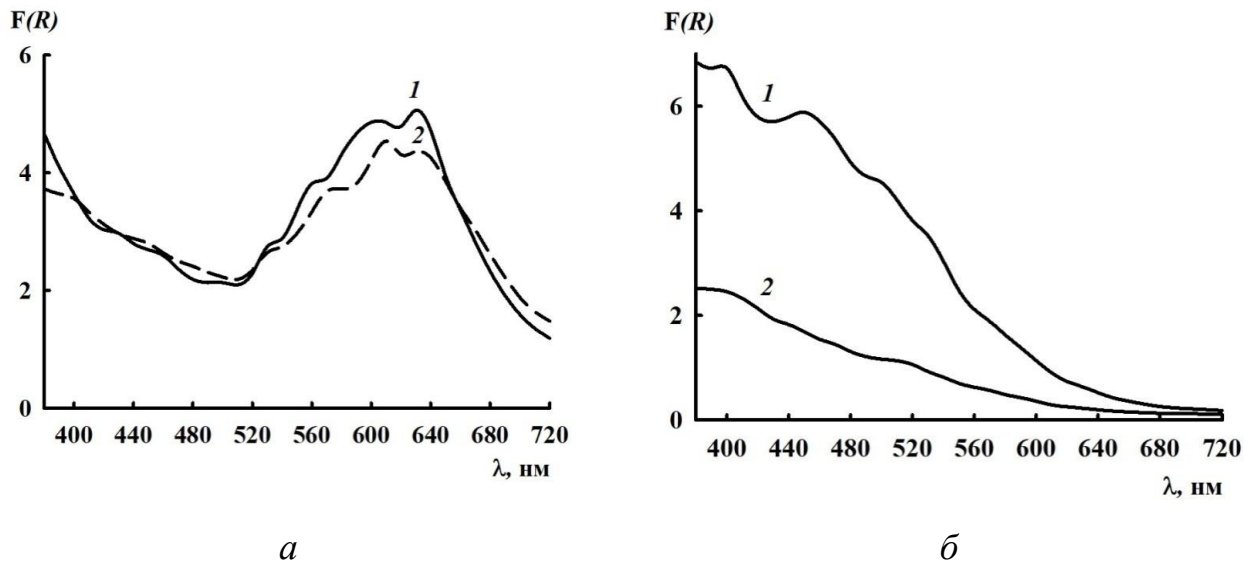


Рисунок 24 – Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов рутения(III) (а) и осмия (III) (б) на поверхности Silica gel (1), силохрома С-80 (2) с привитыми N–аллил-N'-пропилтиомочевинными группами:

$C_{\text{АПТМС}}: 0,12$ ммоль/г; $V = 10$ мл; время контакта фаз 15 мин;

(а) $C_{\text{Ru(III)}} = 100$ мкг; $C_{\text{HCl}} = 2$ М; $T = 95$ °С;

(б) $C_{\text{Os(III)}} = 80$ мкг; $C_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2$ М; $T = 20$ °С

Таким образом, текстурные характеристики сорбентов, в первую очередь диаметр пор, оказывает значительное влияние на состав и, соответственно, интенсивность образующихся на их поверхности окрашенных комплексных соединений. Одним из возможных объяснений наблюдаемого явления может быть то, что в узких порах Silica gel 60 функциональные группы будут находиться на более близком расстоянии, чем в крупных порах Силохрома С-80, вследствие чего реализуется возможность координации ионом металла большего количества лигандов, что приводит к увеличению интенсивности окраски поверхностных комплексов.

4.3 Закономерности образования комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водных растворах

Для сравнительного анализа процессов, происходящих на поверхности сорбента о возможном образовании комплексов ионов металлов с бóльшим

количеством лигандов, закрепленных на поверхности кремнезёма и имеющих более интенсивную окраску, показано на примере образования комплекса палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой (МСК) в водных растворах при рН 6 и в 1 М НСl при мольном соотношении Pd(II) : МСК = 1:1, 1:2, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9, 1:10. МСК является аналогом закрепленной на поверхности кремнезёма меркаптопропильной группы. Сульфогруппа в молекуле МСК не взаимодействует с Pd(II) и его хлоридными комплексами и обеспечивает её хорошую растворимость в воде, что позволяет определить Pd(II) без предварительного экстрагирования.

При взаимодействии Pd(II) с МСК в растворе при рН 6 и в 1 М НСl образуются комплексы желтого цвета (рисунок 27). С увеличением соотношения Pd(II) : МСК интенсивность окраски и оптическая плотность растворов возрастают (рисунок 25).

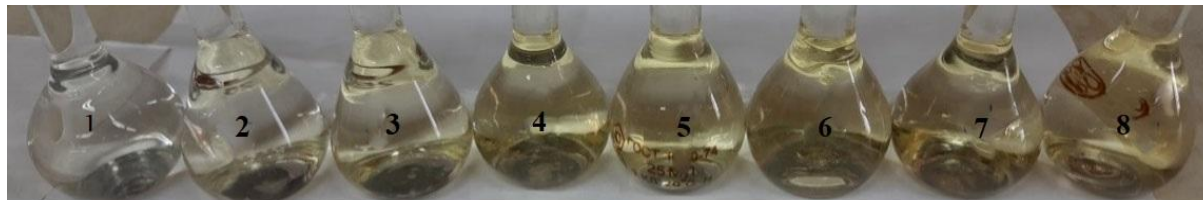
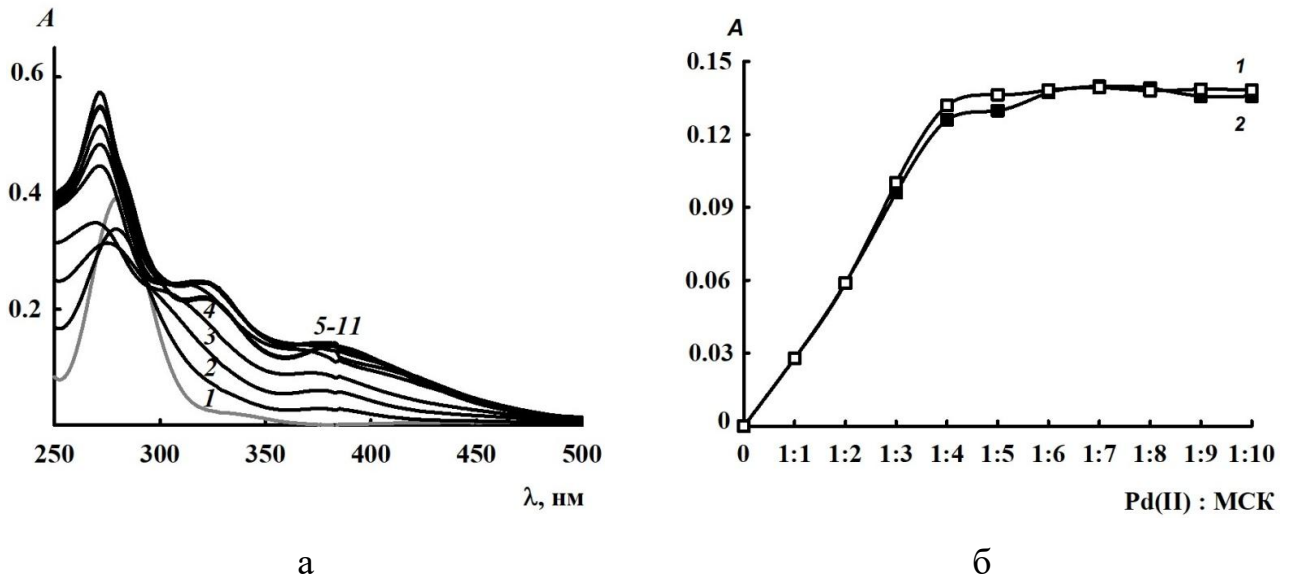


Рисунок 25 – Комплекс палладия(II) с 3- меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водных растворах

В спектре поглощения комплексов палладия(II) с МСК в растворе при рН 6 и в 1 М НСl (рисунок 26 а), наблюдаются максимумы при 275, 325 и 380 нм. Идентичность спектров поглощения растворов палладия(II) с МСК при рН 6 и в 1 М НСl свидетельствует об образовании в данных растворах при данных соотношениях Pd(II) : МСК комплексов одинакового состава.



$$C_{\text{Pd(II)}} = 0.040 \text{ мМ/л}; 1 \text{ М НСl}; \lambda = 380 \text{ нм}$$

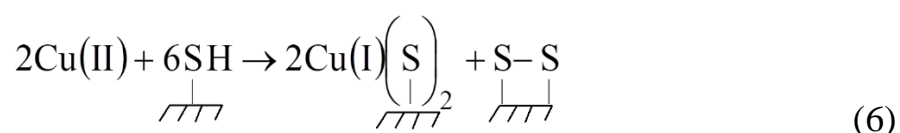
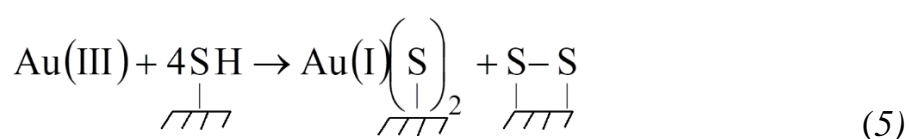
Рисунок 26 – Спектры светопоглощения (а) и зависимость оптической плотности растворов (б) при различных соотношениях Pd(II):МСК: 1:0 (1), 1:1 (2), 1:2 (3), 1:3 (4), 1:4 (5), 1:5 (6), 1:6 (7), 1:7 (8), 1:8 (9), 1:9 (10), 1:10 (11)

На кривых зависимости оптической плотности растворов от соотношении Pd(II) : МСК (рисунок 26 б) наблюдается точка перегиба при мольном соотношении Pd(II) : МСК равном 1 : 4, при котором достигается максимальная окраска образуемого комплекса, что свидетельствует об образовании в водных растворах при соотношении Pd(II) : МСК $\geq 1 : 4$ координационно-насыщенных (по лиганду) комплексов $[\text{PdL}_4]^{6-}$, где L – 3-меркапто-1-пропансульфоновая кислота. Идентичность оптических плотностей растворов при рН 6 и в 1 М НСl при различном соотношении Pd(II) : МСК свидетельствует об образовании комплексов идентичного состава.

4.4 Влияние концентрации меркаптопропильных и тиодиазолтиольных групп, химически закрепленных на поверхности кремнезёма, на интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I)

Комплексы Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма, не образует окрашенных

соединений, но образуют комплексы интенсивно люминесцирующие при 77 К жёлто-оранжевым или оранжево-красным цветом при их облучении ультрафиолетовым светом. Наличие люминесценции свидетельствует о восстановлении Au(III), Pt(IV), Cu(II) до низших степеней окисления и образования на поверхности серосодержащих сорбентов комплексов Au(I), Pt(II), Cu(I). В процессе восстановления золота(III) и меди(II) часть меркаптопропильных групп подвергается окислению до дипропилдисульфидных, в соответствии с реакциями:



Спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Au(I), Ag(I), Pt(II) и Cu(I) металлов с меркаптопропильными группами и тиодиазолтиольными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма подробно описаны в работах [140, 141].

В спектре возбуждения поверхностного комплекса золота(I) с меркаптопропильными группами наблюдается два максимума при 340 и 370 нм. Изменение длины волны возбуждающего света с 340 нм до 370 нм приводит к смещению максимума спектра люминесценции с 575 нм до 620 нм.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов серебра(I) с меркаптопропильными группами представляют собой широкие полосы, расположенные в области 270–370 нм и 470–670 нм. Максимум спектра люминесценции серебра(I) наблюдается при 580 нм.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов меди(I) с меркаптопропильными группами представляют широкие полосы с максимумами 350 и 580 нм.

Комплексное соединение Pt(II) с привитыми меркаптопропильными группами на поверхности ХМК отличается очень слабым свечением, затрудняющим исследование влияния различных факторов на его образование и его спектрально-люминесцентные свойства.

Зависимости интенсивности люминесценции комплексов золота(III), серебра(I), меди(II) и платины(IV) из растворов ТДТС и МПС практически идентичные, это связано с тем, что взаимодействие ионов металлов с привитыми тиодиазольными группами сорбента происходит за счет их комплексообразования с SH-группами.

Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов меди(I), серебра(I), золота(I) и платины(II) с функциональными группами сорбента ТДТС представляют собой широкие максимумы, расположенные при 250-450 нм и 450-700 нм соответственно.

На рисунке 27 приведены зависимости интенсивности люминесценции комплексов Au(I), Ag(I) и Cu(I) от концентрации ионов металлов на поверхности силикагеля с различной концентрацией привитых групп. Как видно из рисунка 27, в случае образования люминесцирующих комплексов ионов металлов наблюдается значительное увеличение интенсивности люминесценции их поверхностных комплексов при увеличении количества закрепленных на поверхности кремнезёма функциональных серосодержащих групп.

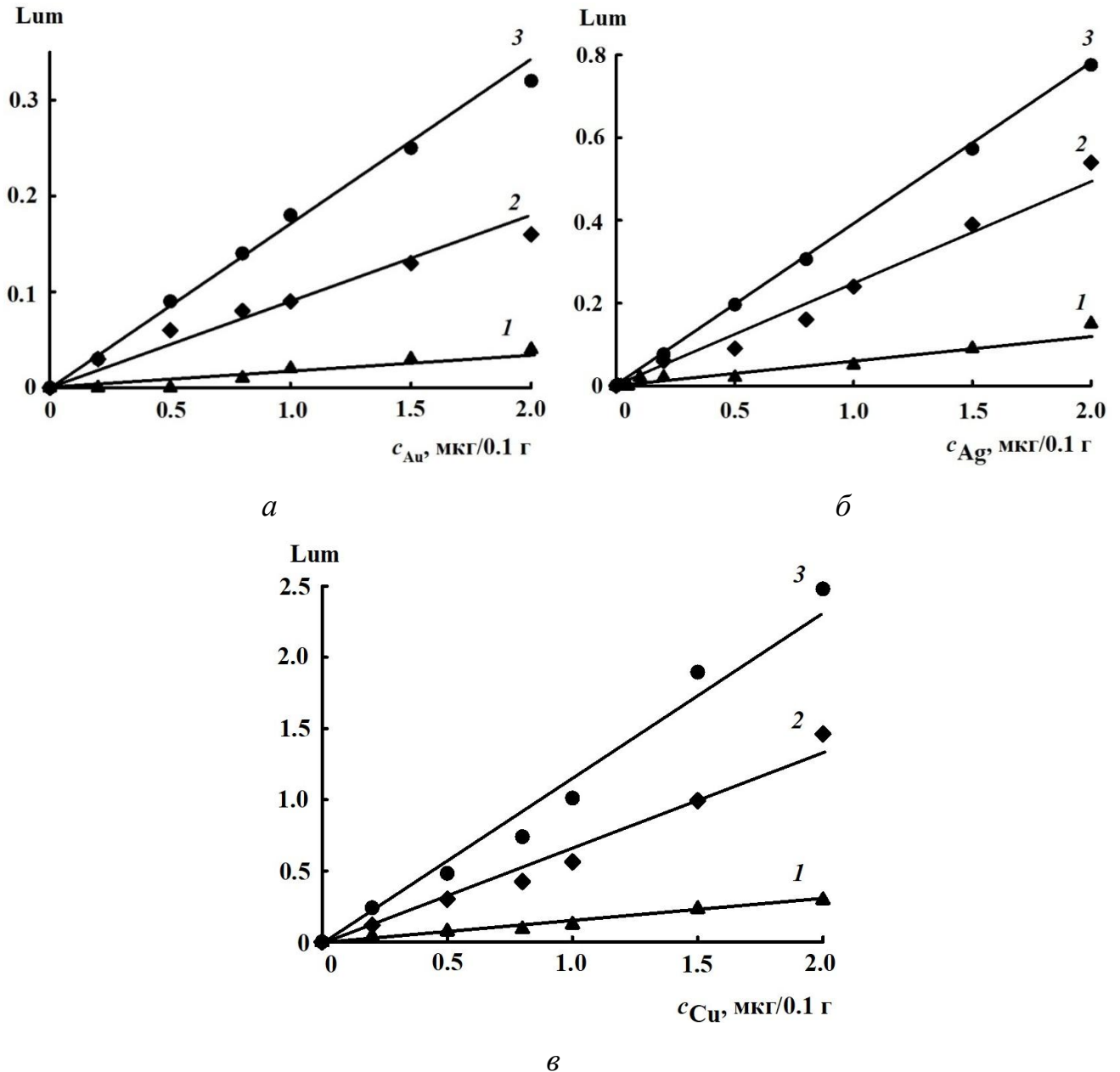


Рисунок 27 – Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Au(I) (а), Ag(I) (б) Cu(I) (в) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп: C_{MPC} , ммоль/г: 0,08 (1); 0,24 (2); 0,50 (3); pH=2÷5; V=10 мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

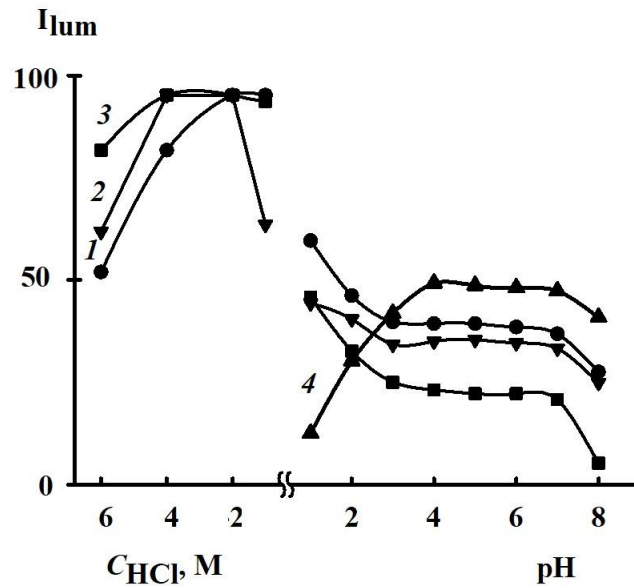
4.5 Образование люминесцирующих комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой в водных растворах

Для определения закономерностей образования люминесцирующих поверхностных комплексов Pt(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) с N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными группами, химически закрепленными на поверхности

кремнезёма, исследованы закономерности образования ионов данных металлов с 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислотой (МБИ) в водных растворах. Данный реагент имеет практически аналогичное строение функциональной группе сорбента ТДТС.

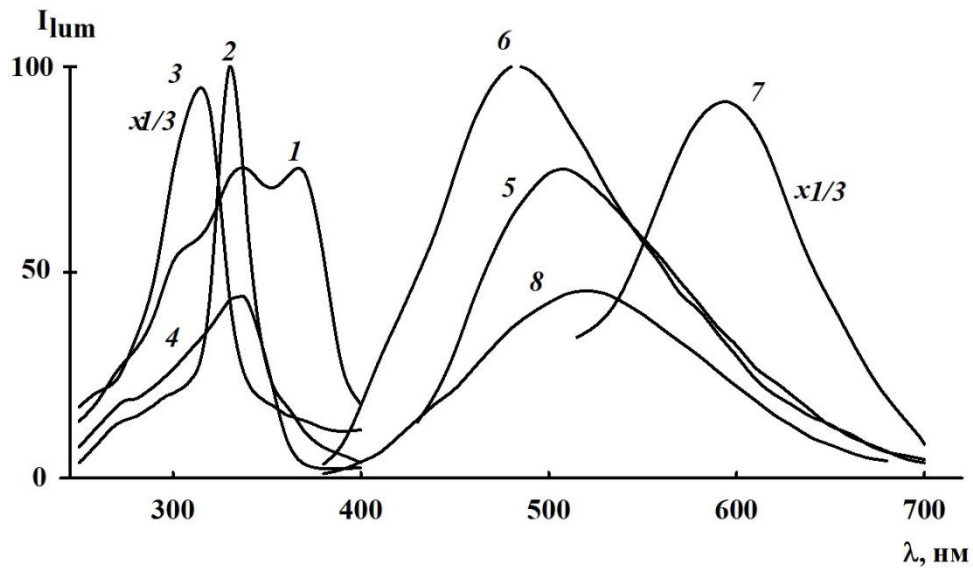
Условия образования люминесцирующих комплексов Au(I), Ag(I), Cu(I) и Pt(II) исследованы при 77 К с МБИ в водных растворах. При взаимодействии Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) и Pt(IV) с МБИ в водных растворах в диапазоне 4 М HCl – pH 7 образуются комплексные соединения, люминесцирующие желто-оранжевым (Cu, Ag, Au) и красным (Pt) светом при 77 К при их облучении ультрафиолетовым светом. Люминесценция комплексов Ag(I) с МБИ наблюдается интервале значения pH 4-7. При взаимодействии с МБИ происходит восстановление Au(III) до Au(I), Cu(II) до Cu(I), Pt(IV) до Pt(II), а МБИ окисляется до бис(2-бензимидазол)-дисульфида. Максимальная интенсивность люминесценции комплексов Au(I), Cu(I) и Pt(II) с МБИ наблюдается в 1-4 М HCl, представлено на рисунке 28. В диапазоне pH 2–7 интенсивность люминесценции практически в три раза ниже, чем в 1-4 М HCl.

Спектры возбуждения люминесценции комплексов металлов с МБИ представляют собой полосы с максимумами при 310 (Pt), 330 (Au), 335 (Ag) нм. В спектре возбуждения люминесценции комплекса меди(I) с МБИ имеется два максимума при 345 и 365 нм. Спектры люминесценции комплексов металлов с МБИ в 1 М HCl представляют собой широкие бесструктурные полосы в диапазоне 400–750 нм с максимумами при 510 (Cu), 490 (Au), 610 (Pt) нм. Максимум спектра люминесценции комплекса серебра(I) с МБИ при pH 4 расположен при 520 нм (рисунок 29).



$$C_{Me} = 2 \text{ мкг/мл}, C_{МБИ} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ М}$$

Рисунок 28– Зависимость интенсивности люминесценции комплексов Pt(II) (1), Au(III) (2), Cu(II) (3), Ag(I) (4) с МБИ при 77 К от концентрации HCl и pH:



$$C_M = 2 \text{ мкг/мл}, c_{МБИ} = 1 \times 10^{-4} \text{ М}, 1 \text{ М HCl (1-3, 5-7), pH 4 (4, 8)}$$

Рисунок 29– Спектры возбуждения люминесценции (1–4) и люминесценции (5–8) комплексов Cu(II) (1, 5), Au(III) (2, 6), Pt(II) (3, 7), Ag(I) (4, 8) с МБИ в водных растворах при 77 К

При увеличении содержания ионов металлов в растворе наблюдается возрастание интенсивности люминесценции.

Методом насыщения в люминесцентном варианте определено соотношение реагирующих компонентов Au(III), Ag(I), Cu(II), Pt(II) с МБИ в водном растворе. Максимальная интенсивность наблюдается для растворов с мольным соотношением Au(III) : МБИ = 1 : 4, Ag(I) : МБИ = 1 : 2, Cu(II) : МБИ = 1 : 3, Pt(II) : МБИ = 1 : 4.

Таким образом можно заключить, что спектрально-люминесцентные характеристики комплексов Pt(II), Au(I), Ag(I), Cu(I) с МБИ, образующиеся в водных растворах, аналогичны комплексам данных ионов металлов, образующимся на поверхности сорбента ТДТС.

ГЛАВА 5 ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОВЕРХНОСТИ КРЕМНЕЗЁМА СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП НА ОБРАЗОВАНИЕ И ИНТЕНСИВНОСТЬ ОКРАСКИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СМЕШАННОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ(II), СЕРЕБРА(I), ЗОЛОТА(III), ПЛАТИНЫ(IV) И МЕДИ(II) С ПРИВИТЫМИ ГРУППАМИ И ДИТИЗОНОМ

5.1 Устойчивость дитизона в водно-органических растворах

Для образования смешаннолигандных комплексов металлов на поверхности кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, в качестве внешнего лиганда выбран дитизон, образующий устойчивые и интенсивно окрашенные комплексы с широким перечнем ионов и также широко используемый для их фотометрического определения [119].

Дитизон нерастворим в воде, достаточно хорошо растворим в хлороформе и четыреххлористом углероде, а также в ацетонитриле (до 1 г/л). Поскольку хлороформ смешивается во всех соотношениях с этиловым спиртом, поэтому в работе целесообразно использовать его водно-этанольные растворы. Для определения устойчивости дитизона в водно-органических растворах регистрировали спектры поглощения его растворов с различной кислотностью и различным отношением воды и этилового спирта или ацетонитрила. Исследовали 10%, 30% и 50%-ные растворы этилового спирта в воде с pH в диапазоне 2 – 5, а также растворы ацетонитрила в воде. Дитизон, предварительно растворенный в хлороформе, не растворяется в дальнейшем в 10% и 30%-ном растворе этилового спирта в воде, происходит расслоение фаз, поэтому использование 10% и 30%-ных растворов спирта в воде нецелесообразно и для дальнейшей работы использовали 50%-ный раствор этилового спирта в воде. Спектры поглощения $5 \cdot 10^{-5}$ М растворов дитизона в 50%-ном растворе этилового спирта в воде регистрировали каждый час в течение дня и через сутки. Растворы дитизона в видимой области в водно-органических растворах имеют два максимума при $\lambda =$

420 нм и $\lambda = 600$ нм и один в УФ-области при 235 нм (рисунок 30). С увеличением рН ($\text{pH} \geq 7$) $5 \cdot 10^{-5}$ М раствор дитизона в 50%-ном растворе этилового спирта в воде изменял окраску с зеленой на желтую, что связано с его окислением до дифенилтиокарбодиазона [142], непригодного в качестве органического реагента для определения ионов металлов. Поэтому в качестве оптимального было выбрано рН 5.

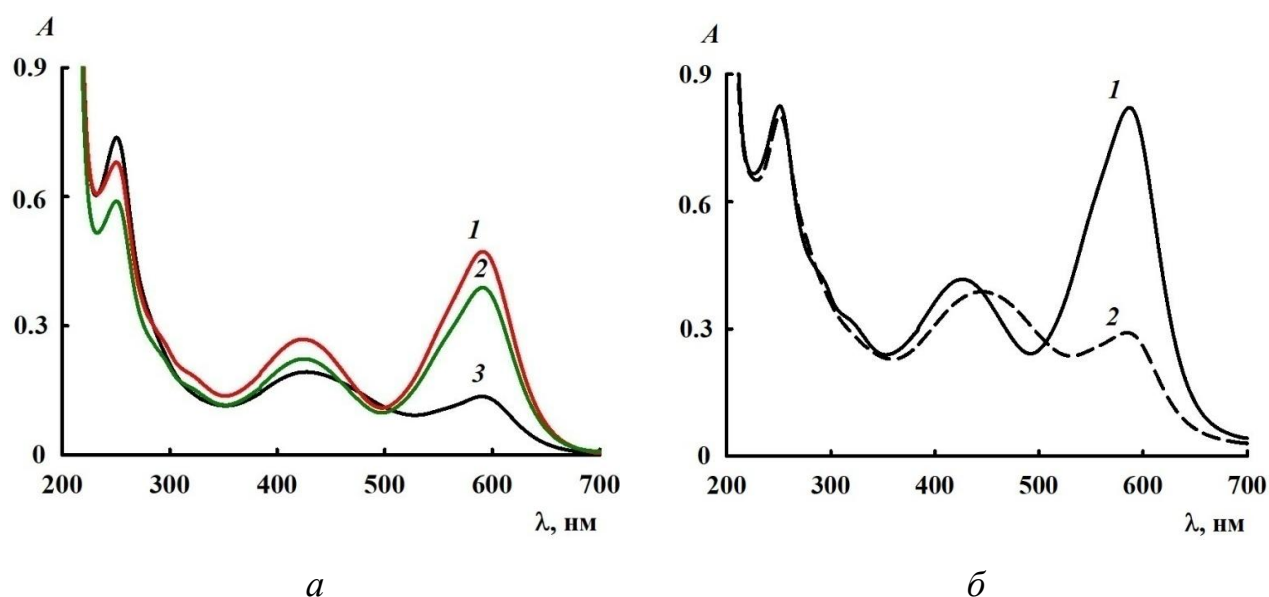


Рисунок 30 – Спектры поглощения дитизона в 50%-ном водно – спиртовом растворе (а) и в 20%-ном растворе ацетонитрила (б):

а) $C_{Dz} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, рН 3 (1), рН 4 (2), рН 5 (3);

б) $C = 5 \cdot 10^{-5}$ М, рН 3 (1), рН 5 (2).

