

Буйко Елена Васильевна

ПРИМЕНЕНИЕ СИЛИКАГЕЛЕЙ, ХИМИЧЕСКИ  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ СЕРУ- И АЗОТСОДЕРЖАЩИМИ  
ГРУППАМИ, ДЛЯ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И  
СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ  
БЛАГОРОДНЫХ И ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ

02.00.02-аналитическая химия

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Работа выполнена в лаборатории прикладной химии Научно-исследовательского инженерного центра «Кристалл» Красноярского государственного университета.

Научный руководитель: кандидат химических наук  
Лосев В.Н.

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор  
Колпакова Н.А.

кандидат химических наук, доцент  
Скворцова Л.Н.

Ведущая организация: Институт химии и химической технологии СО РАН  
(г. Красноярск)

Защита состоится «28» декабря 2005г. в \_\_\_\_\_ час. \_\_\_\_\_ мин. на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ, 2 корпус, химико-технологический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке Томского политехнического университета по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 53.

Автореферат разослан «   » ноября 2005г.

Ученый секретарь диссертационного  
совета канд. хим. наук

Гиндуллина                    Т.М.

**Актуальность работы.** Определение низких содержаний благородных металлов в геологических образцах и цветных металлов в природных и техногенных водах до настоящего времени остается актуальной задачей. Для определения низких концентраций элементов в основном используются физические и физико-химические методы анализа. Однако определение с их помощью микрокомпонентов с достаточной точностью не всегда возможно в виду сложности анализируемых объектов и низких концентраций ионов металлов. Ограниченная чувствительность и селективность инструментальных методов требует проведения предварительного выделения и концентрирования элементов перед их последующим определением. Для повышения чувствительности определения и устранения влияния матричных компонентов используются различные способы концентрирования. Сорбционный метод является одним из наиболее перспективных, поскольку позволяет сочетать простоту аппаратного оформления и высокую эффективность. В последнее время для концентрирования цветных и платиновых металлов находят применение химически модифицированные силикагели (ХМС). Возможность закрепления на поверхности практически любой группы, позволяет создавать сорбенты с заданными свойствами: как для группового, так и для селективного концентрирования, вплоть до создания специфичных сорбентов. Для концентрирования цветных и благородных металлов предложены силикагели, химически модифицированные аминогруппами, и силикагели, химически модифицированные меркаптогруппами. В связи с этим представляют интерес силикагели, содержащие на поверхности одновременно амино- и меркаптогруппы. Легкость окисления меркаптогрупп до дисульфидных групп предполагает проведение исследований по сорбционной способности сорбентов с функциональными дисульфидными группами. Тиомочевина и ее производные – высоко активные и широко применяемые в химическом анализе реагенты, что позволяет предположить высокую эффективность сорбентов с закрепленными группами производных тиомочевины для выделения ряда цветных металлов.

**Цель работы.** Исследование закономерностей сорбционного выделения ионов благородных и цветных металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами, а также группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевины, N-бензоил-N'-пропилтиомочевины, N-фенил-N'-пропилтиомочевины и N-этил-N'-пропилтиомочевины) и разработка на основе проведенных исследований ряда сорбционно-спектроскопических методик определения благородных и цветных металлов.

**Научная новизна.** Впервые проведено систематическое исследование закономерностей сорбционного выделения благородных и цветных металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами. Показано различие механизмов взаимодействия ионов и составов поверхностных комплексов: при координации меркаптопропильные группы стабилизируют низшие степени окисления элементов, а дипропилдисульфидные – высшие.

Проведены систематические исследования закономерностей сорбционного выделения платиновых металлов в различных степенях окисления (Pt(II,IV), Rh(III), Os(IV, VIII), Ir(III, IV), Ru(III,IV), Pd(II)), золота(III) и цветных металлов (Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Cr(III,VI), Pb(II), Cu(II), Re(VII)) силикагелями, модифицированными одновременно меркаптопропильными и аминопропильными

группами. Предложены механизмы взаимодействия ионов платиновых, благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов при нормальных условиях и при повышенной температуре. Определены условия количественного сорбционного выделения платиновых, благородных и цветных металлов, а также условия их сорбционного разделения.