$5 \cdot 10^{-5}$ М растворы дитизона в 20%-ном ацетонитрильном растворе обладают более интенсивной полосой поглощения с максимумом при 600 нм, по сравнению с интенсивностью полосы поглощения в водно-этанольном растворе. При рН 3 оптическая плотность растворов дитизона в водно-ацетонитрильных растворах практически в 2 раза выше, чем при рН 5 (рисунок 30 б).

На рисунке 31 показано, что оптическая плотность $5 \cdot 10^{-5}$ М растворов дитизона в водно-органических средах практически в течение длительного

времени (в течение 5 часов) их выдерживания, что указывает на достаточную устойчивость его растворов в водно-органических средах.

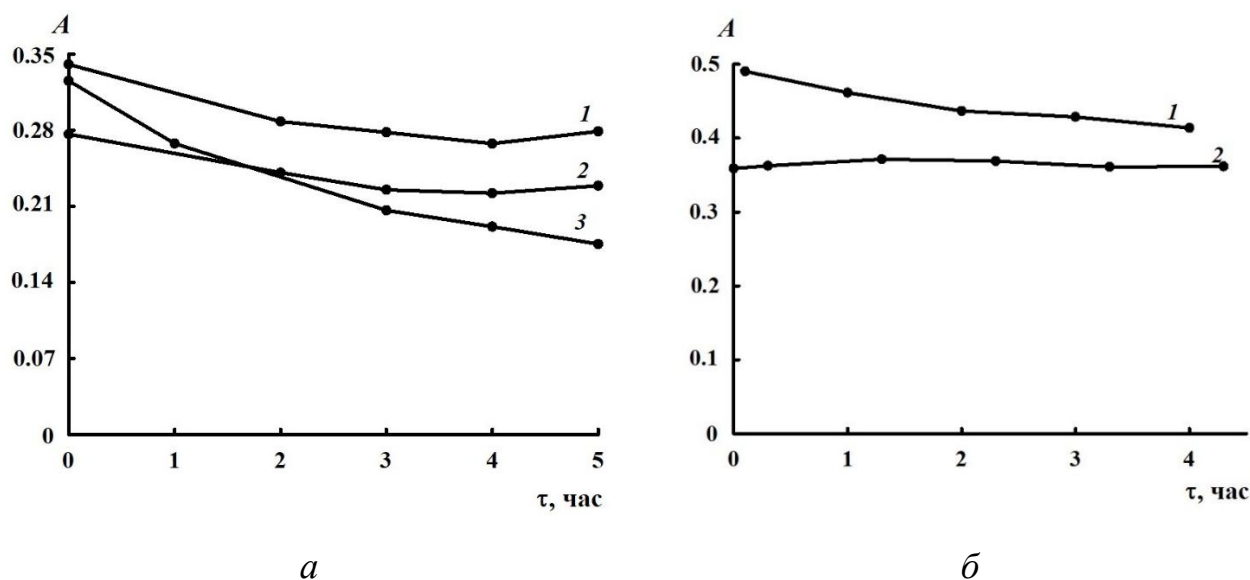


Рисунок 31 – Зависимость сигнала оптической плотности дитизона в 50%-ном водно – спиртовом растворе (а) и в 20%-ном растворе ацетонитрила (б) от времени при длине волны $\lambda = 420$ нм:

а) $C_{Dz} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, рН 3 (1), рН 4 (2), рН 5 (3);
 б) $C_{Dz} = 5 \cdot 10^{-5}$ М, рН 3 (1), рН 5 (2)

Использование водно-ацетонитрильных растворов заметно снижает чувствительность сорбционно-фотометрического определения Pd(II), Ag(I) и особенно Cu(I), а сам ацетонитрил обладает высокой токсичностью. Поэтому в дальнейшей использовали $1 \cdot 10^{-5}$ М – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворы дитизона в 50%-ном растворе этилового спирта в воде.

5.2 Образование смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I), Au(III), Pt(IV), Cu(II) с привитыми на поверхности силикагеля серосодержащими группами и дитизоном

В Главе 4 показано, что в процессе концентрирования ионов металлов кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими функциональными группами, на поверхности сорбентов образуются

координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексные соединения, что позволяет осуществить дополнительную координацию «внешнего» лиганда из раствора с образованием смешаннолигандных поверхностных комплексов.

Для образования дитизоната каждого иона металла требуется соответствующее значение рН среды (таблица 5).

Для определения оптимального времени образования смешаннолигандных поверхностных комплексов Pd(II), Ag(I), Cu(I) сорбенты, содержащие на поверхности данные ионы металлов, обрабатывали $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М водно-этанольными растворами дитизона и при времени контакта фаз в диапазоне 1 – 10 мин.

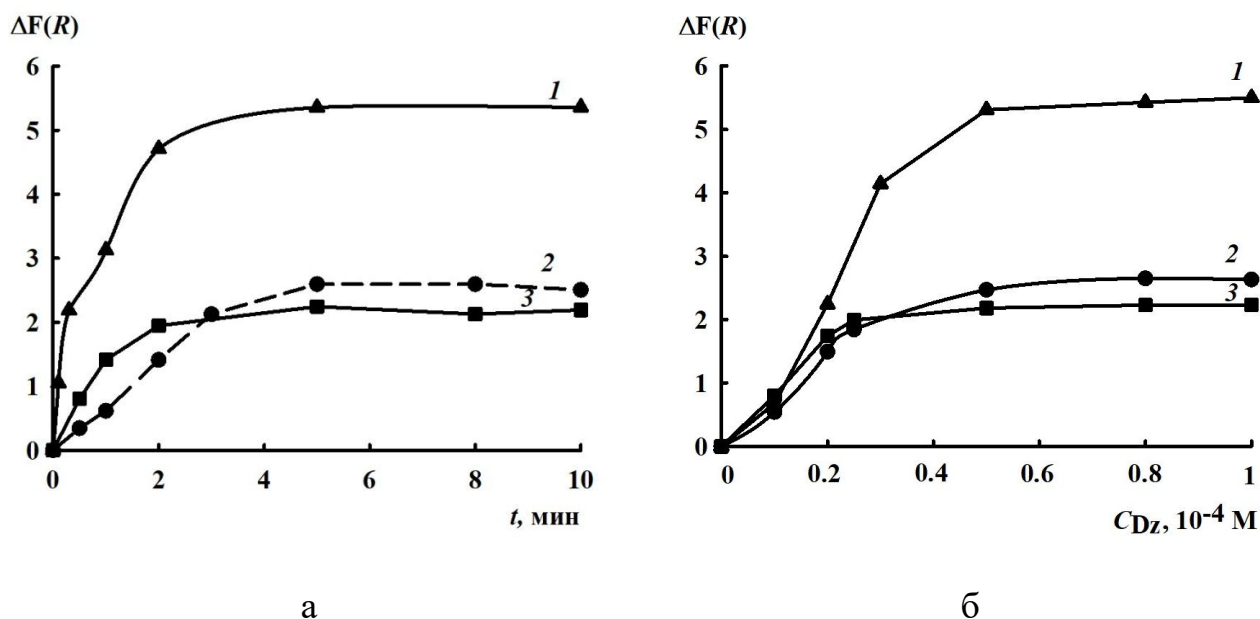


Рисунок 32 – Влияние времени контакта фаз (а) и концентрации дитизона (б) на интенсивность окраски смешаннолигандных комплексов Pd(II) (1), Cu(I) (2), Ag(I) (3) с закрепленными на поверхности Silica gel 60 меркаптопропильными группами и дитизином:

$$C_M = 5 \text{ мкг}; C_{\text{МПС}} = 0,24 \text{ ммоль/г}; \text{pH} = 5; V = 10 \text{ мл}; 0,1 \text{ г сорбента}$$

Как видно из рисунка 32 а, время образования смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I) и Cu(I) не превышает 5 мин.

При оптимальном времени контакта фаз сорбенты МПС, содержащие Pd(II), Ag(I), Cu(I), обрабатывали $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ М растворами дитизона в 50%-ном растворе этилового спирта в воде. Как видно из рисунка 32 б, увеличение концентрации дитизона в 50%-ном водно-этанольном растворе с $1 \cdot 10^{-5}$ М приводит к возрастанию окраски сорбентов, которая достигает максимального значения при концентрации дитизона $5 \cdot 10^{-5}$ М. Дальнейшее увеличение концентрации дитизона в 50%-ном водно-этанольном растворе до $1 \cdot 10^{-4}$ М не приводит к увеличению интенсивности окраски сорбентов, которая остается постоянной.

Таким образом, оптимальными условиями для образования окрашенных поверхностных смешаннолигандных комплексов Pd(II), Ag(I) и Cu(I) с закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными группами и дитизоном являются концентрация дитизона $5 \cdot 10^{-5}$ М, время контакта фаз 5 мин.

На поверхности кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными, одновременно меркаптопропильными и пропильными, N-аллил-N'-пропилтиомочевинными, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинными и дитиокарбаматными группами образуются смешаннолигандные комплексы палладия(II), содержащие во внутренней координационной сфере серосодержащие функциональные группы, ковалентно закрепленные на поверхности и внешний лиганд – дитизон (рисунок 33).

В процессе обработке сорбентов МПС, АПТМС, ТДТС, содержащих Pd(II), водно-этанольными растворами дитизона, поверхность сорбентов окрашивается в красный цвет. Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов Pd(II) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном представляют собой широкую полосу с максимумом при 530-540 нм (рисунок 34 а). При увеличении концентрации ионов металлов на поверхности химически модифицированных кремнезёмов, интенсивность окраски сорбентов возрастает (рисунок 34 б).

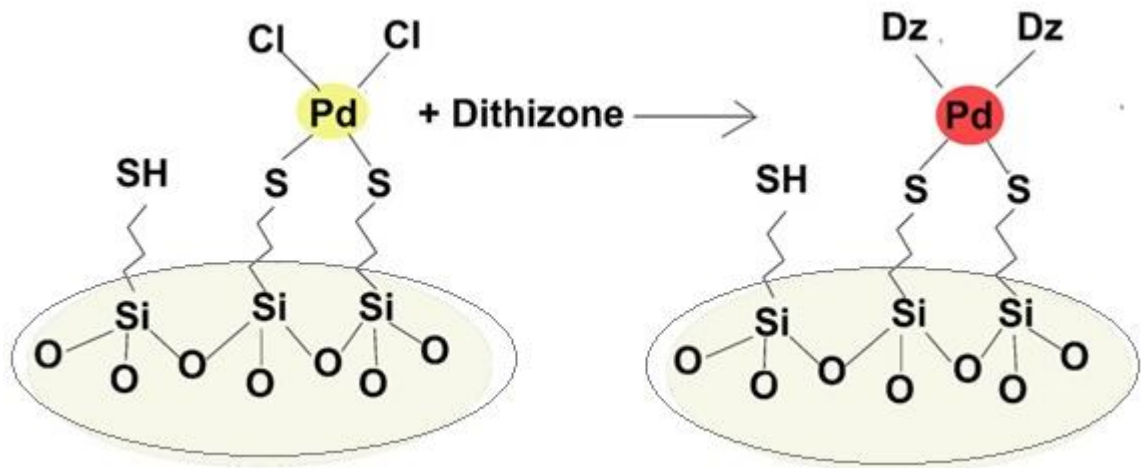


Рисунок 33 – Образование смешаннолигандного комплекса Pd(II) с меркаптопропильными группами и дитизином на поверхности ХМК

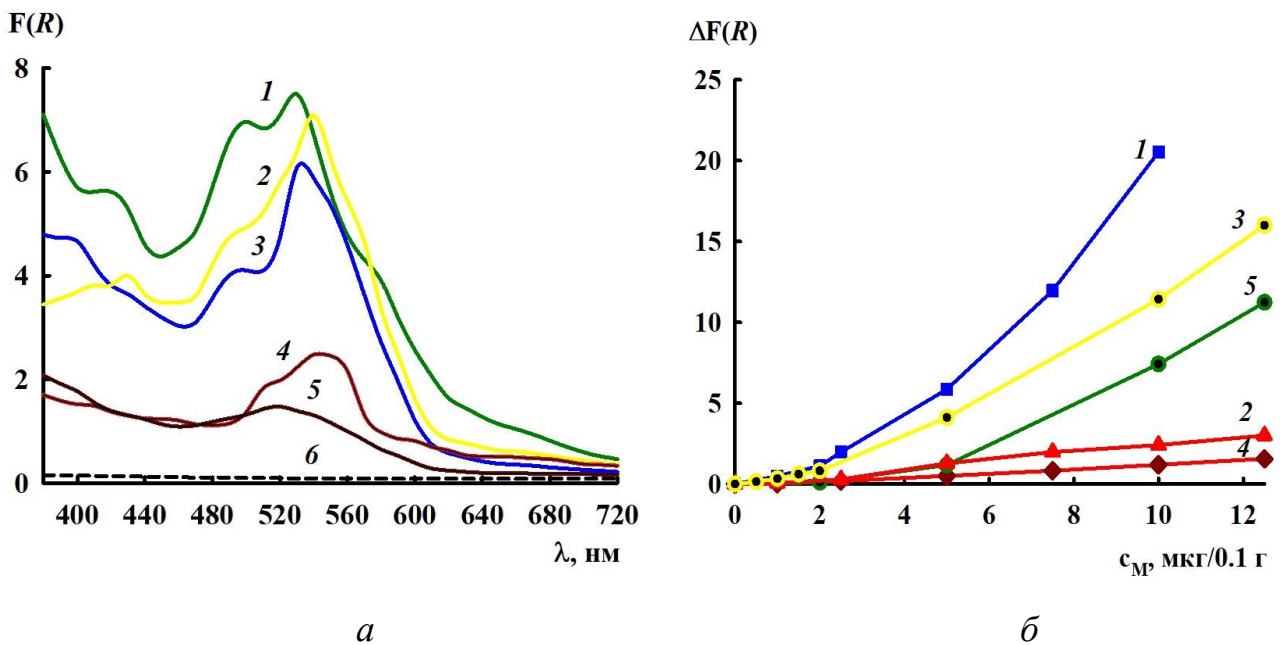
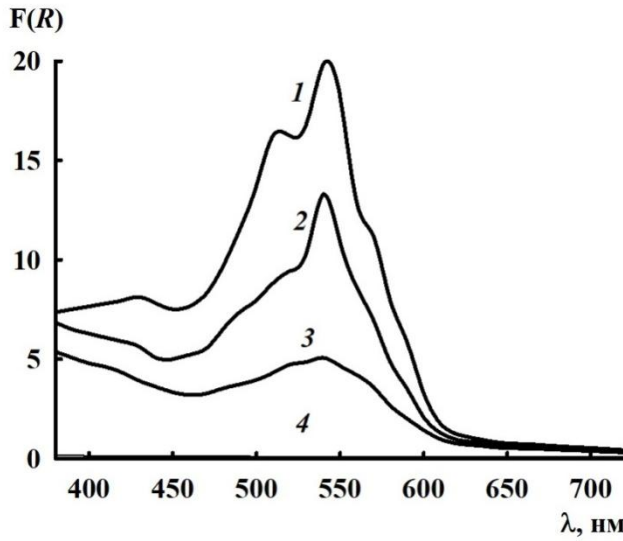
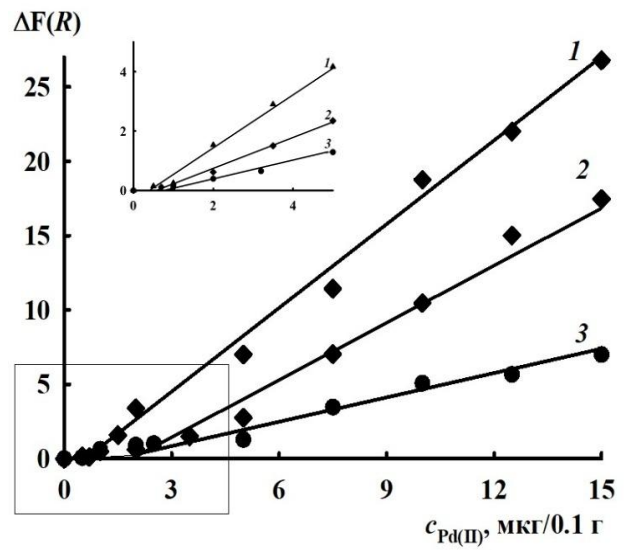


Рисунок 34 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандного комплекса палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) (б) на поверхности Silica gel 60 с привитыми серосодержащими группами:

(1) – $C_{\text{ДТС}} = 0,13$ ммоль/г, (2) – $C_{\text{МПС}} = 0,24$ ммоль/г, (3) – $C_{\text{МППС}} = 0,16$ ммоль/г, (4) – $C_{\text{ДТКС}} = 0,35$ ммоль/г, (5) – $C_{\text{АПТМС}} = 0,12$ ммоль/г; C_{M} , мкг = 5 (2, 3); 10 (1,4,5); холостой опыт (6) (а); $\lambda = 540$ нм (б); $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $T = 20$ °С

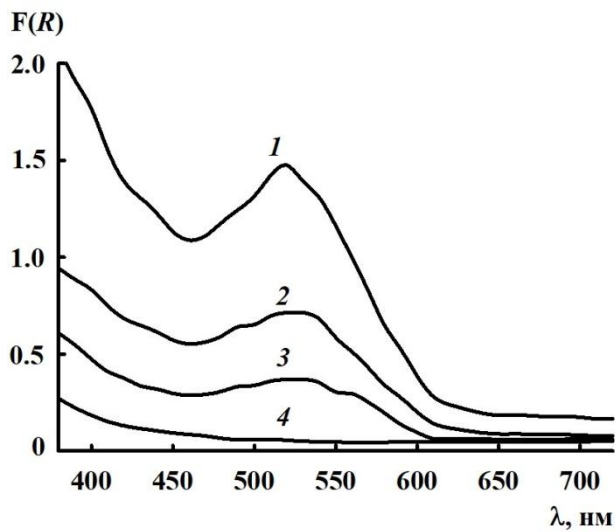


a

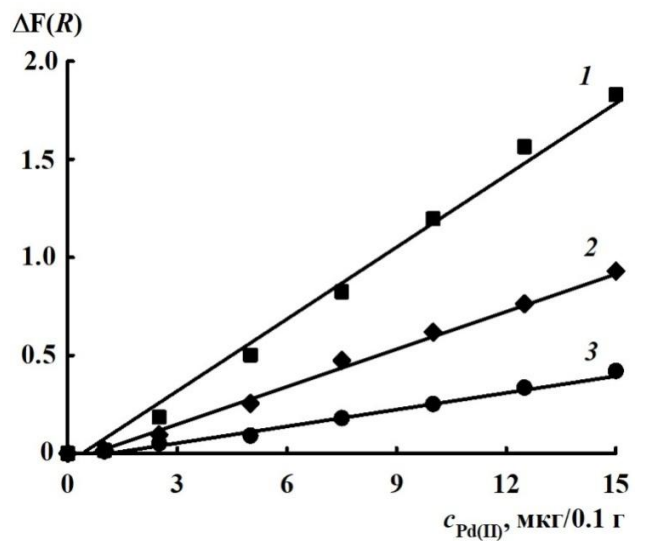


б

C_{MPTS} , ммоль/г: 0,24 (1); 0,50 (2); 0,70 (3); 0 (4); $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг (а); $V = 10$ мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 540$ нм (б)

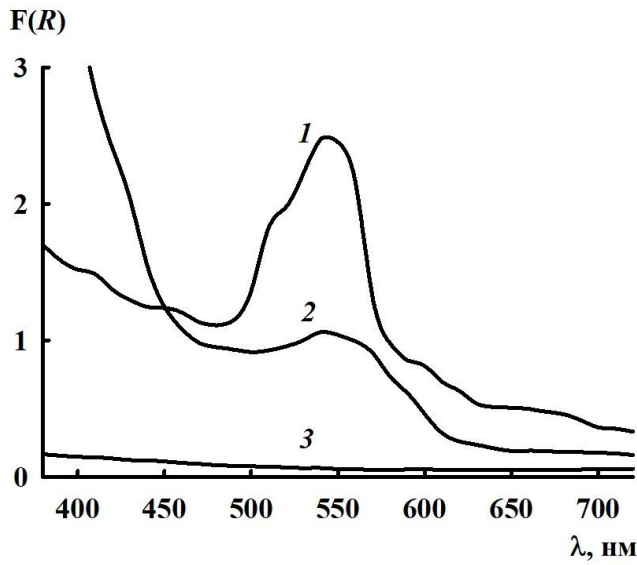
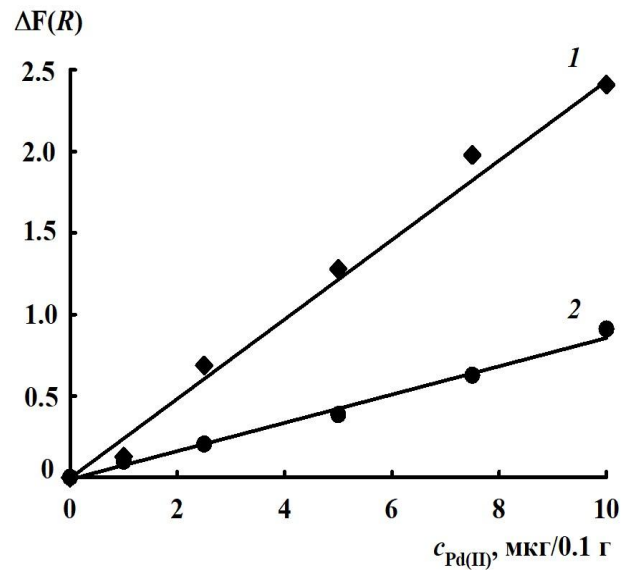


в

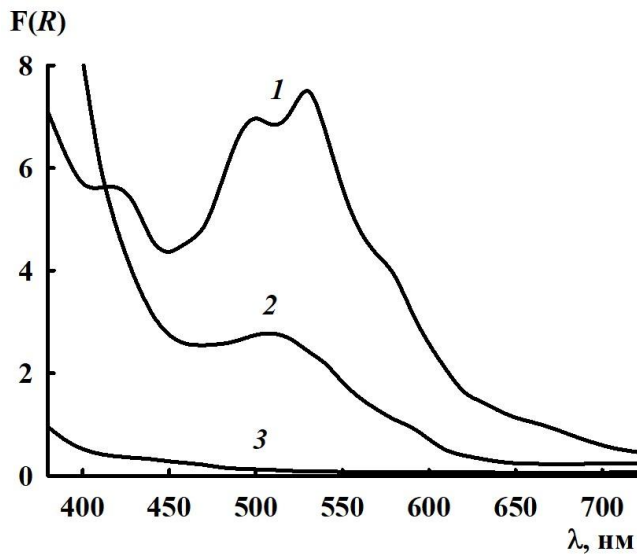
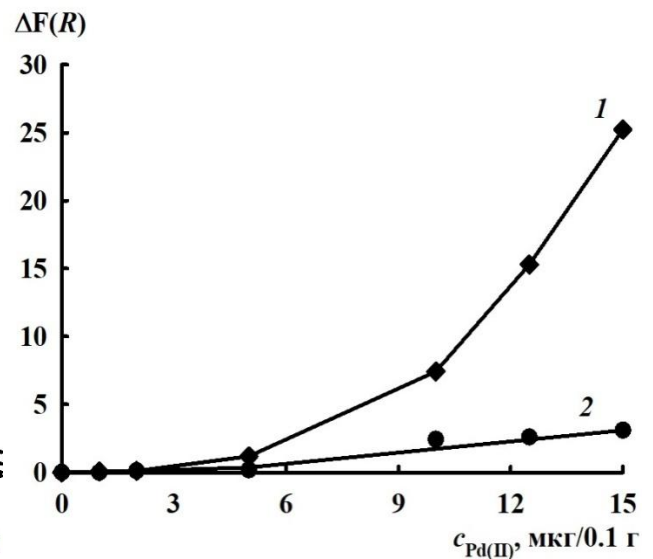


з

$C_{\text{АПМС}}$, ммоль/г: 0,12 (1); 0,35 (2); 0,50 (3); 0 (4); $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг (в); $V = 10$ мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 530$ нм (з)

*d**e*

$C_{\text{ДТКС}}$, ммоль/г: 0,32 (1); 1,00 (2); 0 (3); $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг (*d*); $V = 10$ мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 540$ нм (*e*)

*ж**з*

$C_{\text{ДТКС}}$, ммоль/г: 0,13 (1); 0,65 (2); 0 (3); $C_{\text{Pd(II)}} = 10$ мкг (*ж*); $V = 10$ мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 540$ нм (*з*)

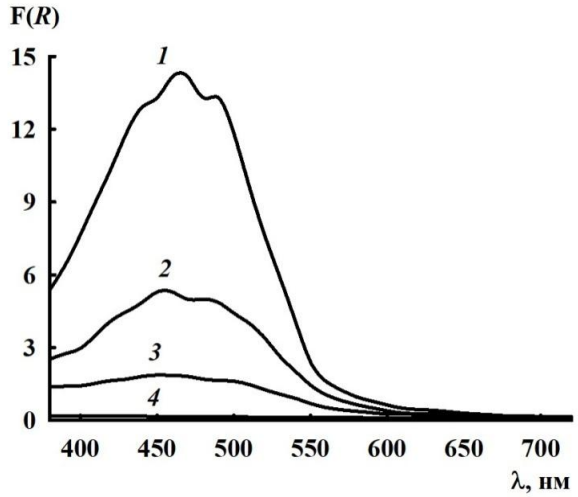
Рисунок 35 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов палладия(II) (*a*), (*e*), (*d*), (*ж*) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) (*b*), (*z*), (*e*), (*з*) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых серосодержащих групп

Как следует из рисунка 35, с увеличением концентрации привитых меркаптопропильных, N-аллил-N'-пропилтиомочевинных, N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N'-пропилмочевинных и дитиокарбаматных групп интенсивность окраски смешаннолигандных комплексов палладия(II) на поверхности сорбентов снижается, а в области низких содержаний палладия(II) (0,2 – 5 мкг на 0,1 г сорбента) окраска, соответствующая окраске смешаннолигандных комплексов, отсутствует (рисунок 35 б), и $\Delta F(R)$ практически равен нулю. При увеличении концентрации палладия(II) на поверхности сорбентов наблюдается возрастание интенсивности окраски и увеличение значений функции Гуревича-Кубелки-Мунка. Наблюдаемые явления могут быть связаны с образованием при низком содержании палладия(II) на поверхности сорбентов с высокими поверхностными концентрациями привитого лиганда координационно-насыщенных комплексов палладия с привитыми лигандами состава $[PdL_4]^{2-}$, где L – лиганд, ковалентно закрепленный на поверхности силикагеля. В этом случае координация внешнего лиганда дитизона – невозможна. При дальнейшем увеличении содержания палладия(II) на поверхности сорбентов образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексы и появляется возможность координации молекулы дитизона.

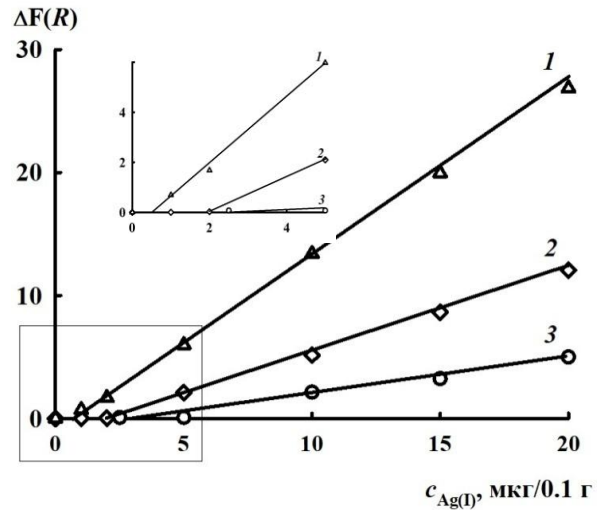
Количественное извлечение серебра (99 %) достигается в диапазоне pH 2-7. Увеличение концентрации HCl до 2M приводит к уменьшению степени извлечения серебра(I) до 30 %.

Аналогичные зависимости наблюдаются и для смешаннолигандных комплексов Ag(I) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном на поверхности сорбентов МПС, ДТКС, ТДКС и Cu(I) на поверхности сорбента МПС. Спектры диффузного отражения смешаннолигандного комплекса Ag(I) с привитыми группами и дитизоном представляют собой широкие полосы с максимумом при 460 нм и плечом при 510 нм на поверхности МПС, ДТКС и ТДКС, соответственно.

Влияние концентрации ковалентно привитых серосодержащих групп на интенсивность окраски смешаннолигандных комплексов Ag(I) приведено на рисунке 36.

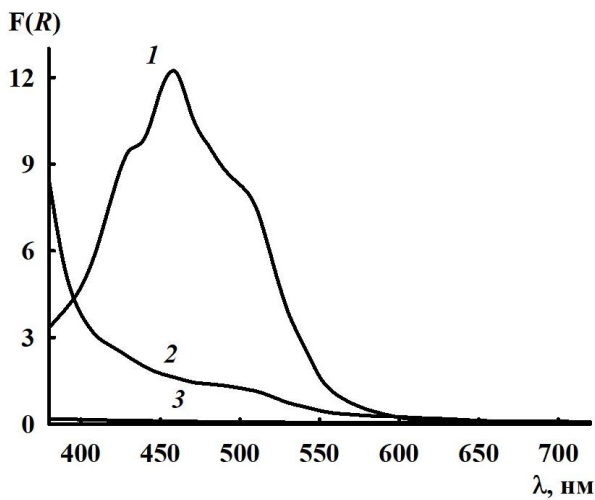


а

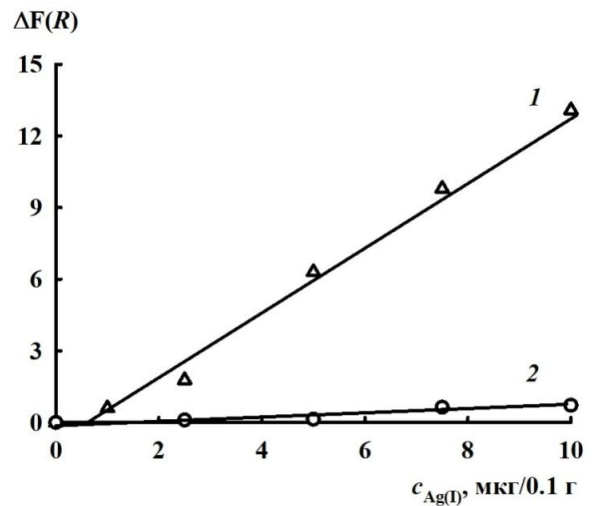


б

C_{MIPCS} , ммоль/г: 0,24 (1); 0,50 (2); 0,70 (3); 0 (4); $C_{\text{Ag(I)}}$ = 10 мкг (а); V = 10 мл;
 $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HNO}_3} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента;
 $\lambda = 460$ нм (б)

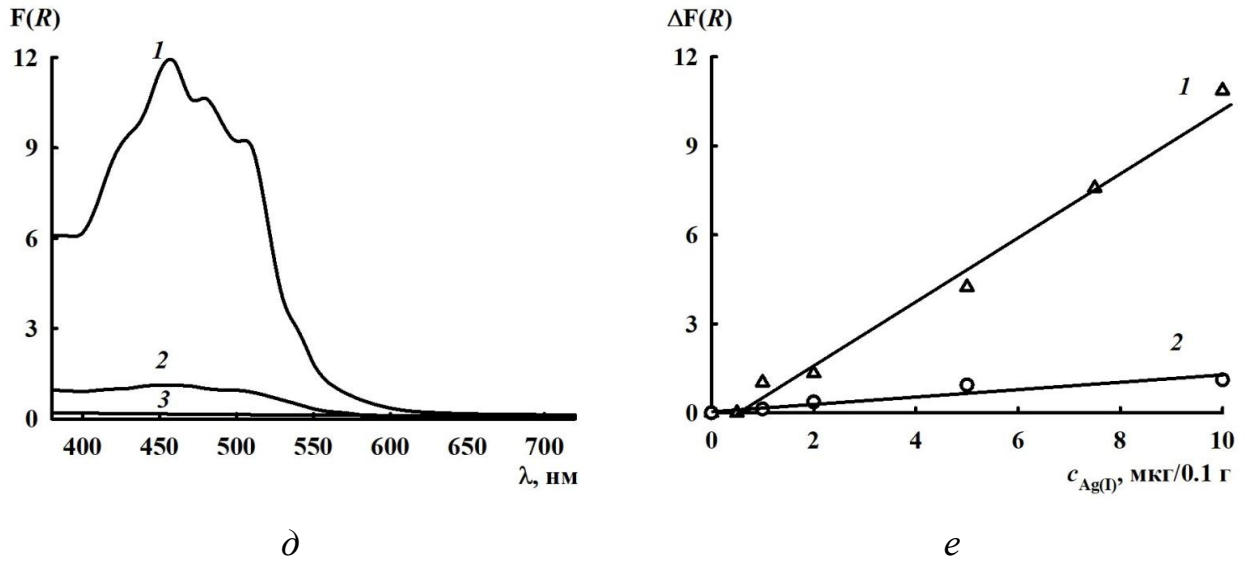


в



з

$C_{\text{ДТКС}}$, ммоль/г: 0,12 (1); 1,00 (2); 0 (3); $C_{\text{Ag(I)}}$ = 10 мкг/0,1 г (в); V = 10 мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{\text{HNO}_3} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 460$ нм (з);



$C_{\text{ГДТС}}$, ммоль/г: 0,13 (1); 0,65 (2); 0 (3); $C_{\text{Ag(I)}}$ = 10 мкг (δ); V = 10 мл; $C_{\text{ДЗ}}$ = $5 \cdot 10^{-5}$ М; C_{HNO_3} = 1 М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; λ = 460 нм (ϵ);

Рисунок 36– Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов серебра(I) (a), (b), (d) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации серебра(I) (b), (z), (e) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых серосодержащих групп

Как видно из рисунка 36 (b , z , e .) при увеличении концентрации привитых групп на поверхности Silica gel 60 при фиксированной концентрации Ag(I) интенсивность окраски сорбентов уменьшается в большей степени, чем в случае палладия(II) или меди(II). Это может быть связано с образованием большего количества координационно-насыщенного комплекса серебра(I) (по привитым группам), имеющего координационное число 2, и отсутствием возможности координации внешнего лиганда – дитизона из раствора. При низкой концентрации привитых групп на поверхности кремнезёма образуются координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексы Ag(I) и появляется возможность координации дитизона из раствора с образованием смешаннолигандных поверхностных комплексов.

Следует отметить, что значения $F(R)$ поверхностных смешаннолигандных комплексов Ag(I) , полученных при сорбции на силикагеле с концентрацией привитых групп 0,70 ммоль/г из 1 М HNO_3 и из хлоридных растворов, идентичны, что соответствует образованию на поверхности сорбентов МПС

смешаннолигандных комплексов Ag(I) одинакового состава. После обработки сорбента 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона сорбент окрашивается в розовый цвет, с максимумом при 520 нм и плечом при 480 нм (рисунок 37). Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы и концентрации кислоты и составляет 5 минут.

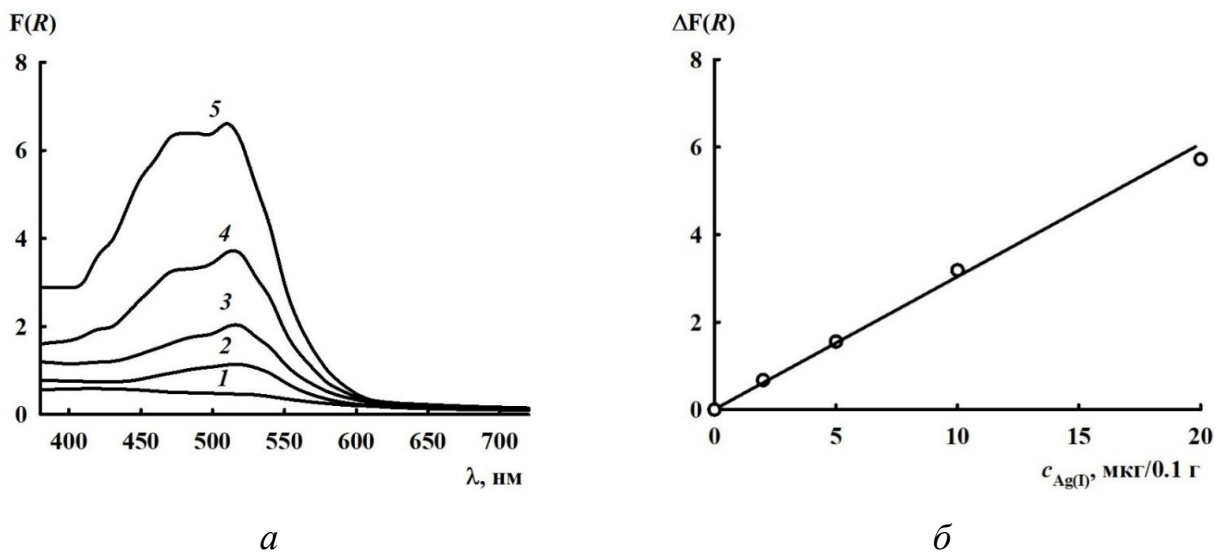


Рисунок 37 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов серебра(I) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации серебра(I) (б) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых групп:

$C_{MPC} = 0,70$ ммоль/г; $C_{Ag(I)}$, мкг: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5) (а); $C_{ДЗ} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $C_{HCl} = 1$ М; $V = 10$ мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; $\lambda = 520$ нм (б)

Влияние поверхностной концентрации привитых функциональных групп на интенсивность окраски меди(I), показали на примере её комплексообразования с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности Silica gel 60 и дитизоном (рисунок 38).

В процессе обработки сорбентов МПС, содержащих на поверхности медь(I), 50% -ным водно-спиртовым раствором дитизона сорбент окрашивается в жёлто-коричневый цвет, свидетельствующий об образовании на поверхности смешаннолигандных комплексов меди(I), содержащих во внутренней координационной сфере меркаптопропильные группы, ковалентно закреплённые

на поверхности кремнезёма, и молекулы дитизона. В спектрах диффузного отражения смешаннолигандного комплекса меди(І) с меркаптопропильными группами и дитизоном на поверхности сорбента проявляются полосы поглощения с максимумом при 440 нм. Форма спектра и положение его максимума не зависят от поверхностной концентрации привитых групп. Интенсивность окраски сорбентов возрастает с увеличением содержания меди на его поверхности (рисунок 38 а) и уменьшением поверхностной концентрации меркаптопропильных групп от 0,70 ммоль/г до 0,22 ммоль/г. На рисунке 38 б показано, что с увеличением концентрации меди(І) на поверхности сорбентов МПС наблюдается возрастание интенсивности их окраски, что свидетельствует об увеличении количества образующихся на их поверхности смешаннолигандных комплексов. Однако сорбент с минимальной концентрацией привитых групп приобретает более интенсивную окраску при меньшем содержании меди(І) на его поверхности по сравнению с сорбентами с высокой концентрацией привитых групп.

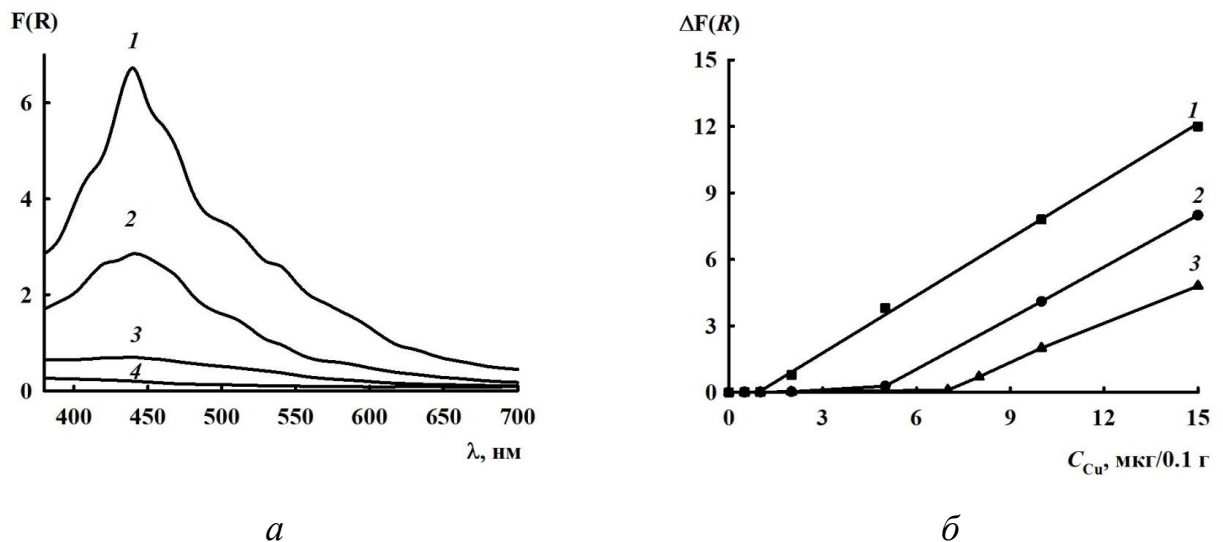


Рисунок 38– Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов меди(І) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации меди(І) (б) на поверхности Silica gel 60 с различной концентрацией привитых групп:

$C_{МПС}$, ммоль/г: 0,22 (1), 0,50 (2); 0,70 (3), 0 (4); $C_{Cu(II)}$ = 9 мкг (а); V = 10 мл; $C_{ДЗ}$ = $5 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 5; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; λ = 440 нм (б)

Кроме того, интенсивность окраски смешаннолигандных комплексов ионов металла зависит от типа кремнезёма, используемого для синтеза сорбента (удельной поверхности, диаметра пор). На мезопористом кремнезёме Силохром С-120 с привитыми меркаптопропильными группами наблюдаются закономерности образования смешаннолигандных комплексов ионов металлов, аналогичные закономерностям образования смешаннолигандных комплексов на поверхности силикагеля, химически модифицированном меркаптопропильными группами. На рисунке 39 в приведены СДО комплексов палладия(II) для трех сорбентов на основе Силохром С-120 с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп.

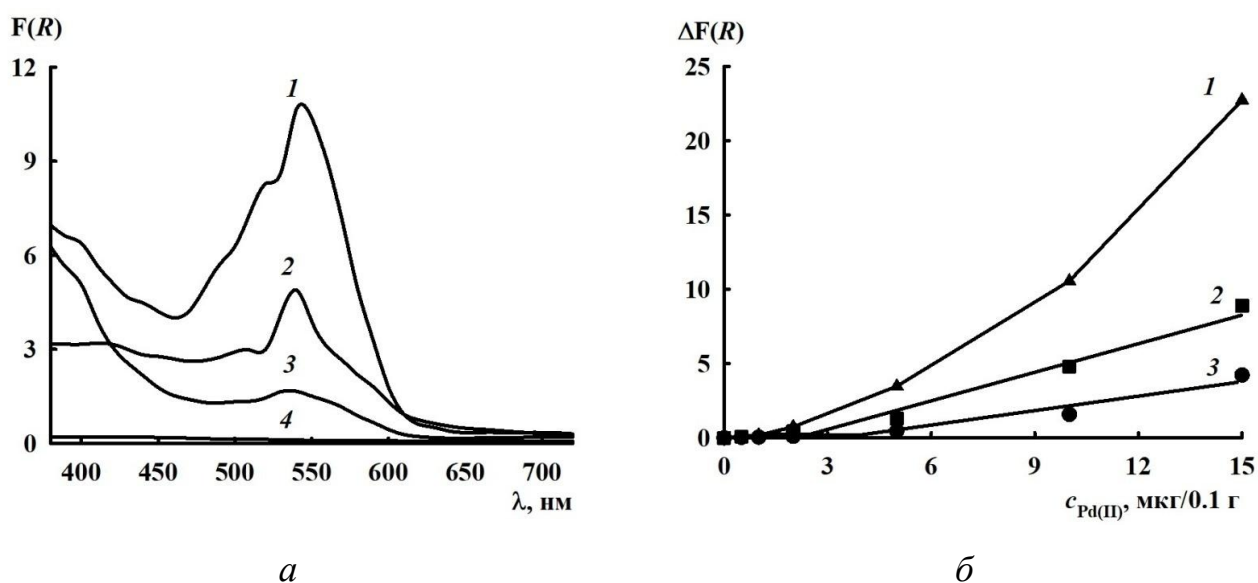


Рисунок 39 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов палладия(II) (а) и зависимость функции Гуревича – Кубелки – Мунка от концентрации палладия(II) (б) на поверхности силохрома С-120 с различной концентрацией привитых групп:

$C_{\text{МПС}}$, ммоль/г: 0,24 (1); 0,32 (2); 0,50 (3); 0 (4); $C_{\text{Pd(II)}}$ = 10 мкг (а); V = 10 мл; $C_{\text{ДЗ}}$ = $5 \cdot 10^{-5}$ М; рН = 5; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента; λ = 540 нм (б)

Из рисунка 39 а видно, что при одинаковом содержании Pd(II) на поверхности сорбента на основе силохрома С-120 при увеличении количества

ковалентно закрепленных меркаптопропильных групп уменьшается значение $F(R)$, соответствующее окраске смешаннолигандных комплексов.

При взаимодействии золота(III) с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма, не возникает окрашивания сорбента вплоть его концентрации 50 мкг/0,1 г сорбента. При повышении концентрации металла более 50 мкг/0,1 г поверхность сорбента окрашивается в светло-желтый цвет. При обработке сорбента МПС, с сорбированным Au(III) 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона наблюдается желтое окрашивание поверхности сорбента в диапазоне концентраций золота 5-20 мкг/0,1 г, с повышением концентрации металла более 50 мкг/0,1 г окраска сорбента приобретает красный цвет, а интенсивность окраски возрастает с увеличением концентрации золота на поверхности сорбента (рисунок 40).



Содержание металла, мкг/0,1 г сорбента

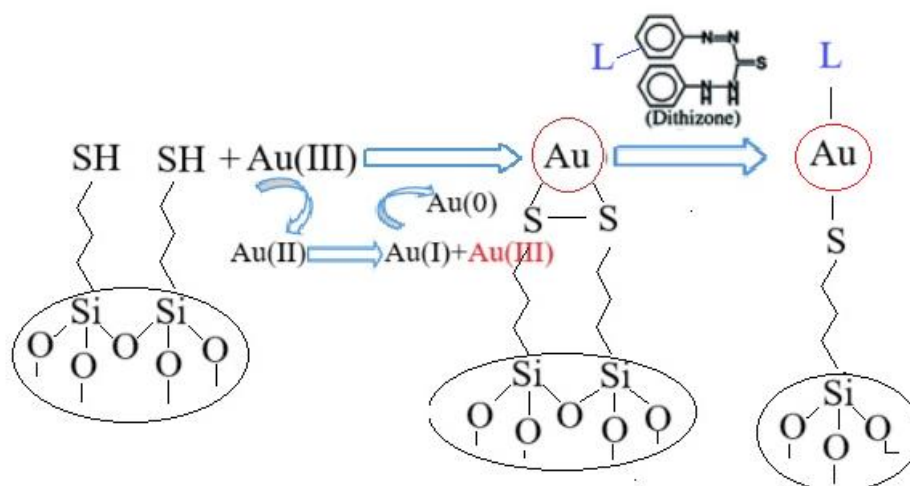
Рисунок 40 – Смешаннолигандных комплексов золота(I) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном на поверхности силохрома С-120:

$C_{\text{МПС}} = 0,32$ ммоль/г; $V = 10$ мл; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$ М; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

При взаимодействии с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма, золото(III) восстанавливается до золота(I), а меркаптопропильные группы сорбента окисляются до дипропилдисульфидных групп. Известно, что дисульфидные группы стабилизируют ионы металлов в высших степенях окисления, поэтому золото(III) сорбируется на дисульфидных группах и не образует окрашенных комплексов с дитизоном. При увеличении концентрации золота на поверхности сорбента

образуются координационно-ненасыщенные комплексы золота(I) с меркаптопропильными группами и реализуется возможность координации внешнего лиганда – дитизона с образованием окрашенных смешаннолигандных поверхностных комплексов золота(I).

Реакции, происходящие на поверхности сорбента МПС, приведены на схеме:



В спектрах диффузного отражения сорбента МПС при низких концентрациях золота наблюдается два максимума при 420 нм и 600 нм (рисунок 41 а). Максимум при 420 нм принадлежит связанной форме с золотом, поскольку при одинаковой исходной концентрации дитизона интенсивность полосы при 420 нм увеличивается с увеличением содержания золота на поверхности сорбента, аналогично образованию комплексов золота(I) с дитизином в растворах (рисунок 41 б). Максимум при 600 нм принадлежит свободному дитизону, адсорбированному на поверхности сорбента.

В водном-спиртовом растворе реакция между золотом(III) и дитизином является по существу окислительной, смесь органических продуктов зависит от концентрации в водной фазе золота(III), дитизона, галогенид-иона, иона водорода. Согласно литературным данными [126] полоса поглощения с максимумом при 420 нм с принадлежит дитизонату золота Au(HDz). В работе [119] установлено что комплекс стехиометрии $\text{Au} : \text{Dz} = 1 : 1$ образуются в результате реакции

дитизона с одновалентным золотом, поскольку взаимодействие дитизона и трехвалентного золота с образованием комплекса невозможно.

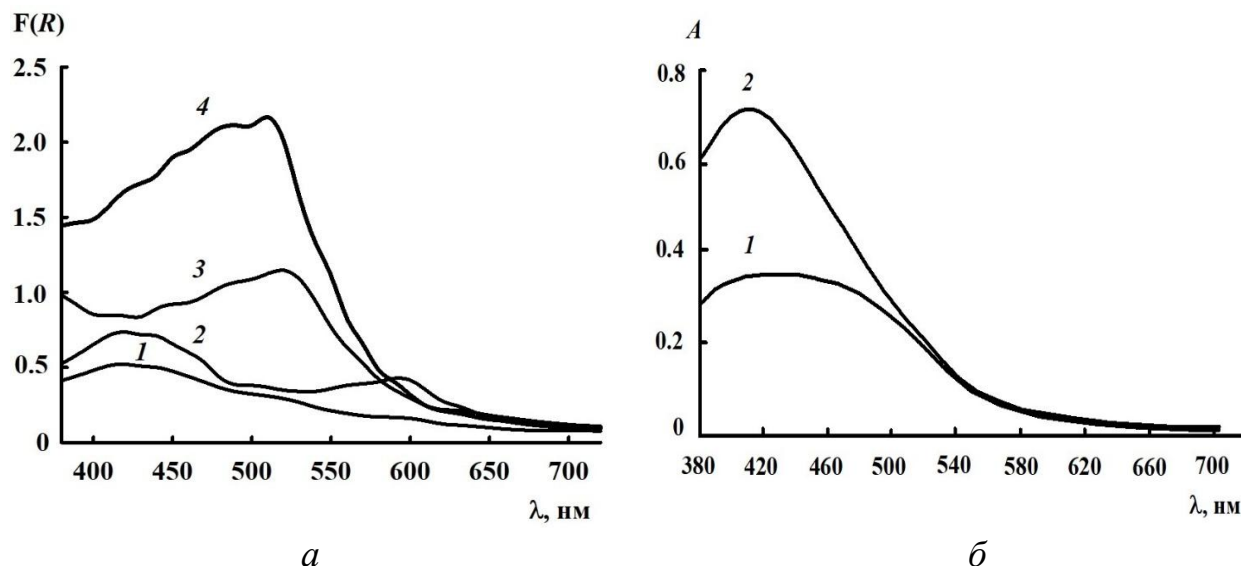


Рисунок 41 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов $Au(I)$ с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силохрома С-120 и дитизоном (а), спектры поглощения дитизонатов золота(III) в водно-спиртовых растворах (б):

(а) $C_{MPC} = 0,32$ ммоль/г (основа силохром С-120), $C_{Au(III)}$, мкг: 0 (1), 20 (2), 50 (3), 100 (4); 0,1 г сорбента; $V = 10$ мл; время контакта фаз 10 мин; $C_{HCl} = 1$ М;
 (б) $C_{Au(III)}$, мкг/мл: 0,5 (1), 3,0 (2); рН = 5; $C_{Дз} = 2 \cdot 10^{-4}$ М

При взаимодействии платины(II) и платины(IV) с привитыми меркаптопропильными группами на поверхности сорбента образуются комплексы платины(II), не имеющие окраску, при этом платина(IV) восстанавливается до платины(II). При обработке сорбентов МПС, содержащих на поверхности платину(II), 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона сорбент окрашивается в желто-коричневый цвет очень слабой интенсивности. В спектре диффузного отражения имеется слабая полоса поглощения в области 540-620 нм со слабовыраженными максимумами при 550 нм и 600 нм (рисунок 42).

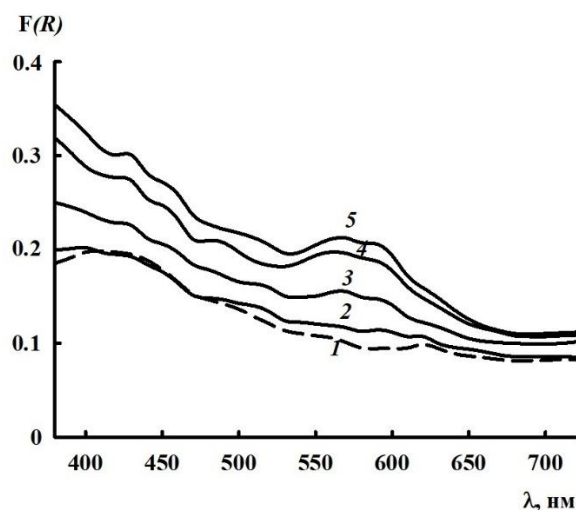


Рисунок 42 – Спектры диффузного отражения поверхностных смешаннолигандных комплексов платины(II) с меркаптопропильными группами и дитизоном:

$C_{\text{МПС}} = 1,0$ ммоль/г; $C_{\text{Pt(II)}}$, мкг: 0 (1), 2 (2), 5 (3), 10 (4), 20 (5); $V = 10$ мл; время контактов фаз 20 минут; 0,1 г сорбента; $C_{\text{Дз}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; рН 5; $T = 95$ °С

Таким образом, оценить влияние концентрации привитых функциональных групп на интенсивность окраски поверхностных и в виде смешаннолигандных комплексов золота и платины не представляется возможным.