Впервые исследованы закономерности сорбционного выделения висмута(III) и рения(VII) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными, дипропилдисульфидными группами, а также группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевины, N-бензоил-N'-пропилтиомочевины, N-фенил-N'-пропилтиомочевины и N-этил-N'-пропилтиомочевины).

Впервые обнаружен эффект образования интенсивно окрашенных смешаннолигандных комплексов золота(I), серебра(I), ртути(I), меди(I) с дипропилдисульфидными группами, закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера. Проведено исследование условий образования и спектроскопических характеристик смешаннолигандных комплексов.

**Практическая значимость.** Определены оптимальные условия выделения, концентрирования и разделения платиновых металлов в различных степенях окисления, золота(III), серебра(I) и цветных металлов с использованием силикагелей химически модифицированных меркаптопропильными, дипропилдисульфидными, одновременно аминопропильными и меркаптопропильными группами. Определены условия количественного выделения висмута(III) и рения(VII) из растворов хлороводородной и азотной кислот с использованием силикагелей химически модифицированных группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевины, N-бензоил-N'-пропилтиомочевины, N-фенил-N'-пропилтиомочевины и N-этил-N'-пропилтиомочевины). Образование окрашенных смешаннолигандных комплексов золота(I), серебра(I), ртути(I) с дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера, меди(I) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера на поверхности силикагеля использованы при разработке сорбционно-фотометрических методик определения золота, серебра, ртути, меди с пределами обнаружения 0,05, 0,1, 0,1, 0,05 мкг, соответственно, при использовании 0,1 г сорбента. С использованием силикагелей, химически модифицированных меркаптопропильными и N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами разработаны методики сорбционно-фотометрического определения висмута(III) и рения(VII) с пределами обнаружения 0,03 и 0,4 мкг, соответственно, при использовании 0,1 г сорбента. Разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения цинка(II), никеля(II), кадмия(II), свинца(II) с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами, включающие сорбционное концентрирование элементов из водных растворов с pH 5–8, элюирование разбавленными растворами минеральных кислот (1–2 M) и последующее определение в элюате атомно-спектроскопическими методами.

**Апробация работы и публикации.** Разработанные сорбционно-спектроскопические методики опробованы при определении золота в образцах золотосодержащих руд и концентратов, серебра в минеральных водах и меди в техногенных водах, висмута в образце бронзы оловянной, рения в образцах алюмоплатинорениевых катализаторов, цветных металлов в природных высоко солевых озерных водах.

Основные результаты докладывались на Международной научной конференции

«Молодежь и химия» (Красноярск, 2002 г.), на международном симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии» (Москва, 2003 г.), на региональной научно-практической конференции «Химико-экологические проблемы центрального региона России» (Орел, 2003 г.), на 1 Международной геоэкологической конференции «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами» (Тула, 2003 г.), на XVII международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2003» (Москва, 2003 г.), на III всероссийской научной конференции «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий» (Томск, 2004 г.), на Всероссийской конференции «Аналитика России» (Долгопрудный, 2004 г.), на VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004» (Новосибирск, 2004 г.). По материалам диссертации опубликовано 13 статей и тезисы 2 докладов, получены 2 патента на изобретение.

#### **На защиту выносятся:**

- Закономерности сорбционного выделения и концентрирования благородных и цветных металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами, силикагелями, модифицированными одновременно меркапто- и аминопропильными группами, а также группами производных тиомочевины.
- Представления о механизмах взаимодействия ионов благородных и цветных металлов с функциональными группами сорбентов и результаты исследования составов поверхностных комплексов.
- Рекомендации по применению химически модифицированных силикагелей для выделения и концентрировании благородных и цветных металлов, а также их использования в различных вариантах сорбционно-спектроскопических методов.
- Комбинированные сорбционно-фотометрические методики определения золота, серебра, меди, ртути, висмута, рения с использованием силикагелей, химически модифицированных дипропилдисульфидными, меркаптопропильными и N-аллил-N'-пропилтиомочевинными группами.
- Комбинированные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения цветных металлов в природных водах.