5.3 Образование смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном или тиокетоном Михлера в водных растворах

Для подтверждения предположения о закономерностях образования смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном на поверхности кремнезёмов исследовано образование комплексов палладия(II) и меди(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой (МСК) и дитизоном в водных растворах при их различных мольных отношениях. Возможность образования смешаннолигандных комплексов палладий(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой исследована также на примере координации другого серосодержащего реагента – тиокетона Михлера (ТКМ), образующего в растворах интенсивно окрашенные комплексы с палладием(II).

После прибавления к водным растворам, содержащим Pd(II) и МСК при их мольных отношениях от 1:1 до 1:10 $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора дитизона или ТКМ наблюдается окрашивание растворов в красный цвет, но только до соотношения 1 : 4 (рисунок 43 *а*). В спектре поглощения данных растворов присутствует полоса поглощения с максимумом при 530 нм, характерная для комплексов палладия(II) с дитизоном или ТКМ, соответственно. Растворы при мольных отношениях Pd(II) : МСК $\geq 1 : 4$ имеют зеленоватый цвет, характерный для свободного реагента – дитизона и/или ТКМ.

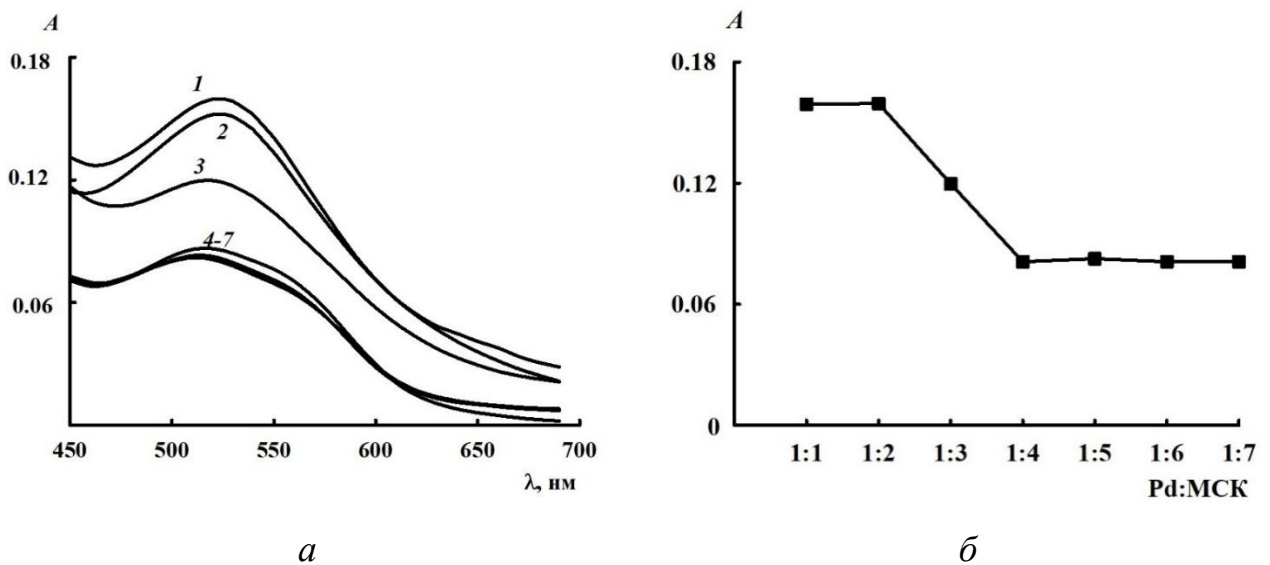
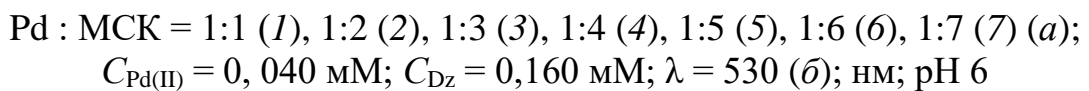


Рисунок 43 – Спектры поглощения (*а*) и зависимость оптической плотности растворов (*б*) смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном в водном растворе при различных мольных отношениях:



Данный эффект связан с тем, что при соотношениях Pd(II) : МСК $< 1 : 4$ образуются координационно-ненасыщенные по МСК комплексные соединения Pd(II) и появляется возможность координации внешнего лиганда из раствора с образованием смешаннолигандного комплекса Pd(II), окрашенного в красный цвет. При соотношении Pd(II) : МСК $\geq 1 : 4$ в растворе образуется координационно-насыщенный по МСК комплекс $[\text{Pd}(\text{МСК})_4]^{6-}$ и координация внешнего лиганда

невозможна. На рисунке 44 в качестве приведена фотография растворов, содержащих смешаннолигандный комплекс палладия(II) с МСК и дитизоном.

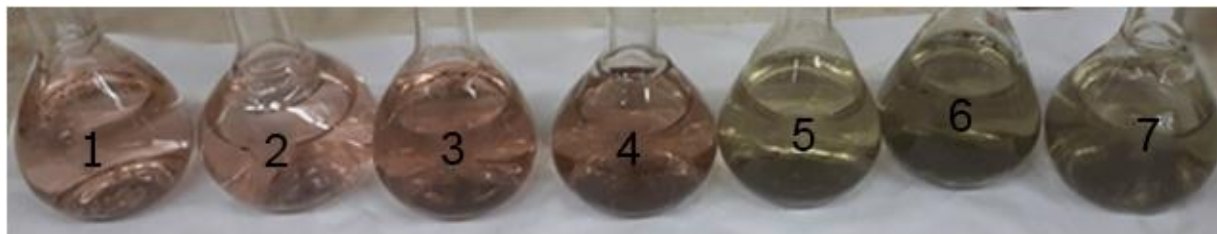


Рисунок 44– Фотография комплекса палладия(II) с 3- меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном в водных растворах

Как видно из рисунка 43 б, оптическая плотность растворов при фиксированной концентрации дитизона и отношении Pd(II) : МСК до 1 : 2 одинаковая. При увеличении отношения Pd(II) : МСК до 1 : 4 оптическая плотность растворов при $\lambda = 530$ нм снижается и в диапазоне мольных отношений от 1 : 4 до 1 : 10 остается постоянной. Аналогичные зависимости оптической плотности растворов от соотношения Pd(II) : МСК и фиксированной концентрации дитизона наблюдаются в растворах 1 М HCl и при pH 6.

Аналогичные эффекты наблюдаются при комплексообразовании палладия(II) с 3- меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и ТКМ. Из рисунка 47 видно, что образующийся комплекс палладия(II) с МСК и ТКМ при их различных мольных отношениях по интенсивности окраски практически соответствует окраске комплексов полученных с дитизоном, свидетельствующих об образовании комплексов палладия(II) одинакового состава. Образование координационно-насыщенных комплексов палладия(II) с дитизоном или ТКМ в растворе способствует объяснению образования смешаннолигандных комплексов на поверхности кремнезёмов с привитыми серосодержащими группами и внешним лигандом.

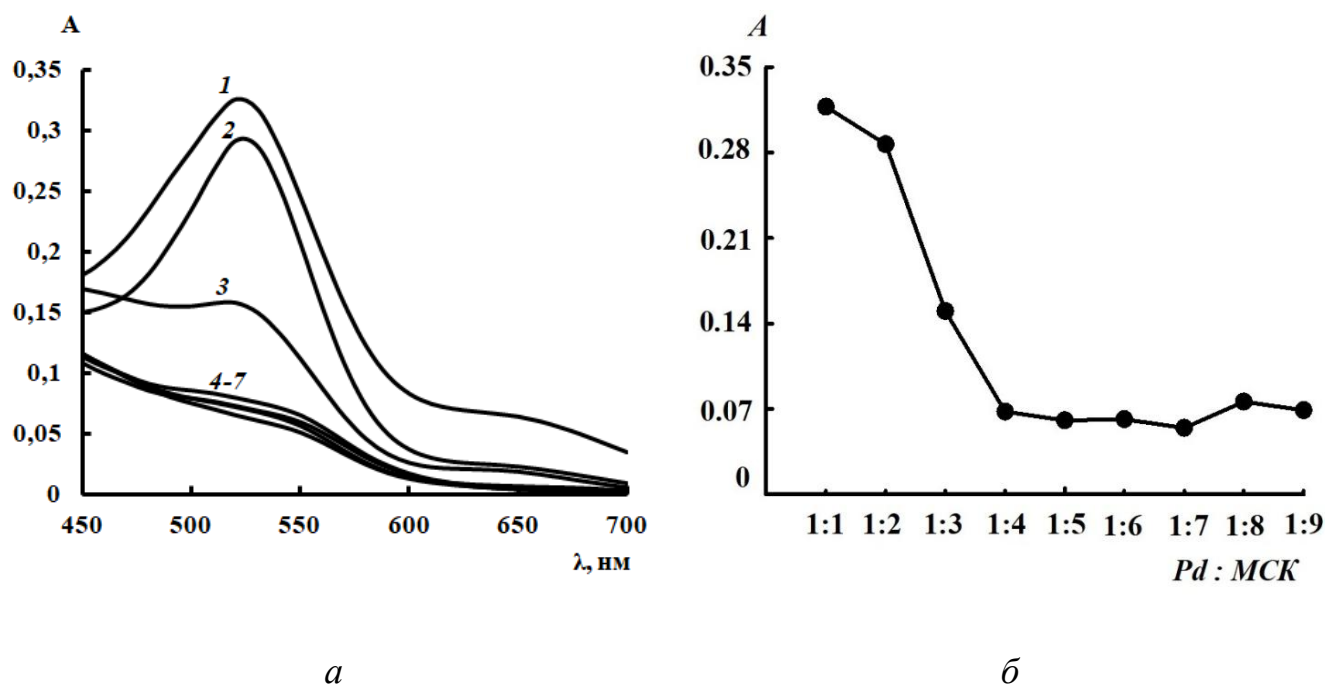


Рисунок 45 – Спектры поглощения (а) и зависимость оптической плотности растворов (б) смешаннолигандных комплексов палладия(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и тиокетоном Михлера в водном растворе при различных мольных отношениях:

Pd : MCK = 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4), 1:5 (5), 1:6 (6), 1:7 (7) (а);
 $C_{Pd(II)} = 0,040$ мМ/л; $C_{Dz} = 0,160$ мМ/л; $\lambda = 530$ (б); нм; рН 6

5.4 Образование смешаннолигандных комплексов меди(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном в водных растворах

При взаимодействии меди(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой и дитизоном концентрация металла оставалась постоянной во всех экспериментах и составляла 0,031 мМ, концентрация MCK варьировалась в диапазоне от 0 до 0,248 мМ, концентрация дитизона была фиксированной и составляла 0,124 мМ.

К растворам, содержащим 0,031 мМ меди(II) добавляли 3-меркапто-1-пропансульфоновую кислоту до ее соотношения с медью 1:1, 1:2, 1:3, 1:4, и до 1:8, добавляли водно-спиртовой раствор дитизона до его концентрации в растворе 0,124 мМ. При добавлении к растворам комплекса меди(II) с MCK, раствора дитизона с концентрацией 0,124 мМ окраска растворов резко приобретала коричневый цвет. Оптическая плотность растворов комплекса

меди(I) оставалась постоянной во всем диапазоне, что затрудняло полную идентификацию состава образующегося комплекса (рисунок 46).

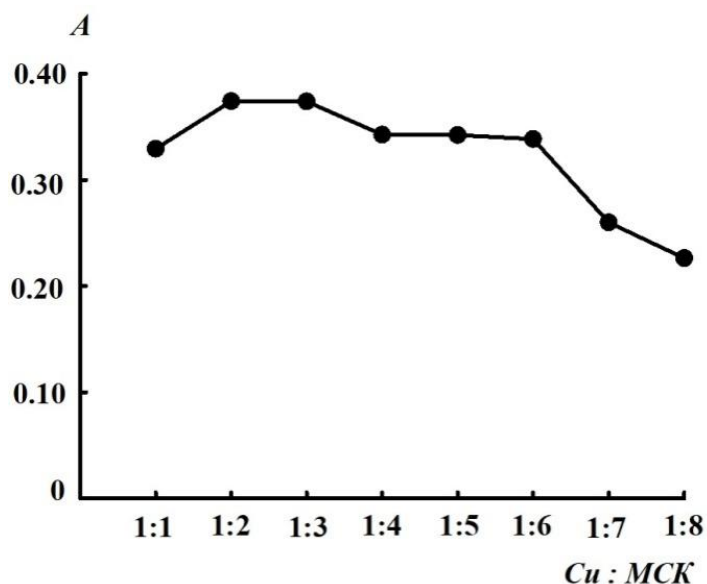


Рисунок 46 – Зависимость оптической плотности растворов смешаннолигандных комплексов меди(II) с 3-меркаптопропан-1-сульфоновой кислотой и дитизоном в водном растворе при различных мольных отношениях: Cu(II) : МСК: 1:1 (1), 1:2 (2), 1:3 (3), 1:4 (4), 1:5 (5), 1:6 (6), 1:7 (7), 1:8 (8); $C_{Cu(II)} = 0,031$ мМ; $C_{Дз} = 0,124$ мМ; $\lambda = 430$ нм

Процессы взаимодействия Cu(II) с МСК в растворах при их соотношении от 1:1 до 1:8 исследовали методом ЭПР. Полученные данные свидетельствуют о полном восстановлении Cu(II) до Cu(I) при соотношении Cu:МСК, равном 1:3 (рисунок 47).

Координационная сфера комплекса $[Cu(МСК)_4]^{6-}$ в растворе имеет плоско-квадратную структуру, а часть меркаптанов участвует в восстановлении меди(II) до меди(I). Однако при добавлении водно-спиртового раствора дитизона к раствору комплексов меди(I) с МСК приводит к уширению пиков при 3000 Гаусс, что свидетельствует об окислении меди(I) до меди (II).

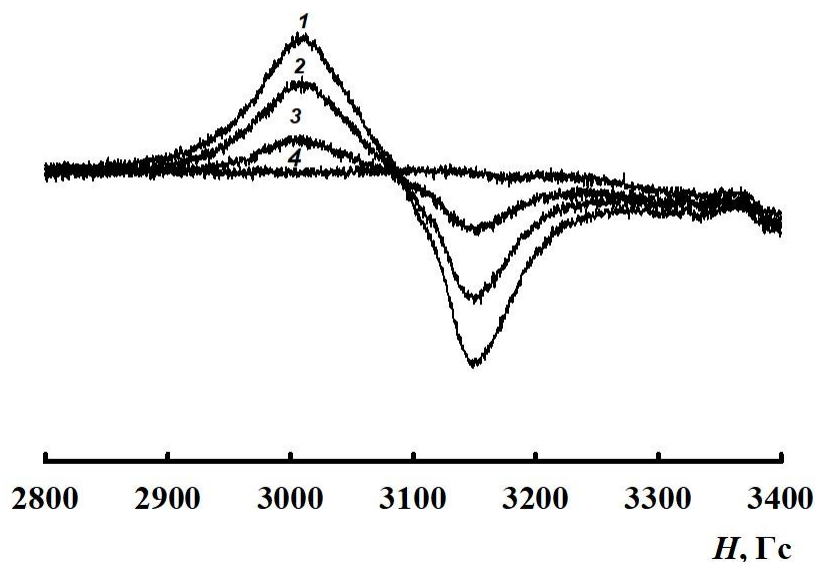
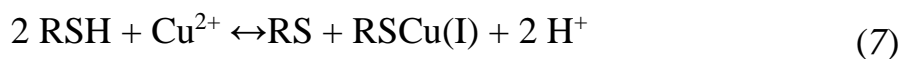
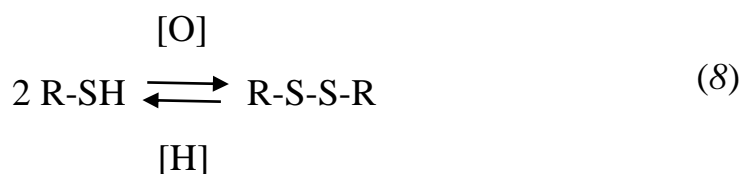


Рисунок 47– ЭПР спектры комплексов меди(II) с 3-меркапто-1-пропансульфоновой кислотой в водном растворе при рН 6 при мольных отношениях Cu(I) : МСК 1 : 0 (1), 1 : 1 (2), 1 : 2 (3), 1 : 3 (4);
 $C_{\text{Cu(II)}} = 0,031 \text{ мМ}$

Образование Cu(I) объясняется восстановительными свойствами меркаптанов и протекает согласно реакции:



Реакция обусловлена тем, что атом серы в меркаптанах является «мягким» донором электронов и легко образует комплексы с медью(II). При этом мягкое окисление превращает тиолы в дисульфиды, как показано на схеме:



На поверхности кремнезёмов с ковалентно закрепленными меркаптопропильными группами с их поверхностной концентрацией 0,07 ммоль/г

наблюдается сигнал ЭПР при 3000 Гаусс, отнесенный к остаточному содержанию меди(II) в виде аквакомплекса $g_{\parallel} = 2.18$, через несколько секунд повторной регистрации образца пик пропадал.

На поверхности МПС с концентрацией привитых групп 0,22 и 0,65 ммоль/г и сорбированной медью сигнал ЭПР отсутствовал, что указывало на диамагнитность поверхностного комплекса меди и её нахождения в составе поверхностного комплекса в степени окисления +1.

ГЛАВА 6 ПРИМЕНЕНИЕ КРЕМНЕЗЁМОВ С РАЗЛИЧНЫМ КОЛИЧЕСТВОМ ПРИВИТЫХ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Образование окрашенных поверхностных комплексов палладия(II) с привитыми серосодержащими группами и поверхностных смешаннолигандных комплексов палладия(II), серебра(I) и меди(I) с привитыми серосодержащими группами и дитизоном использовано при разработке методик их сорбционно-фотометрического определения непосредственно в фазе сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения. Рассмотрено влияние концентрации привитых серосодержащих групп на некоторые метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I) и Cu(I) в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами.

Статистическая обработка экспериментальных данных и расчет метрологических показателей выполнялись с применением программного обеспечения MS Office Excel 2010.

Были оценены следующие метрологические характеристики методик:

1. Показатель повторяемости, представляющий собой среднеквадратичное отклонение (СКО) результатов, полученных в условиях повторяемости;
 2. Показатель внутрилабораторной прецизионности, представляющий собой СКО результатов, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности;
- Результаты расчета метрологических характеристик для методик сорбционно-фотометрического определения элементов представлены в приложениях А, Б, В, Г.

6.1 Сорбционно-фотометрическое определение палладия(II) в виде комплексов с привитыми серосодержащими группами различной концентрации и в виде его смешаннолигандных комплексов с привитыми серосодержащими группами и дитизоном

Возрастание интенсивности окраски комплексов палладия(II) с серосодержащими группами, химически закрепленными на поверхности кремнезёмов, с увеличением его концентрации в фазе сорбентов положено в основу разработки методик его сорбционно-фотометрического определения.

Формы спектров диффузного отражения поверхностных комплексов палладия(II) с серосодержащими группами представляют собой ниспадающие кривые на границе видимой и ультрафиолетовой области, что затрудняет выбор длины волны для построения градуировочного графика. Для регистрации коэффициента диффузного отражения выбрали длину волны 410 нм, расположенную на плавном участке спектра диффузного отражения.

Влияние концентрации привитых серосодержащих групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) в виде комплексов с привитыми группами приведено в таблице 6.

Таблица 6 – Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) с использованием МПС, АПТМС с различным количеством привитых функциональных групп ($n=5$, $P=0,95$)

ХМК	$C_{ф.гр.},$ ммоль/г	ДОС, мкг/0.1 г сорбента	Предел обнаружения, мкг/0,1 г сорбента	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	S_r
МПС	0,24	1,0-50	0,3	0,13	0,10
	0,50	0,6-40	0,1	0,24	0,07
	0,70	0,2-20	0,05	0,30	0,05
АПТМС	0,12	1,4-70	0,6	0,07	0,04
	0,35	1,0-60	0,4	0,10	0,02
	0,50	0,5-40	0,1	0,15	0,02

Из рисунка 14 б (раздел 4.2) видно, что при одинаковом содержании палладия(II) на поверхности ХМК при увеличении поверхностной концентрации функциональных групп возрастает интенсивность окраски (увеличивается значение $F(R)$). С возрастанием поверхностной концентрации привитых функциональных групп от 0,24 до 0,70 ммоль/г при определении палладия(II) в виде окрашенного комплекса с привитыми группами на поверхности МПС, рассчитанный по 3S-критерию предел обнаружения снижается с 0,3 мкг до 0,05 мкг при использовании 0,1 г сорбента. Аналогичная зависимость наблюдается для кремнезёма, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами (рисунок 15 б, таблица 6). С увеличением поверхностной концентрации привитых N-пропил-N'-аллилтиомочевинных групп с 0,12 ммоль/г до 0,35 ммоль/г и далее до 0,50 ммоль/г предел обнаружения палладия снижается с 0,6 мкг до 0,1 мкг на 0,1 г сорбента. Таким образом, для достижения низких пределов обнаружения элементов в виде окрашенных комплексов с привитыми группами, их концентрация на поверхности кремнезёмов должна быть максимальной.

Величина предела обнаружения элементов с использованием кремнезёмов, химически модифицированных серосодержащими группами, также зависит от текстурных характеристик кремнезёма, используемого в качестве матрицы для синтеза сорбентов, в первую очередь от диаметра пор.

В качестве примера в таблице 7 приведены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения палладия(II) кремнезёмами разных марок, химически модифицированными меркаптопропильными группами с примерно одинаковой концентрацией привитых групп. Как видно из таблицы 7, при переходе от Силохрома С-80 к Силохрому С-120 и далее Silica gel 60 с уменьшением диаметра пор предел обнаружения палладия(II) снижается с 0,8 мкг до 0,3 мкг на 0,1 г сорбента.

Таблица 7 – Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) с применением кремнезёмов различных марок, химически модифицированных меркаптопропильными группами ($n = 5$, $P = 0,95$)

МПС	$C_{ф.гр.}$, ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	Пр.О, мкг/0,1 г сорбента	ДОС, мкг/0,1г	S_r
Silica gel 60	0,24	0,13	0,3	1-50	0,08
Силохром С-120	0,28	0,07	0,7	2-30	0,10
Силохром С-80	0,28	0,06	0,8	2-30	0,10

Как показано в Главе 5, при обработке 50%-ными водно-спиртовыми растворами дитизона сорбентов с серосодержащими группами и сорбированным палладием(II), на поверхности сорбентов образуются интенсивно окрашенные смешаннолигандные комплексные соединения палладия(II), содержащие во внутренней координационной сфере привитые группы и молекулы дитизона.

Окраска смешаннолигандных комплексов палладия(II) на поверхности сорбента МПС устойчива в течение 5 суток (даже в высушенном состоянии), на поверхности сорбента АТМС – в течение 2 суток, на поверхности ДТКС и ТДТС – в течение суток. Увеличение интенсивности полосы в спектре диффузного отражения с максимумом при 530 нм для АПТМС, ДТКС, ТДТС или при 540 нм для МПС, соответствующей смешаннолигандному комплексу палладия(II), с уменьшением концентрации привитых групп, приводит к снижению предела его обнаружения палладия в виде его смешаннолигандного комплекса с привитыми группами и дитизоном.

Появление окраски смешаннолигандных комплексов иона металла и ее интенсивность зависит от концентрации привитых функциональных групп: чем меньше концентрация привитых групп сорбента, тем при более низкой концентрации металла образуется окрашенный смешаннолигандный комплекс палладия(II) (рисунки 35, 36, 38).

Отсутствие окрашивания, соответствующего окраске смешаннолигандных комплексов, на начальных участках градуировочных графиков определяется

образованием на поверхности серосодержащих сорбентов при низких содержаниях сорбированного металла координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов палладия(II), не позволяющих координации внешнего лиганда – дитизона из раствора.

Из зависимостей $\Delta F(R)$ от концентрации палладия(II) (рисунок 35 б, з) определены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Pd(II) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми функциональными группами и дитизоном (таблица 8). Однако, рассчитать пределы обнаружения Pd(II) в виде смешаннолигандных поверхностных комплексов по $3s$ -критерию не представляется возможным, поскольку градуировочный график пересекает ось концентраций иона металла на поверхности сорбента (рисунок 35 б). Само понятие предела обнаружения в данном случае не имеет смысла и можно рассматривать лишь «минимальную определяемую или регистрируемую концентрацию» Pd(II), которую можно определить на фоне окраски сорбента с заданным уровнем достоверности, например, по $10s$ -критерию [143]. Тогда образцы с концентрациями Pd(II) ниже этого уровня будут соответствовать концентрациям меньше этой минимальной регистрируемой концентрации.

Минимальная регистрируемая концентрация (c_{min}) палладия(II) в виде его смешаннолигандного комплекса рассчитана для двух сорбентов, МПС и АПТМС с различной поверхностной концентрацией привитых групп. Как и ожидалось, минимальные регистрируемые концентрации увеличивались с увеличением поверхностной концентрацией привитых групп (таблица 8). Кроме того, с увеличением концентрации металла сигнал приближается к значению $\Delta F(R)$, которое остается постоянным независимо от дальнейшего увеличения концентрации. Возникающая в результате нелинейность при высоких концентрациях палладия(II) на поверхности сорбентов приводят к менее точным данным его определения, чем полученные при его более низких концентрациях.

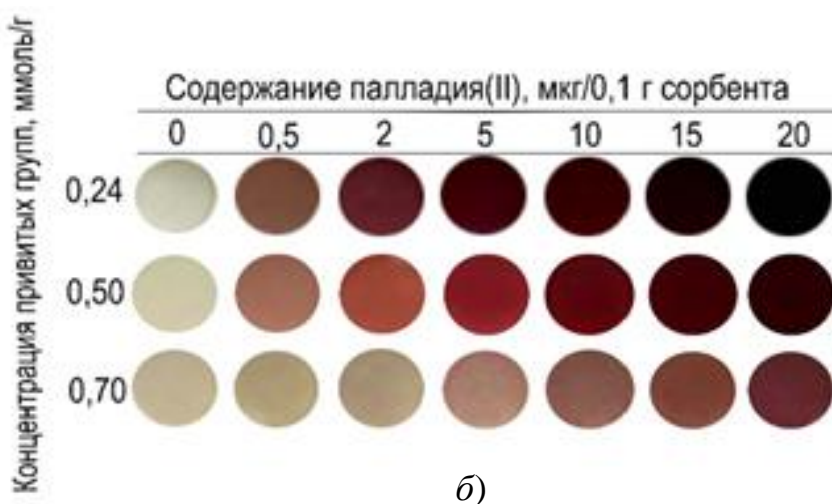
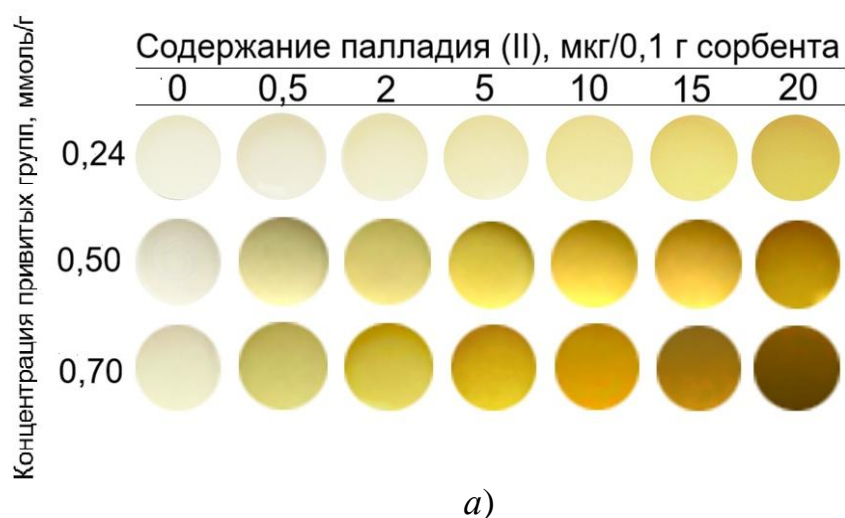
Таблица 8 – Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Pd(II) с использованием МПС, АПТМС с различным количеством привитых функциональных групп ($n=5$, $P=0,95$)

ХМК	$C_{ф.гр.}$ ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	C_{min} , мкг/0,1 г сорбента	ДОС, мкг/0,1г	S_r
МПС	0,24	1,84	0,2	0,2-20	0,04
	0,50	1,24	0,4	0,4-30	0,09
	0,70	0,05	0,6	0,6-20	0,10
АПТМС	0,12	0,13	0,2	0,2-20	0,04
	0,35	0,06	0,6	0,6-30	0,08
	0,50	0,03	0,7	0,7-50	0,11

Таким образом, пороговое значение сигнала $\Delta F(R)$ (или максимальная регистрируемая концентрация палладия(II)) ограничивается интенсивной окраской сорбентов, затрудняющей измерение низких значений коэффициента диффузного отражения. Максимальную регистрируемую концентрацию палладия(II) следует выбирать с осторожностью, поскольку она ниже для сорбентов с низкой поверхностной концентрацией привитых групп (0,07 – 0,30 ммоль/г), чем для сорбентов с высокой поверхностной концентрацией.