**Структура и объем работы.** Диссертация состоит из введения, трех глав обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (194 наименования). Работа изложена на 205 страницах машинописного текста, содержит 88 рисунков и 13 таблиц.

**Обзор литературы.** Систематизированы опубликованные данные по механизмам экстракции благородных и цветных металлов серу- и азотсодержащими реагентами. Обсуждены возможности группового и селективного сорбционного выделения благородных и цветных металлов сорбентами с полимерной и неорганической матрицами, содержащими в составе функциональных групп атомы серы и азота. Рассмотрено применение этих сорбентов для создания сорбционно-спектроскопических методик определения цветных и благородных металлов в сложных по составу объектах.

**Экспериментальная часть.** Растворы палладия(II), платины(IV), рутения(III), осмия(VIII), рения(VII), золота(III) готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов ( $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{H}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{ReO}_4$ ,  $\text{H}_2[\text{AuCl}_4]$ ) квалификации «х.ч.» в 2М HCl. Растворы иридия(IV), платины(II),

Таблица 1.

Силикагели, модифицированные меркапто-, amino- и дисульфидными группами.

Номер сорбента	Обозначение сорбента	Название сорбента	Структура	Концентрации привитых групп, ммоль/г	
				NH <sub>2</sub>	SH
I	NH <sub>2</sub> -C1	Аминопропилсиликагель (АПС)		0,08	–
II	NH <sub>2</sub> -C2			0,40	–
III	NH <sub>2</sub> -C3			0,70	–
IV	NH <sub>2</sub> -C			0,88	–
V	SH:NH <sub>2</sub> -C1			0,69	0,14
VI	SH:NH <sub>2</sub> -C2			0,56	0,42
VII	SH:NH <sub>2</sub> -C3			0,44	0,75
VIII	SH-C1	Меркаптопропилсиликагель (МПС)		–	0,03
IX	SH-C2			–	0,13
X	SH-C3			–	0,51
XI	SH-C			–	1,31
<b>SS</b>					
XII	SS-C	Дипропилдисульфидсиликагель (ДПДСС)		–	0,43*

Таблица 2.

Силикагели, модифицированные производными тиомочевины

Номер сорбента	Название сорбента (обозначение)	Структура	Концентрация привитых групп, ммоль/г
XIII	Аллилпропилтиомочевинный силикагель (АТМС1)		0,55
XIV	Аллилпропилтиомочевинный силикагель (АТМС2)		0,12**
XV	Этилпропилтиомочевинный силикагель (ЭТМС)		0,51
XVI	Фенилпропилтиомочевинный силикагель (ФТМС)		0,39
XVII	Бензоилпропилтиомочевинный силикагель (БТМС)		0,35

Основа Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 0,06–0,16мм, удельная поверхность 370 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~12нм.

\*Основа Silica gel 60 фирмы Merck, фракция 0,16–0,20 мм.

\*\*Основа силохром С-80, фракция 0,1-0,2 мм, удельная поверхность ~ 80 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор ~50 нм

родия(III), осмия(IV) и осмия(VI) готовили растворением точных навесок препаративно синтезированных  $\text{H}_2[\text{IrCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ ,  $\text{H}_2[\text{RhCl}_6]$ ,  $\text{K}_2[\text{OsCl}_6]$  и  $\text{K}_2[\text{OsO}_2\text{Cl}_4]$  в 2М НСl. Растворы рутения(IV) получали окислением рутения(III) перекисью водорода в 6М НСl непосредственно перед проведением эксперимента. Раствор серебра в 6М НСl готовили из точной навески металлического серебра марки Ср 999.

Растворы цветных металлов готовили растворением соответствующих хлоридов квалификации «х.ч.» в 2М НСl. Исходные растворы висмута в азотной и хлороводородной кислотах готовили растворением точной навески металлического висмута марки Ви-0в соответствующих кислотах.

Растворы тиокетона Михлера (ТКМ) готовили растворением точной навески препарата квалификации «х.ч.» в диметилформамиде «х.ч.» или 96%-ном этаноле, очищенном перегонкой.