Образование окрашенных комплексов палладия(II) с привитыми меркаптопропильными группами и его окрашенных поверхностных смешаннолигандных комплексов с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном использовано при разработке методик его тест-определения в варианте цветowych шкал. Для построения цветowych шкал в качестве матрицы для синтеза сорбентов использовали кремнезём марки Silica gel 60, химически модифицированный меркаптопропильными группами с концентрацией 0,24 ммоль/г, 0,50 ммоль/г и 0,70 ммоль/г. Цветовой шаг визуального восприятия сигнала составляет от 2 мкг до 5 мкг на 0,1 г сорбента (рисунок 48). Тест-метод пригоден для визуального определения палладия(II) в интервале концентраций от 0,5 до 40 мкг/0,1 г сорбента.

В случае образования окрашенных поверхностных соединений Pd(II) с привитыми группами окраска сорбентов возрастает пропорционально увеличению концентрации привитых групп (рисунок 48 а), а в случае образования смешаннолигандных поверхностных комплексов палладия(II) наблюдается обратная зависимость – при увеличении концентрации привитых групп окраска сорбентов снижается (рисунок 48 б).



$C_{Дз} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; $V = 10$ мл; 0,1 г сорбента

Рисунок 48 – Фотографии цветowych шкал для визуального детектирования палладия(II) из растворов 1 М хлороводородной кислоты

Разработанные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения палладия(II) с использованием сорбентов МПС с различной поверхностной

концентрацией меркаптопропильных групп применены при определении его содержания в медно-никелевых шламах и автомобильном катализаторе дожигания топлива.

Методика определения палладия(II) в шламах медно-никелевого производства. Для определения палладия в шламах навеску пробы массой 1,0000 г помещали в сухой стеклоуглеродный тигель, который помещают в холодную муфельную печь и нагревают до 500 °С со скоростью нагрева 10 °С/мин, выдерживают в течение 30 мин. Тигель вынимают и охлаждают. После охлаждения к пробе приливают 20 мл смеси концентрированных HCl и HNO₃ (3 : 1) и растворяют при слабом нагревании. Далее раствор выпаривают досуха. К остатку добавляют 5 мл смеси концентрированной HCl и HNO₃ (3 : 1), растворяют, а затем выпаривают до влажных солей. Влажные соли растворяют в 5 мл концентрированной HCl, раствор снова выпаривают до влажных солей. Операцию проводят дважды. К влажным солям добавляют 10 мл концентрированной HCl и 10 мл деионизованной воды и растворяют при слабом нагревании (50 °С). При наличии нерастворимого осадка его отфильтровывают через бумажный фильтр “синяя лента”, фильтр с осадком помещают в корундовый тигель и озоляют в муфельной печи. К остатку после озоления добавляют пятикратный избыток пероксида натрия, перемешивают и сплавляют при 650°С в течение 20 мин. Плав выщелачивают 20 мл 2 М HCl. Растворы объединяют, помещают в мерную колбу емкостью 100 мл и доводят до метки 1 М HCl. После разложения 1 г образца и перевода в хлориды, раствор пробы переносят в колбу на 100 мл и доводят до метки 1 М HCl.

При определении палладия(II) в виде комплекса с привитыми группами в градуированную пробирку вместимостью 15 мл вводили 10 мл раствора медно-никелевого шлама и вносили 0,1 г сорбента с максимальной поверхностной концентрацией привитых групп (0,70 ммоль/г). Пробирку закрывали пробкой и перемешивали 5 мин. Раствор сливали, сорбент дважды промывали по 10 мл 1 М HCl для удаления адсорбированных ионов сопутствующих металлов, переносили

его в фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 410 нм. Содержание палладия(II) находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях.

При определении палладия(II) в виде смешаннолигандного комплекса в градуированную пробирку вместимостью 15 мл вводили 10 мл раствора медно-никелевого шлама и вносили 0,1 г сорбента с минимальной поверхностной концентрацией привитых групп (0,24 ммоль/г). Пробирку закрывали пробкой и перемешивали 5 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали водой до нейтральной реакции промывных вод, приливали 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора дитизона в 50%-ном водном растворе этилового спирта и перемешивали 5 мин. Раствор сливали, сорбент промывали 10 мл 50%-ного водного раствора этилового спирта для удаления адсорбированного дитизона, переносили во фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения при 540 нм. Содержание палладия(II) находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях.

Таблица 9 – Результаты определения палладия(II) использованием Silica gel 60, модифицированного меркаптопропильными группами, и дитизона ($n=3$, $P=0,95$)

Образец	Найдено		Критерий Стьюдента	
	Сорбционно-фотометрический метод	Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой метод	$t_{расч}^*$	$t_{табл}^*$
Палладий(II), г/т				
Шлам №1	37±3* 38±4**	38,5±0,7	2,12*	2,14*
Шлам №2	27±3* 28±3**	28,2±0,5	2,13*	2,14*

* в виде комплекса с привитыми меркаптопропильными группами

** в виде смешаннолигандного комплекса с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном

Так как $t_{\text{расч}} > t_{\text{табл}}$, оценка значения смещения незначима на фоне случайного разброса.

Приведенные в таблице 9 результаты сорбционно-фотометрического определения палладия(II) в виде его комплекса с меркаптопропильными группами и в виде смешаннолигандных комплексов с ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля меркаптопропильными группами и дитизоном в реальных объектах соответствуют результатам, полученным независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Результаты расчета метрологических характеристик для методики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) в шламах приведен в таблице А. 1 Приложения А.

Методика тест-определения палладия(II) в катализаторе дожига топлива. Вскрытие навески катализатора дожига топлива массой 0,5 г проводили по методике [133]. Раствор после вскрытия образца переносили в колбу на 100 мл и доводили до метки 1 М HCl. Отбирали аликвоту по 2 мл в градуированные пробирки с притертой пробкой объемом 25 мл, добавляли дистиллированную воду до метки 10 мл и перемешивали. Растворы отделяли от сорбентов декантацией, обрабатывали 10 мл 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона, далее сорбенты с неизвестной концентрацией переносили в ячейки фторопластовой пластины и перемещением вдоль эталонной шкалы визуально подбирали соответствие цвета окраски образца (рисунок 49).

Pd, мкг/0,1г: 0 0,5 2 5 10 15 20



$C_{\text{МПС}} = 0,50$ ммоль/г; $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; 0,1 г сорбента

Рисунок 49– Определение палладия(II) в виде смешаннолигандного комплекса в растворе после вскрытия катализатора дожига топлива с использованием тест-шкалы

Результаты тест-определения палладия(II) в катализаторе дожигания топлива, а также результаты, полученные по разработанной методике сорбционно-фотометрического определения палладия(II) и независимой методике атомно-эмиссионного определения палладия, приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Результаты тест-определения палладия(II) в автомобильном катализаторе дожигания топлива с использованием сорбента МПС

Образец	Тест метод n=25	Сорбционно- фотометрический метод n = 5; P = 0,95	АЭС-ИСП n = 5; P = 0,95
	Найдено Pd(II), мг/л		
Катализатор дожигания топлива	2,0 ±0,2	2,1±0,01	0,18 ± 0,01

Сопоставление полученных результатов с данными АЭС-ИСП определения палладия позволяет заключить, что разработанные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения палладия характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

6.2 Сорбционно-фотометрическое определение серебра(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном

Поверхностный комплекс серебра(I) с серосодержащими группами не имеет окраски, но после обработки 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона поверхность сорбентов с сорбированным серебра(I) окрашивается в оранжевый цвет, соответствующей окраске дитизонатов серебра(I) в водном растворе. С повышением концентрации серебра(I) на поверхности сорбентов интенсивность их окраски возрастает.

Изменение интенсивности окраски сорбентов с сорбированным серебром(I) при их обработке 50%-ным водно-спиртовым раствором дитизона происходит аналогичным образом для всех сорбентов (МПС, ДТКС и ТДТС) с различной

поверхностной концентрацией привитых функциональных групп (рисунок 36). С целью оценки C_{\min} сорбционно-фотометрического определения Ag(I) в виде смешаннолигандного комплекса использовали МПС с различной концентрацией привитых меркаптопропильных групп от 0,24 до 0,70 ммоль/г.

Увеличение количества привитых на поверхности кремнезёма меркаптопропильных групп приводит к снижению интенсивности окраски смешаннолигандных комплексов серебра(I) при его одинаковом содержании на поверхности сорбентов и, соответственно, к увеличению диапазона определяемых содержаний за счет повышения верхней границы определяемых содержаний.

Уменьшение количества привитых на поверхности кремнезёма меркаптопропильных групп приводит к возрастанию интенсивности окраски смешаннолигандных комплексов серебра(I) и, соответственно, к снижению минимально определяемой концентрации.

Данные эффекты связаны с образованием координационно-насыщенного (по привитому лиганду) комплекса серебра(I) и отсутствием возможности координации внешнего лиганда – дитизона из раствора. Количество координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов серебра(I) возрастает пропорционально увеличению количества привитых функциональных серосодержащих групп. При низкой концентрации серебра(I) и низкой концентрации привитых групп на поверхности серосодержащих сорбентов образуются окрашенные смешаннолигандные комплексы, а при низкой концентрации серебра(I) и высокой концентрации привитых групп смешаннолигандные комплексы не образуются. Из зависимостей функции Гуревича-Кубелки-Мунка от концентрации серебра(I) для сорбентов МПС с различной поверхностной концентрацией привитых групп (рисунок 36 б) оценены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Ag(I) (таблица 11).

Образование интенсивно окрашенных комплексов серебра(I) на поверхности кремнезёма, опробовали при тест-методике определения серебра(I) в варианте цветowych шкал.

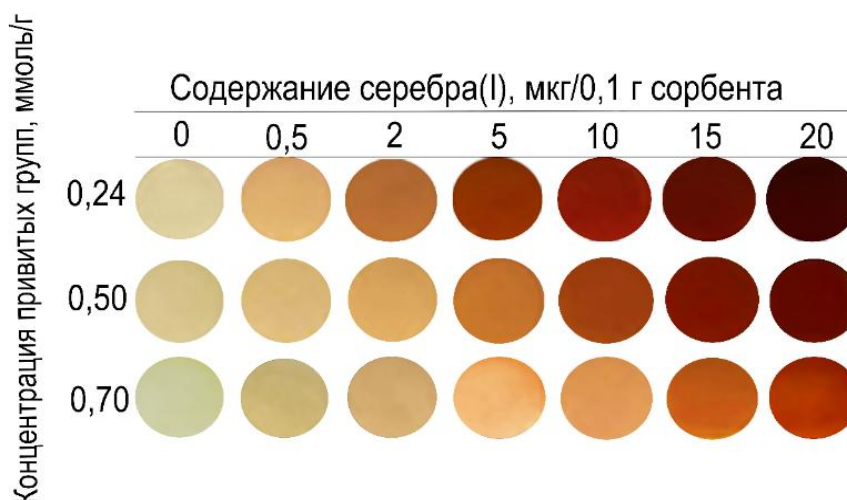
Таблица 11 – Метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения Ag(I) с использованием МПС с различным количеством привитых функциональных групп ($n=5, P=0,95$)

$C_{ф.гр.}$, ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S=\Delta y/\Delta x$	C_{min} , мкг/0,1 г сорбента	ДОС, мкг/0,1 г	S_r *
0,24	1,37	0,1	0,1 – 50	0,06
0,50	0,62	1	1 – 30	0,08
0,70	0,29	2,5	2,5 – 50	0,10

*при определении содержания иона металла на поверхности в 10 раз больше предела обнаружения

Цветовые шкалы сорбентов после сорбции Ag(I) при различной концентрации привитых функциональных групп приведены на рисунке 50.

Минимальная визуально определяемая концентрация серебра(I) составляет 0,2 мкг/0,1 г.



$C_{дз} - 5 \cdot 10^{-5} \text{ M}; V=10 \text{ мл}; 0,1 \text{ г сорбента}$

Рисунок 50 – Фотографии цветowych шкал для визуального определения серебра(I)

Разработанные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения серебра(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми

меркаптопропильными группами и дитизоном использованы при его определении в медицинском препарате «Протаргол».

Методика сорбционно-фотометрического определения серебра(I) в препарате «Протаргол». Таблетку препарата растворяли в 10 мл дистиллированной воды. Аликвоту (1,0 мл) помещали в фарфоровую чашку, дважды обрабатывали по 3 мл конц. HNO_3 , каждый раз упаривая до влажных солей, соли растворяли в 10 мл 0,1 М HNO_3 , переносили в колбу вместимостью 100 мл и доводили до метки 0,1 М HNO_3 . Аликвоту полученного раствора (1,0 мл) помещали в градуированную пробирку вместимостью 15 мл, добавляли 0,1 М HNO_3 до 10 мл, вносили 0,1 г силикагеля с поверхностной концентрацией привитых групп 0,24 ммоль/г. Пробирку закрывали пробкой и перемешивали 5 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. К сорбенту прибавляли 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора дитизона в 50%-ном растворе этилового спирта в воде, пробирку закрывали пробкой и перемешивали 5 мин. Раствор сливали, сорбент промывали 10 мл 50 %-ного водного раствора этилового спирта для удаления адсорбированного реагента. Сорбент вынимали из пробирки, помещали в фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 460 нм. Концентрацию серебра(I) находили по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. Результаты сорбционно-фотометрического определения серебра(I) приведены в таблице 12.

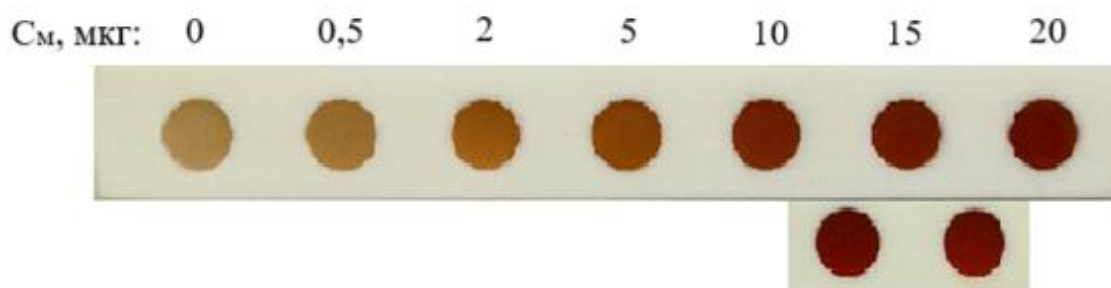
Таблица 12 – Результаты определения серебра(I) в медицинском препарате «Протаргол» с использованием Silica gel 60, модифицированного меркаптопропильными группами и дитизона ($n=5$, $P=0,95$)

Образец	Найдено, %, масс.				
	Сорбционно-фотометрический метод	Критерий Стьюдента, t_m (для $t_{\text{табл}}=2,14$)	Тест-метод	Критерий Стьюдента, t_m (для $t_{\text{табл}}=2,14$)	АЭС-ИСП
Препарат «Протаргол»	0,16±0,05*	0,57	0,20±0,05	1,65	0,15±0,03

*0.156–0.166% содержание серебра в протеинате серебра, которое составляет 7,8–8,3% в пересчете на металл

Из представленных данных, приведенных в таблице 12, следует вывод, о том, что расхождение между средними результатами незначимо ($t_{\text{эксп}} \leq t_{\text{табл}}$). При сравнении разработанных методик сорбционно-фотометрического и тест-определения серебра можно сделать вывод, что результаты разработанных методик соотносятся с полученными результатами АЭС-ИСП. Расчет показателей качества разработанных методик определения серебра(I) приведен в таблицах Б.1 и Б.2 приложения Б.

Методика тест-определения серебра(I) в препарате «Протаргол». Тест-определение серебра(I) в препарате «Протаргол» в виде смешаннолигандного комплекса с использованием Silica gel 60, химически модифицированного меркаптопропильными группами, осуществляли с использованием цветовой тест-шкалы, представленной на рисунке 51. Результаты определения серебра(I) в препарате «Протаргол» сопоставимы с результатами, полученными разработанным сорбционно-фотометрическим методом и методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (таблица 12) и совпадают с содержанием серебра, заявляемым производителем препарата.



$$C_{\text{МПС}} = 0,50 \text{ ммоль/г}; C_{\text{Дз}} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ М}; 0,1 \text{ г сорбента}$$

Рисунок 51– Фотографии цветowych шкал для визуального определения серебра(I)

Окраска образца примерно соответствует диапазону определения от 15 мкг/0,1 г до 20 мкг/0,1 г сорбента.

6.3 Сорбционно-фотометрическое определение меди(I) в виде смешаннолигандных комплексов с привитыми группами и дитизоном

Как и серебро(I), медь(I) не образует окрашенных комплексов с серосодержащими группами на поверхности ХМК.

На поверхности сорбентов МПС, содержащих медь, при обработке водно-этанольными растворами дитизона развивается желто-коричневая окраска, интенсивность которой возрастает пропорционально увеличению концентрации меди на поверхности сорбентов.

На начальных участках градуировочных зависимостей отсутствует окраска сорбентов, соответствующая смешаннолигандным комплексам меди(I) с привитыми группами и дитизоном (рисунок 39). Отсутствие окраски связано с образованием координационно-насыщенных комплексов меди(I) с привитыми меркаптопропильными группами. Диапазон концентраций меди(I) на поверхности сорбентов, в котором отсутствует окраска смешаннолигандных комплексов меди(I), зависит от концентрации привитых меркаптопропильных групп. С увеличением концентрации привитых групп с 0,22 ммоль/г до 0,50 ммоль/г и далее до 0,70 ммоль/г концентрация меди(I), до которой отсутствует окраска поверхностного смешаннолигандного комплекса возрастает с 1 мкг до 5 мкг и далее до 7 мкг меди(I) на 0,1 г сорбента. Верхняя граница определяемых содержаний меди(I) ограничена очень интенсивной окраской сорбентов, затрудняющих измерение низких значений коэффициента диффузного отражения.

В таблице 12 приведены метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения меди(I) в виде смешаннолигандных комплексов с использованием сорбентов МПС с различной концентрацией привитых групп.

Наименьшая определяемая концентрация меди(I) достигается с использованием сорбента МПС с концентрацией привитых групп 0,22 ммоль/г. Диапазоны определяемых содержаний изменяются с увеличением поверхностной концентрации привитых функциональных групп сорбента.

Проведена оценка селективности определения меди в присутствии ряда катионов с использованием сорбента МПС с поверхностной концентрацией привитых групп 0,22 ммоль/г.

Сорбционно-фотометрическому определению 0,5 мкг/мл меди при pH 5 не мешают: 0,5 мкг/мл Fe(III), 5 мкг/мл Ni(II), Co(II), Fe(II); 10 мкг/мл Zn(II), Cr(III), Mg(II), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Hg(II). Мешающее влияние железа Fe(III) устраняли его восстановлением до Fe(II) аскорбиновой кислотой. Таким образом, способ сорбционно-фотометрического определения меди(I) в водных растворах с использованием сорбента МПС характеризуется достаточно высокой селективностью.

Таблица 13 – Метрологические характеристики методики сорбционно-фотометрического определения меди ($n = 5$; $P = 0.95$)

С _{ф.гр.} , ммоль/г	Коэффициент чувствительности $S = \Delta y / \Delta x$	ДОС, мкг/0,1 г	S _r *
0,22	0,71	1-20	0,08
0,50	0,45	5-30	0,1
0,70	0,21	7-50	0,1

* при определении содержаний меди в 3 раза больше минимально определяемой концентрации

Образование интенсивно окрашенных смешаннолигандных комплексов меди(I) на поверхности сорбентов МПС использовано для разработки методики её тест-определения в варианте цветовых шкал (рисунок 52). Для приготовления эталонной шкалы в три ряда пробирок вместимостью 15 мл вводили соответствующую концентрацию иона металла в виде раствора в 0,1 М HCl, добавляли NaOH до pH 6 и воду до 10 мл. В первый ряд пробирок вносили по 0,1 г сорбента МПС с концентрацией привитых групп 0,22 ммоль/г, во вторую – по 0,1 г сорбента с концентрацией привитых групп 0,50 ммоль/г, в третью – по 0,1 г сорбента с концентрацией привитых групп 0,70 ммоль/г. Пробирки закрывали пробками и перемешивали 10 мин. Растворы декантировали, сорбенты промывали

дважды по 10 мл дистиллированной водой, добавляли 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора дитизона в 50 %-ном растворе этилового спирта в воде и перемешивали 5 мин. Растворы сливали, сорбенты промывали 10 мл 50 %-ного раствора этилового спирта в воде и переносили в ячейки фторопластовой пластины последовательно с увеличением концентрации иона металла. В ячейку отдельной пластины помещали сорбент с неизвестной концентрацией металла, полученный ее сорбцией из промывных вод с последующей обработкой дитизоном. Путем перемещения образца вдоль контрольной пластины визуально подбирают соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией элемента окраске сорбента в контрольной пластине.

Минимальная визуально определяемая концентрация меди с использованием сорбента с концентрацией привитых групп 0,22 ммоль/г составляет 1 мкг/0,1 г сорбента, с концентрацией привитых групп 0,50 ммоль/г – 4 мкг/0,1 г сорбента, и с концентрацией 0,70 ммоль/г – 5 мкг/0,1 г сорбента.



Рисунок 52 – Фотографии тест-шкал для определения меди с использованием silica gel 60 с различной поверхностной концентрацией привитых меркаптопропильных групп

Разработанную сорбционно-фотометрическую методику использовали при определении меди в промывных водах участка травления медных трубок ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Красноярский край).

Методика сорбционно-фотометрического определения меди в промывных водах. В градуированные пробирки с притертой пробкой вместимостью 15 мл вводили от 0,1 до 50 мкг Cu(II) в виде раствора в 0,1 М HCl, добавляли раствор NaOH до pH 6 и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента МПС с различной концентрацией привитых групп. Пробирки закрывали пробками и перемешивали 10 мин. Раствор декантировали, сорбент промывали дважды 10 мл дистиллированной воды, добавляли 10 мл $5 \cdot 10^{-5}$ М раствора дитизона в 50 %-ном растворе этилового спирта в воде и перемешивали 5 мин. Растворы декантировали, сорбент промывали 10 мл 50 %-ного раствора этилового спирта в воде, переносили в фторопластовую кювету и регистрировали коэффициент диффузного отражения при 440 нм.

Правильность полученных результатов определения меди сорбционно-фотометрическим методом подтверждена их сопоставлением с результатами определения меди независимым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП). Найденное содержание меди представлено в таблице 14. Средний состав промывных вод приведен в таблице 15.

Таблица 14 – Результаты сорбционно-фотометрического определения меди в промывных водах с использованием кремнезёма марки silica gel 60 с поверхностной концентрацией привитых меркаптопропильных групп 0,22 ммоль/г ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец промывной воды	Найдено меди, мг/л		Критерий Стьюдента (для $\nu=1$, $P=0,95$)	
	Сорбционно-фотометрическое определение	АЭС-ИСП	$t_{\text{расч}}$	$t_{\text{табл}}$
Промывная ванна 1	10,2±0,5	10,4±0,2	1,47	2,14
Промывная ванна 2	8,3±0,5	8,4±0,1	1,30	2,14
Промывная ванна 3	5,8±0,4	6,0±0,2	1,62	2,14

Так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то оценка смещения незначима на фоне случайного разброса, то $\Theta = 0$.

Результаты сорбционно-фотометрического и АЭС-ИСП определения меди в виде смешаннолигандных комплексов с химически закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными группами и дитизоном в промывных водах характеризуются хорошей правильностью и повторяемостью.

Таблица 15 – Среднее содержание элементов в промывных водах участка травления медных трубок

Ион металла	Концентрация, мг/л	Ион металла	Концентрация, мг/л
Mg (II)	36,5	Zn (II)	0,06
Ca (II)	65,1	Cd (II)	0,0014
Sr (II)	0,9	Pb (II)	0,016
Fe общее	2,9	Al (III)	0,047
Co (II)	0,02	Cr общий	0,15
Ni (II)	0,03	Mn (II)	2,0

Алгоритм расчета показателей качества результатов анализа сорбционно-фотометрического определения меди в виде смешаннолигандных комплексов с химически закреплёнными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными группами и дитизоном в промывных водах представлен в таблице В. 1 приложения В.

6.4 Влияние концентрации привитых серосодержащих групп на метрологические характеристики методик низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I) и Cu(I)

Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения золота(I), серебра(I), и меди(I) с использованием кремнезёма марки silica gel 60 с различной поверхностной концентрацией привитых

меркаптопропильных групп в виде люминесцирующих комплексов с привитыми группами, приведены в таблице 16. Пределы обнаружения сорбционно-люминесцентного определения золота(I), серебра(I), и меди(I) рассчитаны по 3s-критерию из градуировочных зависимостей, представленных на рисунке 27.

Увеличение концентрации привитых меркаптопропильных групп приводит к повышению интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с функциональными группами сорбента и соответственно к повышению пределов обнаружения методики сорбционно-люминесцентного определения.

Таблица 16 – Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентных определения золота, серебра и меди с использованием кремнезёма марки silica gel 60 с различным количеством привитых меркаптопропильных групп (n = 5, P = 0,95)

Металл	$C_{ф.гр.}$ ммоль/Г	Пр.О. мкг/0,1Г	ДОС, мкг/0,1Г	S_r^*
Au(III)	0,08	0,26	0,89-5	0,01
	0,24	0,18	0,61-5	0,01
	0,50	0,08	0,25-5	0,04
Ag(I)	0,08	0,60	1,5-5	0,07
	0,24	0,16	0,5-5	0,04
	0,50	0,25	0,85-2	0,04
Cu(II)	0,08	0,08	0,3-2	0,03
	0,24	0,15	1-5	0,07
	0,50	0,22	1-5	0,06

*при определении содержаний металлов в 10 раз больше предела обнаружения

6.5 Химическое дифференцирование в спектроскопии диффузного отражения комплексов меди(I), серебра(I), золота(I), палладия(II) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном

Cu(II), Ag(I), Au(III) и Pd(II) извлекаются кремнезёмами, химически модифицированными серосодержащими группами. Координационно-ненасыщенные (по привитому лиганду) комплексы Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pd(II) с

ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля меркаптопропильными группами дополнительно координируют внешний лиганд – дитизон с образованием окрашенных поверхностных смешаннолигандных комплексов, имеющих в ряде случаев идентичные спектроскопические характеристики, что затрудняет их определение из одной пробы методом спектроскопии диффузного отражения.

Для повышения селективности использовали способ «химического дифференцирования», основанный на различном селективном реагентном разрушении поверхностных комплексов ионов металлов с функциональными группами и дитизоном. Ранее [128, 129] данный подход успешно реализован при определении Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pd(II) после последовательного разрушения их смешаннолигандных комплексов с привитыми меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера.

Для селективного разрушения поверхностных смешаннолигандных комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pd(II) с меркаптопропильными группами и дитизоном на поверхности МПС выбраны разрушающие реагенты, использованные в работах [127, 128] при их концентрациях в растворах: $1 \cdot 10^{-3} - 1$ М ЭДТА (для разрушения комплекса меди), $1 \cdot 10^{-2} - 1$ М NaBr (для разрушения комплекса серебра), $1 \cdot 10^{-2} - 0,1$ М Na₂S₂O₃ (для разрушения комплекса золота), $1 \cdot 10^{-2} - 1$ М тиомочевины (для разрушения комплекса палладия). О степени разрушения комплексов судили по уменьшению интенсивности полосы поглощения в спектре диффузного отражения (рисунок 53, 54).

Разрушающим реагентом для смешаннолигандного комплекса серебра(I) с привитыми группами и дитизоном является 1 М NaBr, также комплекс количественно разрушается при обработке 0,1 М Na₂S₂O₃ и 0,01 М раствором тиомочевины.

Для разрушения комплекса меди(II) применили 0,1 М раствор ЭДТА, при обработке $1 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ М растворами ЭДТА разрушающего влияния не обнаружено. На интенсивность СДО в случае действия разрушающих реагентов

на смешаннолигандный комплекс меди(II) оказывают растворы 0,1 М тиосульфата натрия и 0,01 М тиомочевины, и частично раствор 1 М NaBr.

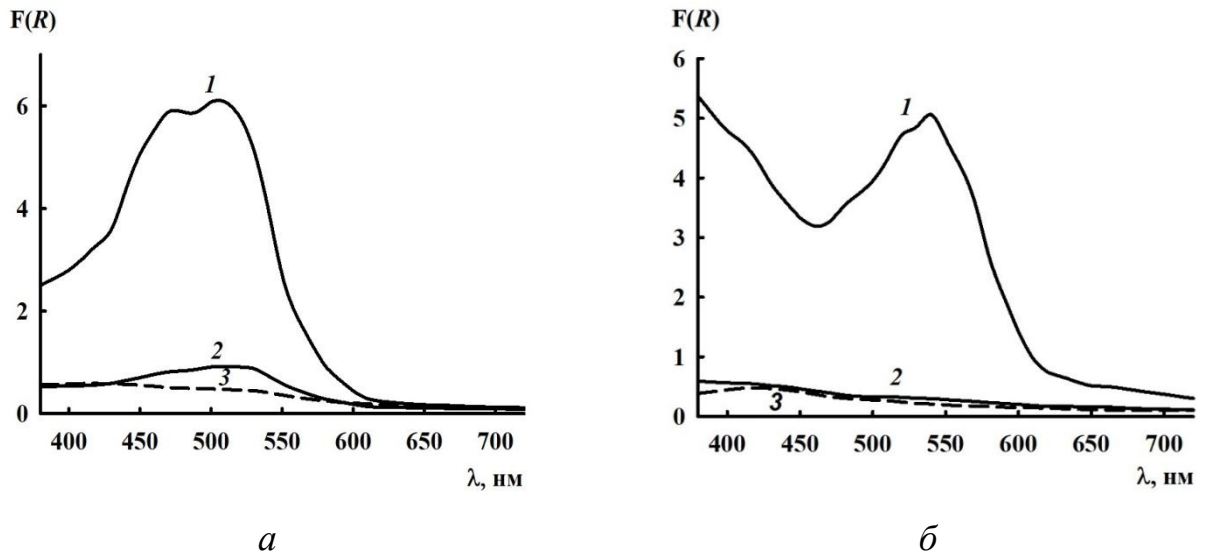


Рисунок 53 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов Ag(I) (а), Pd(II) (б), до (1) и после (2) обработки разрушающим реагентом:
 (а) – $C_{Ag(I)} = 10$ мкг (1), после обработки 1 М NaBr (2), 0 (3);
 (б) – $C_{Pd(II)} = 5$ мкг (1), после обработки 0,1 М Thio (2), 0 (3); $C_{ДЗ} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; рН=5; V = 10 мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

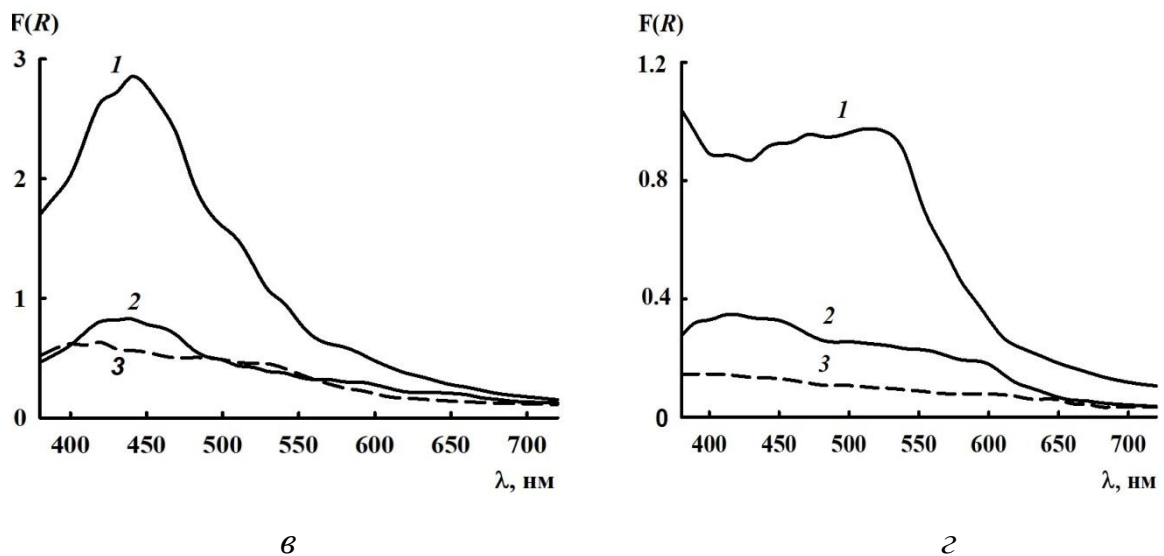


Рисунок 54 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов Cu(I) (а), Au(I) (б) до (1) и после (2) обработки разрушающим реагентом:
 (а) – $C_{Cu(I)} = 5$ мкг (1), после обработки 0,1 ЭДТА (2), 0 (3);
 (б) – $C_{Au(III)} = 50$ мкг, после обработки 0,1 М $Na_2S_2O_3$ (2), 0 (3); $C_{ДЗ} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; рН=5; V = 10 мл; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

Разрушение комплексов палладия(II) достигается полностью 0,1 М растворами тиомочевины, остальные применяемые разрушающие реагенты не оказывают заметного влияния на интенсивность СДО окрашенных комплексов палладия(II) с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном.

Как известно из Главы 5, золото(III) в виде смешаннолигандного комплекса образуется при высоких концентрациях (свыше 50 мкг/0,1 г сорбента), и только при обработке растворами 0,01 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и 0,1 М тиомочевины происходит разрушение его комплекса, о чем свидетельствует полное обесцвечивание поверхности МПС и уменьшение максимумов СДО при 520 нм (рисунок 54 з).

После разрушения каждого комплекса иона металла сорбент обрабатывали 50%-ным этанолом для удаления дитизона, выделившегося в результате разрушения комплекса.

Возможности химического дифференцирования исследованы при определении элементов в двойных и тройных системах смешаннолигандных комплексов, полученных в оптимальных условиях их образования.

В двойных системах смешаннолигандных комплексов Cu(I)-Ag(I) , Ag(I) - Pd(II) при pH 4 и Au(I)-Pd(II) из 1 М HCl солянокислых растворов разрушали комплекс меди(I) 0,1 М раствором ЭДТА, затем в первой и во второй системе разрушали комплекс серебра(I) 1 М раствором NaBr, в третьей системе комплекс золота(I) $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

В системе Ag(I)-Pd(II) и Au(I)-Pd(II) увеличение $F(R)$ при увеличении индивидуального поверхностного смешаннолигандного комплекса золота(I) или серебра(I) идентично увеличению $F(R)$ в зависимости от концентрации комплекса ионов металла в присутствии иона палладия(II). В качестве примера на рисунке 55 приведены спектры диффузного отражения при совместном присутствии комплексов Au(I) и Pd(II) на МПС после обработки 0,01 М растворами $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Красный дитизонат палладия(II) не разрушается, остается на поверхности сорбентов, окрашивая ее в красный цвет, что позволяет определять палладий(II) в присутствии больших количеств золота.

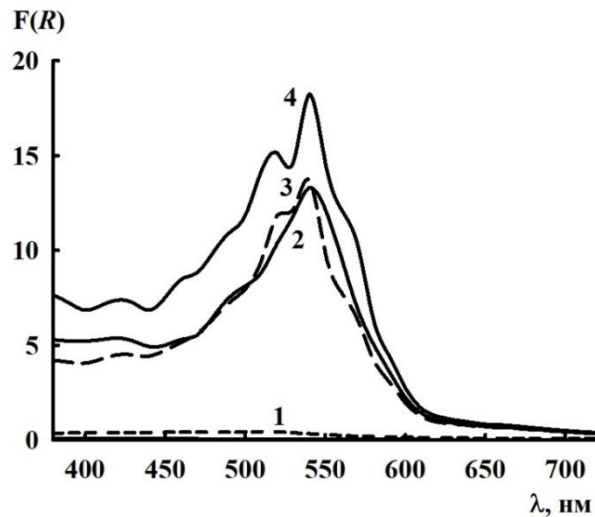


Рисунок 55 – Спектры диффузного отражения смешаннолигандных комплексов Pd(II) (2) в присутствии золота(III) (4) после обработки разрушающим реагентом 0,1 М $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (3), холостой опыт (1):
 $C_{\text{ДЗ}} = 5 \cdot 10^{-5}$ М; рН=5; $V = 10$ мл; $C_{\text{HCl}} = 1$ М; время контакта фаз 10 мин; 0,1 г сорбента

Это объяснение согласуется с тем фактом, что устойчивость комплексов металл-дитизон уменьшается в порядке $\text{Pd(II)} > \text{Au(III)} > \text{Ag(I)} > \text{Cu(II)}$.

В тройной системе $\text{Cu(I)}\text{--Au(I)}\text{--Pd(II)}$ при сорбции из 1 М HCl смешаннолигандные комплексы разрушали в следующей последовательности: комплекс меди(I) разрушали 0,1 М раствором ЭДТА, комплекс золота(I) $1 \cdot 10^{-2}$ М раствором $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Смешаннолигандный комплекс Pd(II) оставался неразрушимым на поверхности силикагеля. Комплекс палладия(II) полностью разрушается после обработки 0,01 М Thio .

В системе $\text{Cu(I)}\text{--Ag(I)}\text{--Pd(II)}$ при сорбции из хлоридных растворов разрушали сперва комплекс меди 0,1 М раствором ЭДТА, затем комплекс серебра. К смеси окрашенных комплексов после обработки растворами 0,1 М ЭДТА по уменьшению значения функции $F(R)$ можно определить медь, после

добавления 1 М NaBr определяется – серебро. На последней стадии можно определять палладий(II) непосредственно по интенсивности окраски комплекса палладия с привитыми меркаптопропильными группами и дитизоном.

Для определения палладия(II) в сульфидных медно-никелевых рудах использован способ «химического дифференцирования» на поверхности сорбента МПС с концентрацией привитых меркаптопропильных групп 0,50 ммоль/г. При сорбции МПС из растворов после вскрытия сульфидной медно-никелевой руды в среде 1 М HCl определению палладия(II) не мешают серебро(I) и медь(II), влияние золота(III) устраняли обработкой 0,1 М растворами тиосульфата натрия. Содержание палладия(II) определяли по интенсивности полосы поглощения в СДО с максимумами при 520 нм.

Правильность определения палладия(II) подтверждена результатами его определения методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (таблица 17).

Таблица 17 – Результаты определения содержания палладия в медно-никелевых шламах с использованием МПС и дитизона при «химическом дифференцировании» с помощью сорбционно-фотометрического метода ($n = 5$, $P = 0,95$)

Объект анализа	Содержание элемента, г/т		Критерий Стьюдента (для $\nu=1$, $P=0,95$)	
	Химическое дифференцирование	Аттестованное содержание	$t_{расч}$	$t_{табл}$
Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1	6,2±0,6	6,4±0,5	0,69	2,14
Руда сульфидная медно-никелевая ВП-2	6,42±0,53	6,63±0,45	0,81	2,14

Так как $t_{\text{расч}} < t_{\text{табл}}$, то оценка смещения незначима на фоне случайного разброса, то $\Theta = 0$.

Результаты проверки правильности разработанной методики каждого определяемого показателя представлены в таблице Г. 1 в приложения Г.

Таким образом, предлагаемый способ химического дифференцирования позволяет повысить селективность сорбционно-фотометрического определения элементов при их групповом присутствии с использованием кремнезёмов, химически модифицированных меркаптопропильными группами.

ВЫВОДЫ

1. На кремнеземах с серосодержащими функциональными группами сорбционная ёмкость по палладию(II) и серебру(I) возрастает с увеличением количества привитых групп. Сорбционная ёмкость по серебру(I) сопоставима с количеством закрепленных меркаптопропильных групп, а сорбционная ёмкость по палладию(II), сопоставимая с количеством закрепленных меркаптопропильных групп наблюдается только для сорбентов с низкой поверхностной концентрацией привитых групп (от 0,18 до 0,30 ммоль/г). При высокой концентрации привитых групп ($> 0,5$ ммоль/г) сорбционная ёмкость по палладию(II) значительно меньше количества закрепленных групп. На основании проведенных исследований сделано заключение об островковом заполнении поверхности кремнезёма серосодержащими функциональными группами.

2. На примере образования окрашенных комплексов Pd(II), Ru(III) и Os(III) с химически закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными и N-аллил-N-пропилтиомочевинными группами и люминесцирующих комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с меркаптопропильными группами при их различной поверхностной концентрации показано, что с увеличением концентрации закрепленных групп пропорционально возрастает интенсивность окраски комплексов Pd(II), Ru(III) и Os(III) и интенсивность люминесценции комплексов Ag(I), Au(I) и Cu(I) с привитыми группами.

3. Обработка бесцветных поверхностных комплексов серебра(I) и меди(I), а также комплексов палладия(II) с химически закрепленными меркаптопропильными группами 5×10^{-5} - 1×10^{-4} М растворами дитизона приводит к окрашиванию сорбентов в оранжево-красный цвет. Появление окраски свидетельствует о координации внешнего лиганда – дитизона из раствора и образовании на поверхности сорбентов смешаннолигандных комплексов серебра(I), меди(I) и палладия(II), содержащих во внутренней координационной сфере меркаптопропильные группы и дитизон. Показано, что уменьшение

поверхностной концентрации привитых серосодержащих групп приводит к увеличению интенсивности окраски сорбентов со смешаннолигандными комплексами Pd(II), Ag(I) и Cu(I).

4. При одинаковой концентрации химически закрепленных меркаптопропильных групп на поверхности узкопористого кремнезёма марки Silica gel 60 с диаметром пор порядка 6 – 8 нм наблюдается более интенсивная окраска поверхностных комплексов Pd(II), Ru(III) и Os(III) с привитыми группами, чем на поверхности мезопористого кремнезёма марки Силохром С-120 с диаметром пор 45 нм. В случае образования смешаннолигандных комплексов серебра(I) и меди(I) уменьшение диаметра пор химически модифицированных кремнезёмов приводит к снижению интенсивности окраски сорбентов со смешаннолигандными комплексами с меркаптопропильными группами и дитизоном.

5. Показано влияние концентрации химически закрепленных на поверхности кремнезёмов серосодержащих групп на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения Pd(II) в виде комплексов с привитыми группами, Pd(II), Au(I), Ag(I) и Cu(I) в виде смешаннолигандных комплексов, сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I) и Cu(I) в виде комплексов с привитыми группами.

На основании анализа проведенных исследований сформулировано правило: для достижения низких пределов обнаружения в методиках сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов в виде их комплексов с химически закрепленными на поверхности кремнезема группами, концентрация привитых групп должна быть максимальной, а для достижения низких пределов обнаружения ионов металлов в виде их смешаннолигандных комплексов концентрация привитых групп должна быть минимальной.

Методики сорбционно-фотометрического и тест-определения ионов металлов опробованы при определении палладия в медно-никелевых шламах,

серебра в медицинском препарате «Протаргол», меди в природных водах и техногенных водах гальванического производства.

6. Показана возможность применения способа «химического дифференцирования» в спектроскопии диффузного отражения поверхностных смешаннолигандных комплексов Pd(II), Au(I), Ag(I) и Cu(I) с ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма меркаптопропильными группами и дитизоном, основанный на последовательном селективном разрушении поверхностных комплексов ионов металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Velarde, L. Adsorption of heavy metals on natural zeolites: A review / L. Velarde, M. S. Nabavi, E. Escalera [et al.] // *Chemosphere*. – 2023. – Vol. 328. – P. 138508.
2. Yang, X. Clay minerals and clay-based materials for heavy metals pollution control / X. Yang, Yi. Zhou, J. Hu [et al.] // *Science of the total environment*. – 2024. – Vol. 954. – P. 176193.
3. Буслаева, Т.М. Выделение палладия из технологических растворов сорбцией на химически модифицированном кремнеземе / Т.М. Буслаева, Е.В. Волчкова, П.Г. Мингалев, И.В. Борягина // *Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия*. – 2025. – Т. 31, № 2. – С. 41-54.
4. Лисичкин, Г.В. Химически модифицированные кремнеземы в сорбционно-инструментальных методах анализа / Г.В. Лисичкин, А.Ю. Оленин // *Журнал общей химии*. – 2021. – Т. 91, № 5. – С. 794-815.
5. Feisal, N.A.S. A comprehensive review of nanomaterials for efficient heavy metal ions removal in water treatment / N.A.S. Feisal, N.H. Kamaludin, M.A. Ahmad, T.N B. Tengku Ibrahim // *Journal of water process engineering*. – 2024. – Vol. 64. – P. 105566.
6. Tian, Ya. Iron-based materials for immobilization of heavy metals in contaminated soils: A critical review / Ya. Tian, G. Qu, R. Xu [et al.] // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2024. – Vol. 12, No. 5. – P. 113741. 7.
7. Chen, L. Synthesis of carbon disulfide modified chitosan resin and its adsorption properties for palladium(II) in wastewater / L. Chen, K. Wu, M. Zhang, N. Liu, C. Li, J. Qin, Q. Zhao, Z. Ye // *Chemical engineering journal*. – 2023. – Vol. 466. – P. 1430828.
8. Lee, J.C. Separation of platinum, palladium and rhodium from aqueous solutions using ion exchange resin: A review / J.C. Lee, Kurniawan, H.J. Hong [et al.] // *Separation and purification technology*. – 2020. – Vol. 246. – P. 116896.

9. Kononova, O. N. Ion exchange extraction of platinum(IV) and palladium(II) from hydrochloric acid solutions / O. N. Kononova, E. V. Duba, N. I. Shnaider, I. A. Pozdnyakov // *Russian journal of applied chemistry*. – 2017. – T. 90, № 8. – P. 1239-1245.
10. Fujiwara, M. Tanaka, M. Preparation of an anion-exchange resin with quaternary phosphonium chloride and its adsorption behaviour for noble metal ions / M. Fujiwara, T. Matsushita, T. Kobayashi, Y. Yamashoji, M. Tanaka // *Analytica chimica acta*. – 1993. – Vol. 274, № 2. – P. 293-297.
11. Suzuki, T. Adsorption behavior of VII group elements on tertiary pyridine resin in hydrochloric acid solution / T. Suzuki, Y. Fujii, M. Ozawa [et al.] // *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*. – 2009. – Vol. 282, № 2. – P. 641-644.
12. Cyganowski, P. A mini-review on anion exchange and chelating polymers for applications in hydrometallurgy, environmental protection, and biomedicine / P. Cyganowski, A. Dzimitrowicz // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, № 4. – P. 784.
13. Hubicki, Z. Studies of the selective removal of micro-quantities of platinum(IV) ions from macro-quantities of model solutions of aluminium, copper, iron, nickel and zinc chloride on anion-exchangers of various types / Z. Hubicki, G. Wójcik // *Adsorption science & technology*. – 2006. – Vol. 24, № 7. – P. 559-569.
14. Cyganowski, P. Synthesis of adsorbents with anion exchange and chelating properties for separation and recovery of precious metals—A Review / P. Cyganowski // *Solvent extraction and ion exchange*. – 2020. – Vol. 38, № 2. – P. 143-165.
15. Grad, O. Precious metals recovery from aqueous solutions using a new adsorbent material / O. Grad, M. Ciopec, A. Negrea [et al.] // *Scientific reports*. – 2021. – Vol. 11, № 1. – P. 2016.
16. Xie, Q. Selective chelating precipitation of palladium metal from electroplating wastewater using chitosan and its derivative / Q. Xie, G. Liang, T. Lin [et al.] // *Adsorption science and technology*. – 2020. – Vol. 38, № 3-4. – P. 113-126.

17. Tofan, L. Chelating polymers with valuable sorption potential for development of precious metal recycling technologies / L. Tofan, R. Wenkert // *Reviews in chemical engineering*. – 2020. – № 6/II.
18. Mladenova, E. Solid-phase extraction in the determination of gold, palladium, and platinum / E. Mladenova, I. Karadjova, D. L. Tsalev // *Journal of separation science*. – 2012. – Vol. 35, № 10-11. – P. 1249-1265.
19. Ehrlich, H. V. Trends in Sorption Recovery of Platinum Metals: A Critical Survey / H. V. Ehrlich, T. M. Buslaeva, T. A. Maryutina // *Russian journal of inorganic chemistry*. – 2017. – Vol. 62, № 14. – P. 1797-1818.
20. Mokhodoeva, O. B. Sorption preconcentration in combined methods for the determination of noble metals / O. B. Mokhodoeva, G. V. Myasoedova, I. V. Kubrakova // *Journal of analytical chemistry*. – 2007. – Vol. 62, № 7. – P. 607-622.
21. Sánchez, J. M. The selective adsorption of gold (III) and palladium (II) on new phosphine sulphide-type chelating polymers bearing different spacer arms / J. M. Sánchez, M. Hidalgo, V. Salvadó, // *Reactive and functional polymers*. – 2001. – Vol. 46. – P. 283-291.
22. Iglesias, M. Recovery of palladium(II) and gold(III) from diluted liquors using the resin duolite GT-73 / M. Iglesias, E. Antico, V. Salvado // *Analytica chimica acta*. – 1999. – Vol. 381, № 1. – P. 61-67.
23. Chassary, P. Metal anion sorption on chitosan and derivative materials: A strategy for polymer modification and optimum use / P. Chassary, T. Vincent, E. Guibal // *Reactive and functional polymers*. – 2004. – Vol. 60, № 1-3. – P. 137-149.
24. Nikoloski, A. N. Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins / A. N. Nikoloski, K. L. Ang, D. Li // *Hydrometallurgy*. – 2015. – Vol. 152. – P. 20-32.
25. Буслаева, Т. М. Применение азоти серосодержащих химически модифицированных кремнеземов для селективной сорбции палладия / Т. М. Буслаева, Е. В. Волчкова, И. В. Борягина // *Цветные металлы*. – 2024. – № 1. – С. 24-32.

26. Kang, T. Highly selective adsorption of Pt^{2+} and Pd^{2+} using thiol-functionalized mesoporous silica / T. Kang, Y. Park, J. Yi // *Industrial and engineering chemistry research*. – 2004. – Vol. 43, № 6. – P. 1478-1484

27. Trieu, Q. An. Interfacial study of surface-modified ZrO_2 nanoparticles with thioctic acid for the selective recovery of palladium and gold from electronic industrial wastewater / Q. An. Trieu, S. Pellet-Rostaing, G. Arrachart [et al.] // *Separation and purification technology*. – 2020. – Vol. 237. – P. 116353.

28. Моросанова, Е.И. Имобилизованные на силикагеле N,O,S-содержащие макроциклические соединения для разделения ионов металлов в варианте ТСХ / Е.И. Моросанова, И.М. Максимова, Ю.А. Золотов // *Журнал аналитической химии*. – 1992. – Т. 47, № 10-11. – С. 1854.

29. Семенова, Н.В. Динамическая модификация силикагеля с привитыми гидрофобными группами комплексообразующими реагентами и последующая сорбция металлов / Н.В. Семенова, Е.И. Моросанова, Ю.А. Золотов, И.В. Плетнев // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 390.

30. Kiselev, A. V. Adsorption of triethylamine and water vapor and the modification of silica surface by gaseous trimethylchlorosilane / A. V. Kiselev, B. V. Kuznetsov, S. N. Lanin // *Journal of colloid and interface science*. – 1979. – Vol. 69, № 1. – P. 148-156.

31. Rodrigues, D. M. Imidazolium-based ionic liquid silica xerogel as catalyst to transform CO_2 into cyclic carbonate / D. M. Rodrigues, L. M. Dos Santos, F. L. Bernard [et al.] // *SN Applied sciences*. – 2020. – Vol. 2, № 12. – P. 1-11.

32. Rouquerol, J. Unger Recommendations for the porous solids / J. Rouquerol, D. Avnir, W. Fairbridge, D.H. Everett, J.H. Haynes, N. Pernicone, J.D.F. Ramsay, K.S.W. Sing, K.K. Unger // *Pure and applied chemistry*. – 1994. – Vol. 66, № 8. – P. 1739-1758.

33. Неймарк, И.Е. Силикагель, его получение, свойства и применение / И.Е. Неймарк, Р.Ю. Шейнфайн. – Киев: Наукова думка, 1973. – 200 с.

34. Киселев А. В. Межмолекулярные взаимодействия в адсорбции в хроматографии. М.: Высшая школа, 1986. – 360 с.
35. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
36. Душина, А. П. Силикагель - неорганический катионит [Текст] / А. П. Душина, В. Б. Алесковский; М-во высш. и сред. спец. образования РСФСР. Ленингр. технол. ин-т им. Ленсовета. Лаборатория микроэлементов и веществ высокой степени чистоты. – Ленинград: Госхимиздат. [Ленингр. отд-ние], 1963. - 91 с.
37. Fadeev, A. Yu. Geometric structural properties of bonded layers of chemically modified silicas / A. Yu. Fadeev, S. M. Staroverov // Journal of Chromatography A. – 1988. – Vol. 447, № C. – P. 103-116.
38. Пахнутова, Е. А. Синтез и исследование физико-химических свойств газохроматографического сорбента на основе кремнезема, модифицированного малонатом меди / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слижов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2016. – Т. 16, № 5. – С. 600-609.
39. Fadeev, A. Yu. Determination of fractal dimension of surface for some porous silicas / A. Yu. Fadeev, O. R. Borisova, G. V. Lisichkin // Russian Journal of physical chemistry A. – 1996. – Vol. 70, № 4. – P. 670-672.
40. Schmidt, H. The sol-gel process as a basic technology for nanoparticle-dispersed inorganic-organic composites / H. Schmidt, G. Jonschker, S. Goedicke, M. Mennig // Journal of sol-gel science and technology. – 2000. – Vol. 19, № 1-3. – P. 39-51.
41. Nuzul Fadzli, S.A.S. Sol-gel synthesis of novel silica hybrid xerogels: porous studies / S.A.S. Nuzul Fadzli, R. Shamsudin, S. Radiman, F. Zainuddin / Key engineering materials. – 2013. – Vol. 594-595. – P. 1003-1008.
42. Rabinovich M.E. Sol-Gel Processing General Principles // Sol-Gel Optics. Processing and Applications. Boston/Dordrecht/London, 1994. – P. 1-38.
43. Тертых, В. А. Химические реакции с участием поверхности

кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова; АН УССР, Ин-т химии поверхности. - Киев: Наук. думка, 1991. – 260 с.

44. Zub, Y. L. Surface heterogeneity of polysiloxane xerogels functionalized by 3-aminopropyl groups / Y. L. Zub, N. V. Stolyarchuk, M. Barczak, A. Dabrowski // Applied surface science. – 2010. – Vol. 256, № 17. – P. 5361-5364.

45. Dobryanskaya, G. I. Porous xerogels with a bifunctional surface layer of the composition $\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3\text{SH}/\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{H}_3$ / G. I. Dobryanskaya, I. V. Mel'nik, Y. L. Zub, A. Dabrowski // Russian journal of physical chemistry A. – 2007. – Vol. 81, № 3. – P. 339-345.

46. Hafidh, A. Design and synthesis of novel mesostructured nanohybrid materials as antimicrobials / A. Hafidh, H. Chaabane, F. Touati, F. Sediri // Journal of Molecular Structure. – 2024. – Vol. 1295. – P. 136611.

47. Максимова, И.М. Линейно-колористическое определение кобальта(II) и железа(III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях / И.М. Максимова, А.А. Кухто, Е.И. Моросанова, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 695.

48. Семенова, Н.В. Сорбционные патроны, нековалентно модифицированные 8-оксихинолином, для выделения, концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия и свинца / Н.В. Семенова, Е.И. Моросанова, И.В. Плетнев // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 5. – С. 477.

49. Моросанова, Е.И. Способ получения пористого диоксида кремния / Е.И. Моросанова, А.А. Великородный, Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов // Патент на изобретение RU 2139244 C1, 10.10.1999. Заявка № 98113454/12 от 06.07.1998.

50. Liu, H. Preparation of a novel silica-based N-donor ligand functional adsorbent for efficient separation of palladium from high level liquid waste / H. Liu, Sh. Ning, Z. Li [et al.] // Separation and purification technology. – 2022. – Vol. 296. – P. 121373.

51. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
52. Запорожец, О.А. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. // Успехи химии. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702-712.
53. Дидух-Шадрина, С.Л. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия / С. Л. Дидух-Шадрина, В. Н. Лосев, Н. В. Мазняк, А. К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, № 8. – С. 574-579.
54. Дидух-Шадрина, С.Л. Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов, для разделения, концентрирования и определения химических элементов / Дидух-Шадрина С.Л. Диссертация на соискание ученой степени доктора химических наук. – Новосибирск, 2023. – 385 с.
55. Mackenzie J. D. Past and present of sol-gel science and technology / J. D. Mackenzie // Journal of sol-gel science and technology. – 1994. Vol. 8. – P. 17-22.
56. Ibrahim W.A.W. Application of Solid-Phase Extraction for Trace Elements in Environmental and Biological Samples: A Review / W. A. Wan Ibrahim, L. I. Abd Ali, A. Sulaiman [et al.] // Critical reviews in analytical chemistry. – 2014. – Vol. 44, № 3. – P. 233-254.
57. Camel V. Solid phase extraction of trace elements / V. Camel // Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy. – 2003. – Vol. 58, № 7. – P. 1177-1233.
58. Пупышев, А. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии / А. А. Пупышев, Д. А. Данилова // Аналитика и контроль. – 2007. – Т. 11, № 2-3. – С. 131-181.

59. Leyden, E.D. Characterization and application of silylated substrates for the preconcentration of cations / D.E. Leyden, G.H. Luttrell, A.E. Sloan, N.J. de Angelis // *Anal. Chim. Acta.* – 1976. – Vol. 84. – P. 97-108.
60. Vansant, E.F. Characterization and chemical modification of the silica surface / E.F. Vansant, P. Van Der Voort, K.C. Vrancken. Elsevier.: 1995. – 553 p.
61. Allum, K.G. Supporter transition metal complexes. II Silica as the support / K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, S McKenzie, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – Vol. 87. – P. 203-216.
62. Allum, K.G. Supporter transition metal complexes. III Catalysts for the hydrogenation of olefins and dienes / K.G. Allum, R.D. Hancock, I.V. Howell, T.E. Lester, S McKenzie, R.C. Pitkethly, P.J. Robinson // *J. Organomet. Chem.* – 1975. – Vol. 107. – P. 393-405.
63. Зайцев, В.Н. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов / В.Н. Зайцев, Ю.В. Холин. – Харьков: Фолио, 1997. – 135 с.
64. Zaitsev, V.N. Acid-base properties of silica-based ion-exchanger having covalently bonded aminodi(methylphosphonic) acid // V.N. Zaitsev, L.S. Kostenko, N.G. Kobylinskaya // *Analytica chimica acta.* – 2006. – Vol. 565, № 2. – P. 157-162.
65. Fadeev, A. Yu. Structure and molecular organization of bonded layers of chemically modified silicas / A. Yu. Fadeev, G. V. Lisichkin // *Studies in surface science and catalysis.* – 1996. – Vol. 99. – P. 191-212.
66. Козлова, С.А. Особенности функционализации мезоструктурированных силикатов МСМ-41 и SBA-15 сульфидным модификатором / С.А. Козлова, Ю.Н. Зайцева, С.Д. Кирик // *Физика и химия стекла.* – 2014. – Т. 40, № 1. – С. 78-89.
67. Тертых, В. А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В. А. Тертых, Л. А. Белякова; АН УССР, Ин-т химии поверхности. – Киев: Наук. думка, 1991. – 260 с.
68. Zuo, G. Extraction of noble metals by sulfur-containing reagents and

solvent impregnated resins / G. Zuo, M. Muhammed // Solvent extraction and ion exchange. – 1995. – Vol. 13. – P. 879-899.

69. Jyothi, R. K. Liquid-liquid extraction of platinum from acidic solutions - A review / R. K. Jyothi, J. Y. Lee, J. S. Kim, J. S. Sohn // Solvent extraction research and development. – 2009. – Vol. 16. – P. 13-22.

70. Hubicki, Z. Recovery of palladium(II) from chloride and chloride–nitrate solutions using ion-exchange resins with S-donor atoms / Z. Hubicki, M. Leszczyńska, B. Łodyga, A. Łodyga // Desalination. – 2007. – Vol. 207, № 1-3. – P. 80–86.

71. Nikoloski, A. N. Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions / A. N. Nikoloski, K. L. Ang // Mineral processing and extractive metallurgy Review. – 2014. – Vol. 35, № 6. – P. 369-389.

72. Тертых В. А. Белякова Л. А. Особенности химического модифицирования кремнезема органическими соединениями // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 395-405.

73. Ohto, K. Precious metal extraction with thiol and dithioether derivatives of a trident molecule / K. Ohto, H. Furugou, T. Yoshinaga, S. Morisada, H. Kawakita, K. Inoue // Solvent extraction research and development, Japan. – 2017. – Vol. 24, № 2. – P. 77-88.

74. Venkatesan, K. A. Cobalt-extraction studies on dithiocarbamate grafted on silica gel surface / K. A. Venkatesan, T. G. Srinivasan, P. R. Vasudeva Rao // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects. – 2001. – Vol. 180, № 3. – P. 277-284.

75. Dimos, K. Synthesis and characterization of hybrid MCM-41 materials for heavy metal adsorption / K. Dimos, P. Stathi, M.A. Karakassides, Y. Deligiannakis // Microporous and mesoporous materials. – 2009. – Vol. 126, № 1-2. – P. 65-71.

76. Bernardis, F. L. A review of methods of separation of the platinum-group metals through their chloro-complexes / F. L. Bernardis, R. A. Grant, D. C. Sherrington

// *Reactive and Functional Polymers*. – 2005. – Vol. 65, № 3. – P. 205-217.

77. Selective and Preferential Separation of Rhodium (III) from Palladium (II) and Platinum (IV) Using a m-Phenylene Diamine-Containing Precipitant / K. Matsumoto, S. Yamakawa, K. Haga [et al.] // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 1-8.

78. Mladenova, E. Column solid phase extraction and determination of ultra-trace Au, Pd and Pt in environmental and geological samples / E. Mladenova, I. Dakova, I. Karadjova, M. Karadjov // *Microchemical journal*. – 2012. – Vol. 101. – P. 59-64.

79. Matsumoto, K. Selective and Mutual Separation of Palladium (II), Platinum (IV), and Rhodium (III) Using Aliphatic Primary Amines / K. Matsumoto, Y. Sezaki, S. Yamakawa, Y. Hata, M. Jikei // *Metals*. – 2020. – Vol. 10, № 3. – P. 324.

80. Коншина, Д. Н. Получение и исследование свойств силикагелей с ковалентно иммобилизованными азогидразонными (формазановыми) группами для извлечения благородных металлов / Д. Н. Коншина, В. В. Коншин, Р. Х. Дженлода [и др.] // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2014. – Т. 14, № 3. – С. 485-493.

81. Li, Z. Effect of aluminum and sodium on the sorption of water and methanol in microporous MFI-type zeolites and mesoporous SBA-15 materials / Z. Li, C. Rieg, A. K. Beurer [et al.] // *Adsorption*. – 2021. – Vol. 27, №. 1. – P. 49-68.

82. Luan, Z. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves / Z. Luan, Fournier J., Jan A., Wooten B., Miser, D. E. *Microporous and mesoporous materials*. – 2005. – Vol. 83, № 1-3. – P. 150-158.

83. Xu, S. Precise separation and efficient enrichment of palladium from wastewater by amino-functionalized silica adsorbent / S. Xu, S. Ning, Y. Wang, X. Wang, H. Dong, L. Chen, X. Yin, T. Fujita, Y. Wei // *Journal of cleaner production*. – 2023. – Vol. 396. – Art. 136479.

84. Barczak, M. Synthesis and application of thiolated mesoporous silicas for sorption, preconcentration and determination of platinum / M. Barczak, J. Dobrzyńska,

M. Oszust [et al.] // *Materials chemistry and physics*. – 2016. – Vol. 181. – P. 126-135.

85. Barczak, M. Amorphous and ordered organosilicas functionalized with amine groups as sorbents of platinum (II) ions / M. Barczak, R. Dobrowolski, J. Dobrzyńska [et al.] // *Adsorption*. – 2013. – Vol. 19, № 2-4. – P. 733-744.

86. Figueira, P. Periodic mesoporous organosilica with low thiol density – a safer material to trap Hg(II) from water / P. Figueira, M.A.O. Lourenço, E. Pereira, J.R.B. Gomes, P. Ferreira, C.B. Lopes // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2017. – Vol. 5, № 5. – P. 5043-5053.

87. Y. Shen, N. Thiol functionalization of short channel SBA-15 through a safe, mild and facile method and application for the removal of mercury(II) / Y. Shen, N. Jiang, S. Liu, C. Zheng, X. Wang, T. Huang, Y. Guo // *Journal of environmental chemical engineering*. – 2018. – Vol. 6, № 4. – P. 5420-543.

88. Torrejos, R. E. C. Multidentate thia-crown ethers as hyper-crosslinked macroporous adsorbent resins for the efficient Pd/Pt recovery and separation from highly acidic spent automotive catalyst leachate / R. E. C. Torrejos, E. C. Escobar, K. J. Parohinog [et al.] // *Chemical engineering journal*. – 2021. – Vol. 424. – P. 130379.

89. Пилипенко А.Т. Разнолигандные и разнометалльные комплексы и их применение в аналитической химии. М.: Химия, 1983. – 224 с.

90. Пахнутова, Е. А. Исследование адсорбционных свойств поверхности кремнеземов с привитыми комплексами малонатов переходных металлов / Е. А. Пахнутова, Ю. Г. Слизов, Ж. В. Фаустова // *Журнал физической химии*. – 2021. – Т. 95, № 7. – С. 1110-1117.

91. Тихомирова, Т. И. Особенности реакций комплексообразования на поверхности модифицированных кремнеземных сорбентов: сорбция и комплексообразовательная хроматография металлов / Т. И. Тихомирова, П. Н. Нестеренко // *Координационная химия*. – 2022. – Т. 48, № 10. – С. 615-624.

92. Mahmoud, M. E. Selective pre-concentration and solid phase extraction of mercury(II) from natural water by silica gel-loaded dithizone phases / M. E. Mahmoud, M. M. Osman, M. E. Amer // *Analytica chimica acta*. – 2000. - Vol. 415, № 1-2. – P.

33-40.

93. Kokorin, A. I. Spectroscopic study of ternary copper(II) complexes on a silica surface / A. I. Kokorin, N. N. Vlasova, A. A. Pridantsev & N. K. Dividenko // Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science. – 1997. – Vol. 46, № 10. – P. 1670-1676.

94. Yanovskaya, E. S. Formation of the mixed-ligand complexes of lead(II), cadmium(II), and zinc(II) sorbed on the surface of silicas with chemically immobilized N-propyl-N'-allylthiourea and mercaptopropyl groups / E. S. Yanovskaya, E. V. Nazarenko // Russian Journal of Inorganic Chemistry. – 2007. – Vol. 52, № 4. – P. 505-509.

95. Advances in the synthesis of new organic reagents for the determination of noble and heavy metals Savvin S.B., Gur'eva R.F. Journal of analytical chemistry. – 2003. – Т. 58. № 9. – С. 820-825.

96. Савин, С.Б. Модифицированные реагенты / С.Б. Савин, А.В. Михайлова // Журнал аналитической химии. – 1996. – Т. 51, № 1. – С. 52

97. Мацибура, Г.С., Тиокетон Михлера аналитический реагент для спектрофотометрического определения микроколичеств некоторых металлов в водах / Г.С. Мацибура, В.О. Рябушко // Химия и технология воды. – 1994. – Т. 16, №4. – С. 416-421.

98. Иванчев, Г. Дитизон и его применение / Г. Иванчев. – М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1961. – 450 с.

99. Яновская, Э.С. Комплексообразование ионов палладия, платины, золота и меди, сорбированных на поверхности химически модифицированных кремнеземов, с дитизоном / Э.С. Яновская, А.К. Трофимчук, Е.Н. Арендарюк, Е.А. Циганович // Журнал неорганической химии. – 2002. – № 3. – С. 404.

100. Дадашев, А. Д. Комплексообразующие свойства производных полигексаметиленгуанидина, химически закрепленных на поверхности кремнезема / А. Д. Дадашев, В. А. Тертых, Э. С. Яновская [и др.] // Журнал неорганической химии. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 547.

101. Luan, Z. Preparation and characterization of (3-aminopropyl)triethoxysilane-modified mesoporous SBA-15 silica molecular sieves / Z. Luan, J.A. Fournier, J. B. Wooten, D. E. Miser // *Microporous and mesoporous materials*. – 2005. – Vol. 83, № 1–3. – P. 150-158.

102. Wei, J. Aqueous Cu(ii) ion adsorption by amino-functionalized mesoporous silica KIT-6 / J. Wei, S. Chen, Y. Li, [et al.] // *RSC Advances*. – 2020. – Vol. 10, № 35. – P. 20504-20514.

103. Štandeker, S. Silica aerogels modified with mercapto functional groups used for Cu(II) and Hg(II) removal from aqueous solutions / S. Štandeker, A. Veronovski, Z. Novak, Ž. Knez // *Desalination*. – 2011. – Vol. 269, № 1–3. – P. 223-230.

104. Studies of the kinetics and isotherms of copper ions adsorption on APTES-modified silica materials / K. Kuśmirek, A. Świątkowski, M. Zienkiewicz-Strzałka, A. Deryło-Marczewska // *Desalination and Water Treatment*. – 2025. – Vol. 321. – P. 100965.

105. Лосев, В. Н. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами / В. Н. Лосев, Н. В. Мазняк, Е. В. Буйко, А. К. Трофимчук // *Аналитика и контроль*. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 81-85.

106. Eskina, V. V. Separation and preconcentration of platinum-group metals from spent autocatalysts solutions using a hetero-polymeric S, N-containing sorbent and determination by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry / V. V. Eskina, O. A. Dalnova, D. G. Filatova, V. B. Baranovskaya, Y. A. Karpov // *Talanta*. – 2016. – Vol. 159. – P. 103-110.

107. Яблоков, В. Е. Сорбционное концентрирование ионов кадмия и свинца в виде комплексов с унитиолом на поверхности силикагеля, модифицированного группами четвертичной аммониевой соли / В. Е. Яблоков, Н. В. Ищенко, С. А. Алексеев // *Журнал аналитической химии*. – 2013. – Т. 68, № 3. – С. 224.

108. Zhang, S. Synthesis of amidinothioureido-silica gel and its application to flame atomic absorption spectrometric determination of silver, gold and palladium with on-line preconcentration and separation / S. Zhang, Q. Pu, P. Liu [et al.] // *Analytica chimica acta*. – 2002. – Vol. 452, № 2. – P. 223-230.

109. Ozak, S. S. On-line Preconcentration of Pd(II) using polyamine silica gel filled mini column for flame atomic absorption spectrometric determination / S. S. Ozak, B. Karşlı , M. Imamoglu // *International journal of environmental research*. – 2017. – Vol. 11, № 5. – P. 1-12.

110. Meshkova, S.B. Increasing sensitivity of the luminescence determination of lanthanides using their complexes / S.B. Meshkova, P.G. Doga // *J. Anal. Chem.* – 2020. – T. 75, № 3. – С. 286-303.

111. Veerachalee, N. Complexation and spectrophotometric determination of cobalt(II) ion with 3-(2'-thiazolylazo)-2,6-diaminopyridine / N. Veerachalee, P. Taweema, A. Songsasen // *Kasetsart Journal - Natural Science*. – 2007. – Vol. 41, № 4. – P. 675-680.

112. Sharma, R.K. Chemically modified silica gel with 1-{4-[(2-hydroxybenzylidene)amino]phenyl}ethanone: Synthesis, characterization and application as an efficient and reusable solid phase extractant for selective removal of Zn(II) from mycorrhizal treated fly-ash samples / R.K. Sharma, A.i Puri, A. Kumar, A. Adholeya // *Journal of Environmental Sciences*. – 2013. – Vol. 25, № 6. – P. 1252-1261.

113. Коншина, Д. Н. Силикагель с ковалентно иммобилизованным тиосемикарбазидом для твердофазного концентрирования ртути / Д. Н. Коншина, В. В. Опенько, З. А. Темердашев [и др.] // *Аналитика и контроль*. – 2014. – Т. 18, № 4. – С. 451-457.

114. Лосев, В. Н. Сорбционно-фотометрическое определение рутения с использованием кремнезёмов, химически модифицированных производными тиомочевины / В.Н. Лосев, М.П. Бахтина, А.К. Трофимчук // *Изв. вузов. химия и хим. технология*. – 2006. – Т. 49, № 2. – С. 33-37.

115. Лосев, В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук, П.Н. Комозин // Журнал неорганической химии. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 640-644.

116. Лосев, В.Н. Сорбционно-фотометрическое определение осмия после его выделения из газовой фазы силикагелем, химически модифицированным меркаптогруппами / В.Н. Лосев, И.П. Бахвалова, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // Журнал аналитической химии. – 2004. – Т. 59, № 8. – С. 796-799.

117. Chernii, V. Ya. Selective Sorbents Based on Silica Modified with 1,10-Phenanthroline Derivatives for Fe(II) and Fe(III) Ions / V. Ya. Chernii, V. Ya. Demchenko, N. G. Kobylinska // Theoretical and experimental chemistry. – 2025. – Vol. 60. – P. 337-350.

118. Иванов, В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 103-105.

119. Иванов, В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ртути / В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. – 2001. – Т. 42, № 1. – С. 17-19.

120. Kobylinska, N. G. Luminescence performance of Cerium(III) ions incorporated into organofunctional mesoporous silica / N. G. Kobylinska, O. A. Dudarko, I. V. Melnyk, G. A. Seisenbaeva, V. G. Kessler // Microporous and mesoporous materials. – 2020. – Vol. 305. – Art. 110331.

121. Goncharova, L. A. Solid-phase luminescence determination of tetracycline in bottled water using chemically modified silica / L. A. Goncharova, N. G. Kobylinska, V. N. Zaitsev, M. E. Díaz-García // Journal of analytical chemistry. – 2017. – Vol. 72, № 7. – P. 724-733.

122. Rojas, F. S. Recent development in derivative ultraviolet/visible absorption spectrophotometry: 2004-2008. A review / F. S. Rojas, C. B. Ojeda // Analytica Chimica Acta. – 2009. – Vol. 635, № 1. – P. 22-44.

123. Sanchez Rojas, F. Derivative ultraviolet–visible absorption spectrometry and its analytical applications / F. Sanchez Rojas, C. Bosch Ojeda, J.M. Cano Pavon // *Talanta*. – 1988. – Vol, 35. – P. 753-761.

124. Skandari, H. H-point standard addition method - First derivative spectrophotometry for simultaneous determination of palladium and cobalt / H. Eskandari // *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006. – Vol. 63, № 2. – P. 391-397.

125. Мацибура, Г. С. Химическое дифференцирование в спектрофотометрии комплексов металлов с тиокетоном Михлера / И. Е. Калиниченко, В. О. Рябушко, Н. Ф. Фалендыш. Г. С. Мацибура // *Журнал аналитической химии*. – 1999. – Т. 54, №1. – С. 37-41.

126. Cox, J.J. The reaction of gold and dithizone / J. J. Cox, D. M. Servant // *Anal. Chim. Acta*. – 1973. – Vol. 66. – P. 123-129.

127. Marczenko, Z. Extractive separation and spectrophotometric determination of palladium and platinum with dithizone in the presence of stannous chloride / Z. Marczenko, S. Kuś, M. Mojski // *Talanta*. – 1984. – Т. 31, № 11. – С. 959-962.

128. Лосев, В.Н. Химическое дифференцирование в твердофазной спектрофотометрии комплексов серебра(I), золота(I) и палладия(II) с ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера / В.Н. Лосев, О.В. Буйко, Е.В. Бородина, А.К. Трофимчук // *Журн. аналит. химии*. – 2015. – Т. 70, № 4. – С. 365.

129. Biernat, J.F. Complexing and chelating agents immobilized on silica gel and related materials and their application for sorption of inorganic species / J.F. Biernat, B.J. Tarbet, J.S. Bradshaw, P. Konieczka, R.M. Izatt // *Sep. Purif. Methods*. – 1994. – Vol. 23. – P. 77.

130. Трофимчук, А.К. Сорбция селена (IV) на силикагелях с привитыми серосодержащими лигандами и его определение / А.К. Трофимчук, Е.А. Цыганович, М.Ф. Зуй, Н.А. Иващенко, Н.В. Кривошея // *Укр. хим. журн.* – 2008. – Т. 74, № 8. – С. 110-113.

131. Zhuravlev, L.T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model / L.T. Zhuravlev // *Colloids Surf., A.* – 2000. – Vol. 173, № 1-3. – P. 1-38.

132. Айлер, Р.К. Химия кремнезёма: растворимость, полимеризация, коллоидные и поверхностные свойства, биохимия: в 2 частях / Р. Айлер; пер. с англ. Л.Т. Журавлева, под ред. В.П. Прянишникова. Ч. 1. – М.: Мир, 1982. – 416 с.

133. Лосев, В.Н. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / В.Н. Лосев, Ю.В. Кудрина, А.К. Трофимчук // *Журнал аналитической химии.* – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 692-693.

134. Losev, V.N. Interaction between gold(III) and mercapto and disulfide groups covalently bound to a silica gel surface / V.N. Losev, E.V. El'suf'ev, E.V. Buiko, A.K. Trofimchuk, E.V. Andrianova // *Mendeleev Commun.* – 2004. – Т. 14, № 1. – С. 24-25.

135. Losev, V.N. Silver(I) sorption by silica gels chemically modified with mercaptopropyl or dipropyl disulfide groups / V.N. Losev, E.V. Buiko, E.V. El'suf'ev, N.V. Maznyak, A.K. Trofimchuk // *Russ. J. Inorg. Chem.* – 2006. – Т. 51, № 4. – С. 565-568.

136. Лосев, В.Н. Кремнезёмы, химически модифицированные серосодержащими группами, для концентрирования, разделения и определения благородных и цветных металлов: Автореф. Дисс. д-ра хим. наук: 02.00.02 / В.Н. Лосев. – Томск, 2007. – 42 с.

137. Лосев, В.Н. Закономерности образования смешанолигандных комплексов меди(I) с меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности кремнезёма, и тиокетоном михлера / В.Н. Лосев, Е.В. Буйко, О.В. Буйко, А.К. Трофимчук, Е.А. Циганович // *Журн. неорг. химии.* – 2009. – Т. 54, № 1. – С. 82-86.

138. Losev, V.N. Regularities in the sorption recovery of osmium in various oxidation states (VIII, VI, and IV) on silica chemically modified with thiourea

derivatives / V.N. Losev, M.P. Bakhtina, I.P. Bakhvalova [et al.] // *J. Anal.Ch.* – 2001. – V. 56, №. 4. – P. 341-347.

139. Буслаева, Т.М. Химия и спектроскопия галогенидов платиновых металлов / Т. М. Буслаева, Д. С. Умрейко, Г. Г. Новицкий и др. – Минск: Университетское, 1990. – 278 с.

140. Лосев, В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение золота, серебра и платины с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиодиазол-2-тиол)-N-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, С.И. Метелица, Е.В. Елсуфьев, А.К. Трофимчук // *Журнал аналитической химии.* – 2009. – Т. 64, № 9. – С. 926-932.

141. Лосев, В.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2-тиол)-N-пропилмочевинными группами / В.Н. Лосев, Е.В. Елсуфьев, С.И. Метелица [и др.] // *Журнал аналитической химии.* – 2009. – Т. 64, № 4. – С. 360-364.

142. Бырько, В.М. Дитиокарбаматы. (Аналит. реагенты) / В.М. Бырько; Отв. ред. Ю. И. Усатенко. – М.: Наука, 1984. – 342 с.

143. Mermet J. M. Limit of quantitation in atomic spectrometry: An unambiguous concept // *Spectrochim. Acta B.* – 2008. – V. 63. – P. 166.

144. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки: Рекомендации по межгосударственной стандартизации: издание официальное: утвержден и введен в действие приказом Росстандарта от 13.12.2011 N 1064-ст: взамен РМГ 61-2003: дата введения 2012-09-01 / разработан Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»). Москва: Стандартинформ, 2012. – 78 с. – Текст: непосредственный.

ПРИЛОЖЕНИЕ А

ОЦЕНКА ПОКАЗАТЕЛЕЙ КАЧЕСТВА МЕТОДИК СОРБЦИОННО-ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО И ТЕСТ-ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ В УСЛОВИЯХ ПОЛУЧЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ В ОДНОЙ ЛАБОРАТОРИИ

К показателям качества методики анализа относят показатели точности, правильности, повторяемости, воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности и другие показатели, характеризующие составляющие бюджета неопределенности или погрешности измерений, получаемые по методике анализа [144].

Для описания точности метода измерений используются два термина: «правильность» и «прецизионность». Правильность характеризует степень близости среднего арифметического значения результатов измерений к истинному или принятому опорному значению, прецизионность – степень близости результатов измерений друг к другу. Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности. Прецизионность зависит только от случайных факторов и не связана с истинным или условно истинным значением измеряемой величины.

Количественные показатели прецизионности включают среднеквадратическое отклонение (СКО) для повторяемости (σ_r), воспроизводимости (σ_R) и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{R,m}$). Оценка повторяемости, внутрилабораторной прецизионности, правильности и точности методики базировалась на результатах 16 контрольных измерений, каждое из которых включало два параллельных определения ($n=2$, $L=16$). Расчет метрологических характеристик производился согласно п.5. РМГ 61-2010 «Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа.

Оценка показателя повторяемости методики анализа:

Для каждой серии рассчитывается среднее арифметическое результатов единичного анализа $\bar{X}_{m,l}$ и выборочная дисперсия $S_{m,l}^2$ результатов измерений, полученных в условиях повторяемости, рассчитывается по формулам:

$$\bar{X}_{m,l} = \frac{X_1 + X_2}{N} \quad (10)$$

$$S_{m,l}^2 = \frac{\sum_{n=1}^N (X_{m,l,n} - \bar{X})^2}{N-1} \quad (11)$$

где N – число результатов единичного анализа (параллельных определений), полученных при проведении эксперимента.

На основе полученных значений для каждой серии измерений l ($L=16$) выборочных дисперсий проверяется гипотеза о равенстве генеральных дисперсий, используя критерий Кохрена:

$$G_{расч} = \frac{s_{m,l,max}^2}{\sum_{l=1}^L s_{m,l}^2} \quad (12)$$

Полученное значение сравнивается с табличным значением критерия Кохрена ($G_{расч}(v, f)$). Для этого используются параметры: $v = N - 1 = 1$ (связанный с максимальной дисперсией) и $f = L = 16$ (число суммируемых дисперсий) при доверительной вероятности 0,95. Если табличное значение ($G_{табл}$) меньше рассчитанного ($G_{расч}$), необходимо последовательно исключать выборочные дисперсии до тех пор, пока условие $G_{табл} \geq G_{расч}$ не будет выполнено.

Не исключенные из расчетов дисперсии считают однородными, далее по ним оценивается СКО, характеризующее повторяемость результатов единичного анализа (параллельных определений), по формуле:

$$S_{r,m} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{L'} (S_{m,l}^2)}{L'}} \quad (13)$$

где L' – число неотброшенных дисперсий. Показатель повторяемости в виде СКО ($\sigma_{r,l}$) устанавливается, принимая его равным S_r .

$$\sigma_{r,m} = S_{r,m} \quad (14)$$

Показатель повторяемости в виде предела повторяемости ($r_{n,m}$) вычисляется по формуле:

$$r_{n,m} = Q(P, n) * \sigma_{r,m} \quad (15)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $n=2$, $P=0,95$.

Оценка показателя внутрилабораторной прецизионности методики анализа

Вычисляется общее среднее значение результатов по сериям ($\overline{X_{m,l}}$), полученных в условиях промежуточной прецизионности и среднее квадратическое отклонение (S_m), характеризующее разброс средних арифметических ($\overline{X_{m,l}}$ – средних по серии) относительно общего среднего значения ($\overline{X_m}$):

$$\overline{X_m} = \frac{\sum_{l=1}^L \overline{X_{m,l}}}{L} \quad (16)$$

$$S_m = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^{L'} (\overline{X_{m,l}} - \overline{X_m})^2}{L-1}} \quad (17)$$

Далее устанавливается по критерию Граббса однородность выборки. Для этого по формулам вычисляется статистика Граббса:

$$GR_{\max} = \frac{\overline{X_{m,\max}} - \overline{X_{m,\text{cp}}}}{S_R} \quad (18)$$

$$GR_{\min} = \frac{\overline{X_{m,\text{cp}}} - \overline{X_{m,\min}}}{S_R} \quad (19)$$

И сравнивается с критическим значением $GR_{\text{табл}}$ для числа степеней свободы $f=L=16$, соответствующего числу серий результатов анализа и принятой доверительной вероятностью $P=0,95$. Для обеспечения достоверности результатов необходимо, чтобы выполнялись условия $GR_{\max} < GR_{\text{табл}}$; $GR_{\min} < GR_{\text{табл}}$, в случае их несоблюдения, соответствующие значения X_{\max} и/или X_{\min} будут исключены из последующих расчетов. При отсутствии выбросов (т.е. при выполнении указанных условий) все результаты измерений считаются однородными, и ни один из них не подлежит исключению. Промежуточная прецизионность результатов, полученных в условиях внутрилабораторной воспроизводимости, определяемая в виде СКО ($\sigma_{R,m}$), принимается равной $S_{R,m}$.

$$\sigma_{R,m} = S_{R,m} \quad (20)$$

Показатель внутрилабораторной прецизионности устанавливается в виде предела внутрилабораторной прецизионности (R_m) вычисляется по формуле:

$$R_m = Q(P,2) * \sigma_{R,m} \quad (21)$$

где $Q(P, n) = 2,77$ при $N=2, P=0,95$.

Оценка показателя правильности (систематической погрешности) методики анализа

Для оценки правильности методики определяется величина смещения (Θ). Оно рассчитывается как разница между общим средним значением всех результатов серии (\bar{X}_m) и аттестованным значением контрольного образца (раствора) (С)

$$\Theta = \bar{X}_m - C \quad (22)$$

Устанавливается значимость вычисленных значений Θ по критерию Стьюдента. Для этого рассчитывается значение t-критерия:

$$t_m = \frac{|\Theta|}{\sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}}} \quad (23)$$

где S_m^2 – дисперсия, характеризующая разброс средних арифметических результатов единичного анализа $\bar{X}_{l,m}$ относительно общего среднего значения результатов серии \bar{X}_m ;

$\Delta_{0,m}$ – погрешность аттестованного значения образца для контроля (раствора).

Полученное значение t сравнивают с табличным значением критерия Стьюдента $t_{\text{табл}}$ при числе степеней свободы $f=L-1=16-1=15$, при доверительной вероятности $P=0,95$. Если $t_{\text{расч}} \leq t_{\text{табл}}$, то оценка смещения незначима на фоне случайного разброса, и в этом случае ее принимают равной нулю ($\Theta = 0$). В противном случае оценка значения смещения значима на фоне случайного разброса и в этом случае может быть принято решение о введении в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики анализа, поправки на значение Θ , т.е. значение Θ , соответствующее содержанию $C - \Theta(C)$, вычитают из любого результата анализа, полученного по методике. При незначимости смещения (Θ) показатель правильности (Δ_c) методики анализа при получении экспериментальных данных в условиях внутрилабораторной прецизионности для содержания для принятой вероятности $P=0,95$ рассчитывают по формуле:

$$\Delta_{c,m} = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{0,m}^2}{3}} = 1,96 \sigma_c \quad (24)$$

где σ_c – СКО неисклученной систематической погрешности методики анализа.

Метод оценки показателей качества методики анализа с применением методики с известными (оцененными) значениями показателя точности (методики сравнения)

Рассчитывают величины:

$$\theta = x_l - x_l^c, l=1...L, \quad (25)$$

где x_l и x_l^c — результаты анализа проб, полученные по исследуемой методике и методике сравнения соответственно.

Рассчитывают СКО, характеризующее разброс результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения:

$$S^c = \sqrt{\frac{\sum_{l=1}^L (\theta_l - \theta)^2}{L-1}} \quad (26)$$

где, $\theta = \frac{1}{L} \sum_{l=1}^L \theta_l$.

Проверяют значимость расхождения результатов анализа, полученных по исследуемой методике и методике сравнения, по f -критерию. Для этого рассчитывают значение t :

$$t = \frac{|\theta|}{\sqrt{\frac{S^c^2}{L} + \frac{\Delta_M^2}{(1,96)^2}}} \quad (27)$$

где Δ_M — установленная характеристика погрешности результатов анализа, полученных при соблюдении требований и правил методики сравнения, и сравнивают полученное значение t с $t_{табл}$ при числе степеней свободы $f = L - 1$ для доверительной вероятности $P = 0,95$.

Если $t < t_{табл}$, то делают вывод о незначимости расхождения результатов анализа, выполняемых по обеим методикам. В этом случае θ принимают равным нулю ($\theta = 0$).

Результаты по расчету показателей качества

Таблица А.1 – Результаты расчета метрологических характеристик для методики сорбционно-фотометрического определения палладия(II) с использованием Silica gel 60, модифицированного меркаптопропильными группами, и дитизона в шламе 1 и шламе 2

<i>проба, т</i>	<i>Аттестованное значение, г/т</i>	<i>Погрешность аттестованного значения, d, г/т</i>	<i>L</i>	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>X_{мл} средн</i>	<i>S²_{мл}</i>	<i>G_{т(max)}</i>	<i>G_{т(табл)}</i>	<i>x_т</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
Шлам 1	38,5	0,7	1	36,400	39,000	37,700	3,3800	0,2998	0,452	37,0000
			2	35,100	37,500	36,300	2,8800	Не исключается		
			3	35,000	35,400	35,200	0,0800	16,0000		
			4	36,800	35,600	36,200	0,7200			
			5	37,000	34,000	35,500	4,5000			
			6	34,600	34,400	34,500	0,0200			
			7	34,900	33,500	34,200	0,9800			
			8	34,600	35,200	34,900	0,1800			
			9	35,200	34,800	35,000	0,0800			
			10	36,300	36,900	36,600	0,1800			
			11	36,200	35,600	35,900	0,1800			
			12	39,200	38,300	38,750	0,4050			
			13	39,900	40,100	40,000	0,0200			
			14	41,400	41,600	41,500	0,0200			
			15	40,900	40,000	40,450	0,4050			
			16	40,000	38,600	39,300	0,9800			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Шлам 2	28,2	0,5	1	27,100	27,300	27,200	0,0200	0,45192	0,452	27,0094
			2	27,200	25,000	26,100	2,4200	Не исключается		
			3	27,000	25,000	26,000	2,0000	16,0000		
			4	26,300	25,000	25,650	0,8450			
			5	26,400	26,100	26,250	0,0450			
			6	31,000	26,200	28,600	11,5200			
			7	30,500	24,000	27,250	21,1250			
			8	27,300	24,800	26,050	3,1250			
			9	25,000	25,800	25,400	0,3200			
			10	27,000	25,200	26,100	1,6200			
			11	25,200	25,100	25,150	0,0050			
			12	25,000	25,400	25,200	0,0800			
			13	26,900	25,200	26,050	1,4450			
			14	29,000	29,700	29,350	0,2450			
			15	30,100	32,000	31,050	1,8050			
			16	30,500	31,000	30,750	0,1250			

Оценка показателя повторяемости		
	Шлам 1	Шлам 2
Значение критерия Кохрена, $G_{m(max)}$	0,2998	0,4550
Значение критерия Корхена табличное, $G_{m(табл)}$	0,452	0,452
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Число неотброшенных дисперсий, $f=L$	16	16
СКО повторяемости, $S_{r,m}(\sigma_{r,m})$	0,9686	1,7093
Показатель повторяемости, r_m	2,6829	4,7346
Общее среднее, x_m	37,0	27,0
Статистика Граббса, $GR_{m(max)}$	1,943	2,116
Статистика Граббса, $GR_{m(min)}$	1,209	0,974
Табличное значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	2,585
Число степеней свободы	16	16
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$	2,4034	2,2189
Предел внутрилабораторной прецизионности при $n=2$, $P=0,95$, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$	6,6573	6,1464
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, θ_m	-1,5000	-1,1906
t-критерий Стьюдента	2,12	2,13
Число степеней свободы при $P=0,95$	15	15
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{m(табл.)}$	2,14	2,14
Оценка смещения по критерию Стьюдента, t_m	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима
Показатель правильности, $\pm\Delta_{C,m}$	1,3841	1,0933
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, Δ	4,7106	4,3491
Показатели качества результатов		
Концентрация, г/т	38,50	28,20
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	3	6
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{R,m}, \%$	7	8
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\pm\Delta_{C,m}, \%$	4	4
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	13	16

ПРИЛОЖЕНИЕ Б

Таблица Б. 1 – Результаты расчета метрологических характеристик для методики сорбционно-фотометрического определения серебра(I) в медицинском препарате «Протаргол» с использованием Silica gel 60, модифицированного меркаптопропильными группами и дитизона

проба, <i>m</i>	Аттестованное значение, мас. %	Погрешность аттестованного значения, <i>d</i> , мас. %	<i>L</i>	<i>x</i> ₁	<i>x</i> ₂	<i>X</i> _{мл} средн	<i>S</i> ² _{мл}	<i>G</i> _{м(max)}	<i>G</i> _{м(табл)}	<i>x</i> _м	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	
Протаргол	0,15	0,03	1	0,170	0,165	0,168	1,25E-05	16,000	Не исключается	0,452	0,1600
			2	0,165	0,160	0,163	1,25E-05				
			3	0,163	0,162	0,163	5,00E-07				
			4	0,160	0,156	0,158	8,00E-06				
			5	0,165	0,154	0,160	6,05E-05				
			6	0,156	0,166	0,161	5,00E-05				
			7	0,157	0,162	0,160	1,25E-05				
			8	0,152	0,160	0,156	3,20E-05				
			9	0,157	0,159	0,158	2,00E-06				
			10	0,165	0,159	0,162	1,80E-05				
			11	0,154	0,152	0,153	2,00E-06				
			12	0,168	0,152	0,160	1,28E-04				
			13	0,162	0,165	0,164	4,50E-06				
			14	0,160	0,155	0,158	1,25E-05				
			15	0,160	0,157	0,159	4,50E-06				
			16	0,162	0,159	0,161	4,50E-06				
Оценка показателя повторяемости											
							<i>Протаргол</i>				
Значение критерия Кохрена, <i>G</i> _{м(max)}						0,3511					
Значение критерия Кохрена табличное, <i>G</i> _{м(табл)}						0,452					
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена						Нет значений для исключения					
Число неотброшенных дисперсий, <i>f=L</i>						16					
СКО повторяемости, <i>S</i> _{г, м} (<i>σ</i> _{г, м})						0,0048					
Показатель повторяемости, <i>r</i> _м						0,0132					
Общее среднее, <i>x</i> _м						0,1600					
Статистика Граббса, <i>GR</i> _{м(max)}						2,249					
Статистика Граббса, <i>GR</i> _{м(min)}						2,081					
Табличное значения критерия Граббса, <i>GR</i> _{табл}						2,585					
Число степеней свободы						16					
Проверка однородности выборки по критерию						Нет значений для исключения					

Грabbса	
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,m} = S_{R,m}$	0,0046
Предел внутрилабораторной прецизионности при $n=2, P=0,95, \sigma_{R,m} = S_{R,m}$	0,0127
Оценка показателя правильности	
Значение смещения, θ_m	0,0100
t-критерий Стьюдента	0,57
Число степеней свободы при $P=0,95$	15
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{m(табл.)}$	2,14
Оценка смещения по критерию Стьюдента, t_m	Оценка смещения незначима
Показатель правильности, $\pm\Delta_{C,m}$	0,0340
Оценка показателя точности методики анализа	
Показатель точности, Δ	0,0090
Показатели качества результатов	
Концентрация, мас. %	0,1500
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	3
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{R,m}, \%$	3
Показатель правильности (границы неисклyчительной систематической погрешности), $\pm\Delta_{C,m}, \%$	21
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	6

Таблица Б. 2 – Результаты расчета метрологических характеристик для тест-методики определения серебра(I) в медицинском препарате «Протаргол» с использованием Silica gel 60, модифицированного меркаптопропильными группами и дитизона

проба, т	Аттестованное значение, мас. %	Погрешность аттестованного значения, d, мас. %	L	x_1	x_2	X_{ml} средн	S^2_{ml}	$G_{m(max)}$	$G_{m(табл)}$	x_m
Протаргол	0,15	0,03	1	0,200	0,180	0,190	2,00E-04	0,1917	Не исключается	0,2000
			2	0,200	0,120	0,160	3,20E-03			
			3	0,120	0,160	0,140	8,00E-04	16,0000		
			4	0,200	0,300	0,250	5,00E-03			
			5	0,120	0,200	0,160	3,20E-03			
			6	0,160	0,200	0,180	8,00E-04			
			7	0,200	0,180	0,190	2,00E-04			
			8	0,150	0,200	0,175	1,25E-03			
			9	0,300	0,160	0,230	9,80E-03			
			10	0,200	0,300	0,250	5,00E-03			
			11	0,180	0,220	0,200	8,00E-04			
			12	0,200	0,260	0,230	1,80E-03			
			13	0,250	0,180	0,215	2,45E-03			
			14	0,180	0,120	0,150	1,80E-03			
			15	0,300	0,160	0,230	9,80E-03			
			16	0,200	0,300	0,250	5,00E-03			
Оценка показателя повторяемости										
							<i>Протаргол</i>			
Значение критерия Кохрена, $G_{m(max)}$							0,1917			
Значение критерия Кохрена табличное, $G_{m(табл)}$							0,452			
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена							Нет значений для исключения			
Число неотброшенных дисперсий, $f=L$							16			
СКО повторяемости, $S_{r,m}(\sigma_{r,m})$							0,0565			
Показатель повторяемости, r_m							0,1565			
Общее среднее, x_m							0,2000			
Статистика Граббса, $GR_{m(max)}$							1,338			
Статистика Граббса, $GR_{m(min)}$							1,605			
Табличное значения критерия Граббса, $GR_{табл}$							2,585			
Число степеней свободы							16			
Проверка однородности выборки по критерию Граббса							Нет значений для исключения			
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$							0,0529			
Предел внутрилабораторной прецизионности при n=2, P=0,95, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$							0,1464			
Оценка показателя правильности										
Значение смещения, θ_m							0,0500			

t-критерий Стьюдента	1,65
Число степеней свободы при P=0,95	15
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{m(табл.)}$	2,14
Оценка смещения по критерию Стьюдента, t_m	Оценка смещения незначима
Показатель правильности, $\pm\Delta_{с,m}$	0,0595
Оценка показателя точности методики анализа	
Показатель точности, Δ	0,1235
Показатели качества результатов	
Концентрация, мас. %	0,1500
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	28
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{R,m}, \%$	26
Показатель правильности (границы неисключительной систематической погрешности), $\pm\Delta_{с,m}, \%$	30
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	52

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Таблица В. 1 – Результаты расчета метрологических характеристик для методики сорбционно-фотометрического определения меди в промывных водах с использованием МПС с поверхностной концентрацией меркаптопропильных групп 0,22 ммоль/г

<i>проба, т</i>	<i>Аттесто- ванное значе- ние, мг/л</i>	<i>Погреш- ность аттесто- ванного значения, d, мг/л</i>	<i>L</i>	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>X_{мл} средн</i>	<i>S²_{мл}</i>	<i>G_{m(max)}</i>	<i>G_{m(табл)}</i>	<i>x_m</i>	
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	
<i>Промывная ванна 1</i>	10,4	0,2	1	9,960	10,240	10,100	0,0392	0,22017	0,452	10,200	
			2	10,400	9,920	10,160	0,1152	Не исключается			
			3	10,700	10,500	10,600	0,0200	16,0000			
			4	9,950	10,750	10,350	0,3200				
			5	10,420	9,980	10,200	0,0968				
			6	10,580	10,120	10,350	0,1058				
			7	10,200	10,300	10,250	0,0050				
			8	10,420	9,900	10,160	0,1352				
			9	10,560	10,520	10,540	0,0008				
			10	9,930	9,870	9,900	0,0018				
			11	9,320	9,700	9,510	0,0722				
			12	9,370	10,130	9,750	0,2888				
			13	10,120	10,300	10,210	0,0162				
			14	10,320	10,700	10,510	0,0722				
			15	10,400	9,900	10,150	0,1250				
			16	10,320	10,600	10,460	0,0392				
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>	
<i>Промывная ванна 2</i>	8,4	0,1	1	7,910	7,920	7,915	0,0000	0,2686	0,452	8,3000	
			2	8,520	8,200	8,360	0,0512	Не исключается			
			3	8,300	8,640	8,470	0,0578	16,0000			
			4	8,240	8,840	8,540	0,1800				
			5	7,840	8,700	8,270	0,3698				
			6	8,130	8,800	8,465	0,2245				
			7	8,330	8,900	8,615	0,1625				
			8	8,620	8,240	8,430	0,0722				
			9	8,330	8,440	8,385	0,0060				
			10	8,100	8,610	8,355	0,1301				
			11	8,300	8,300	8,300	0,0000				
			12	8,410	8,140	8,275	0,0364				
			13	7,900	8,000	7,950	0,0050				
			14	8,200	8,020	8,110	0,0162				
			15	8,210	7,910	8,060	0,0450				
			16	8,400	8,200	8,300	0,0200				

1	2	3	4	5	6	7	7,9	9	10	11
<i>промывная ванна 3</i>	6,0	0,2	1	5,500	6,440	5,970	0,4418	0,43352	0,452	5,8000
			2	5,800	5,630	5,715	0,0145	Не исключается		
			3	5,540	5,730	5,635	0,0181	16,0000		
			4	5,410	5,520	5,465	0,0060			
			5	5,800	6,200	6,000	0,0800			
			6	5,700	6,220	5,960	0,1352			
			7	5,900	5,800	5,850	0,0050			
			8	5,700	6,200	5,950	0,1250			
			9	5,400	5,800	5,600	0,0800			
			10	5,920	6,010	5,965	0,0040			
			11	5,610	5,800	5,705	0,0180			
			12	5,800	5,800	5,800	0,0000			
			13	5,700	5,900	5,800	0,0200			
			14	5,400	5,630	5,515	0,0264			
			15	5,800	6,100	5,950	0,0450			
			16	5,920	5,920	5,920	0,0000			

Оценка показателя повторяемости

	<i>Промывная ванна 1</i>	<i>Промывная ванна 2</i>	<i>Промывная ванна 2</i>
Значение критерия Кохрена, $G_{m(max)}$	0,2202	0,2686	0,4335
Значение критерия Корхена табличное, $G_{m(табл)}$	0,452	0,452	0,452
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Число неотброшенных дисперсий, $f=L$	16	16	16
СКО повторяемости, $S_{r,m}(\sigma_{r,m})$	0,3014	0,2933	0,2524
Показатель повторяемости, r_m	0,8349	0,8125	0,6991
Общее среднее, \bar{x}_m	10,2	8,3	5,8
Статистика Граббса, $GR_{m(max)}$	1,374	1,562	1,141
Статистика Граббса, $GR_{m(min)}$	2,370	1,910	1,912
Табличное значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	2,585	2,585
Число степеней свободы	15	15	15
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$	0,3528	0,2798	0,2420
Предел внутрилабораторной прецизионности при $n=2$, $P=0,95$, $\sigma_{R,m}=S_{R,m}$	0,9773	0,7750	0,6704
Оценка показателя правильности			
Значение смещения, θ_m	-0,2000	-0,1000	-0,2000
t-критерий Стьюдента	1,47	1,30	1,62
Число степеней свободы при $P=0,95$	15	15	15
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{m(табл.)}$	2,14	2,14	2,14
Оценка смещения по критерию	Оценка смещения	Оценка смещения	Оценка смещения

Стьюдента, t_m	незначима	незначима	незначима
Показатель правильности, $\pm\Delta_{c,m}$	0,2675	0,1502	0,2221
Оценка показателя точности методики анализа			
Показатель точности, Δ	0,6915	0,9135	
Показатели качества результатов			
Концентрация, мг/л	10,40	8,40	6,00
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), σ_r , %	3	4	4
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{R,m}$, %	3	3	4
Показатель правильности (границы неисклчительной систематической погрешности), $\pm\Delta_{c,m}$, %	3	2	2
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), Δ , %	7	7	8

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Таблица Г. 1 – Результаты расчета метрологических характеристик для методики определения содержания палладия в медно-никелевых шламах с использованием МПС и дитизона при «химическом дифференцировании»

<i>проба, т</i>	<i>Аттестованное значение С, г/т</i>	<i>Погрешность аттестованного значения, d, г/т</i>	<i>L</i>	<i>x₁</i>	<i>x₂</i>	<i>X_{мл} средн</i>	<i>S²_{мл}</i>	<i>G_{т(max)}</i>	<i>G_{т(табл)}</i>	<i>x_т</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
<i>Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1</i>	6,4	0,5	1	6,15	6,25	6,200	0,005	0,3147	0,452	6,2003
			2	6,25	6,21	6,230	0,0008	Не исключается		
			3	6,15	6,25	6,200	0,005	16,0000		
			4	6,15	6,2	6,175	0,00125			
			5	6,22	6,15	6,185	0,00245			
			6	6,2	6,15	6,175	0,00125			
			7	6,21	6,15	6,180	0,0018			
			8	6,23	6,25	6,240	0,0002			
			9	6,26	6,21	6,235	0,00125			
			10	6,2	6,22	6,210	0,0002			
			11	6,19	6,21	6,200	0,0002			
			12	6,2	6,24	6,220	0,0008			
			13	6,25	6,2	6,225	0,00125			
			14	6,1	6,25	6,175	0,01			
			15	6,15	6,21	6,180	0,0018			
			16	6,2	6,15	6,175	0,00125			
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>	<i>7</i>	<i>8</i>	<i>9</i>	<i>10</i>	<i>11</i>
<i>Руда сульфидная медно-никелевая ВП-2</i>	6,63	0,45	1	6,40	6,45	6,425	0,00125	0,1758	0,452	6,4200
			2	6,42	6,40	6,410	0,0002	Не исключается		
			3	6,51	6,25	6,380	0,0338	16,0000		
			4	6,45	6,30	6,375	0,01125			
			5	6,50	6,35	6,425	0,01125			
			6	6,60	6,30	6,450	0,045			
			7	6,55	6,39	6,470	0,0128			
			8	6,45	6,40	6,425	0,00125			
			9	6,41	6,30	6,355	0,00605			
			10	6,40	6,52	6,460	0,0072			
			11	6,45	6,42	6,435	0,00045			
			12	6,50	6,20	6,350	0,045			
			13	6,57	6,30	6,435	0,03645			
			14	6,55	6,35	6,450	0,02			
			15	6,40	6,60	6,500	0,02			
			16	6,42	6,33	6,375	0,00405			

Оценка показателя повторяемости		
	<i>Руда сульфидная медно-никелевая ВТ-1</i>	<i>Руда сульфидная медно-никелевая ВП-2</i>
Значение критерия Кохрена, $G_{m(max)}$	0,3147	0,1758
Значение критерия Кохрена табличное, $G_{m(табл)}$	0,452	0,452
Проверка однородности дисперсий по критерию Кохрена	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Число неотброшенных дисперсий, $f=L$	16	16
СКО повторяемости, $S_{r,m}(\sigma_{r,m})$	0,0473	0,1265
Показатель повторяемости, r_m	0,1309	0,3504
Общее среднее, x_m	6,2000	6,4200
Статистика Граббса, $GR_{m(max)}$	1,680	1,862
Статистика Граббса, $GR_{m(min)}$	1,071	1,629
Табличное значения критерия Граббса, $GR_{табл}$	2,585	2,585
Число степеней свободы	16	16
Проверка однородности выборки по критерию Граббса	Нет значений для исключения	Нет значений для исключения
Показатель внутрилабораторной прецизионности, $\sigma_{R,m} = S_{R,m}$	0,0392	0,0941
Предел внутрилабораторной прецизионности при $n=2$, $P=0,95$, $\sigma_{R,m} = S_{R,m}$	0,1086	0,2605
Оценка показателя правильности		
Значение смещения, Θ_m	-0,1997	-0,2100
t-критерий Стьюдента	0,69	0,81
Число степеней свободы при $P=0,95$	15	15
Табличное значение критерия Стьюдента, $t_{m(табл)}$	2,14	2,14
Оценка смещения по критерию Стьюдента, t_m	Оценка смещения незначима	Оценка смещения незначима
Показатель правильности, $\pm\Delta_{C,m}$	0,5659	0,5097
Оценка показателя точности методики анализа		
Показатель точности, Δ	0,0768	0,1844
Показатели качества результатов		
Концентрация, г/т	6,40	6,63
Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_r, \%$	1	2
Показатель внутрилабораторной прецизионности (относительное среднее квадратическое отклонение), $\sigma_{R,m}, \%$	1	1,5
Показатель правильности (границы неискл. систематической погрешности), $\pm\Delta_{C,m}, \%$	9	8
Показатель точности (границы относительной погрешности, в которых находится погрешность методики), $\Delta, \%$	1	3