В качестве сорбентов использовали силикагели, химически модифицированные производными тиомочевины, меркаптопропильными, аминпропильными и дипропилдисульфидными группами, синтезированные на кафедре неорганической химии Киевского национального университета им. Т.Г. Шевченко. Характеристики сорбентов приведены в таблицах 1–2.

Электронные спектры поглощения растворов регистрировали на спектрофотометре СФ-46. Оптическую плотность растворов измеряли на фотоэлектроколориметре КФК-2МП. Спектры диффузного отражения (СДО) регистрировали на спектрофотоколориметре «Пульсар». Спектры и интенсивность люминесценции регистрировали на спектрофлуориметре, созданном на базе монохроматора МДР-4. В качестве источника возбуждения использовали ртутно-кварцевую лампу СВД-120А со светофильтром УФС-2. рН растворов контролировали при помощи иономера И-130.

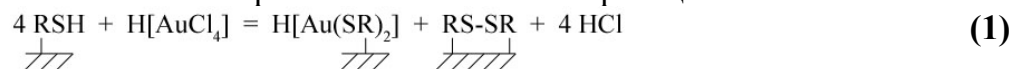
Спектры ЭПР регистрировали на радиоспектрометре “Radiopan SE/X-2544” в X-диапазоне (частота  $\sim 9,11$  ГГц) при температуре 77 К.

**Сорбция золота, серебра, цветных металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами.** Особый интерес представляет сорбция на силикагелях, химически модифицированных меркаптопропильными или дипропилдисульфидными группами, элементов имеющих несколько степеней окисления, поскольку при координации меркаптопропильные группы восстанавливают ионы металлов и стабилизируют низшие степени окисления, а дисульфидные – высшие. Кроме того, дисульфидные группы образуют менее прочные комплексы по сравнению с меркаптогруппами.

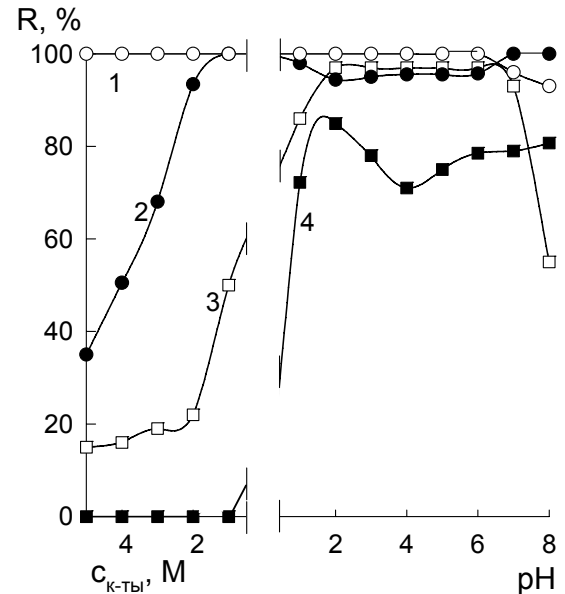
При выделении из растворов в диапазоне от 4М НСl до рН 8 степень извлечения золота(III) SH-C достигает 99,9%, а время установления сорбционного равновесия не превышает 2 мин. Степень извлечения серебра зависит от природы и концентрации кислоты. Количественное извлечение достигается в диапазоне от 3М азотной кислоты до рН 8, а из растворов хлороводородной кислоты - в диапазоне рН 2–7. Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы кислоты и составляет 5 мин. Коэффициент распределения определенный из начального участка изотермы сорбции составляет  $1 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ .

При извлечении золота(III) SS-C время установления сорбционного равновесия составляет 10 мин. Степень извлечения увеличивается от 69,0% до 99,5% при переходе от 4М НСl к рН 2, а дальнейшее увеличение рН с 4 до 8 приводит к уменьшению степени извлечения до 54,0%. Аналогичное время установления

сорбционного равновесия наблюдается и при извлечении серебра сорбентом SS-C из растворов  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HCl}$ . При сорбции серебра SS-C максимальная степень извлечения наблюдается в области pH 1–8 (рис. 1). Отличие в степени извлечения серебра SS-C из растворов азотной и хлороводородной кислоты в диапазоне pH 2–8 связано с конкурирующим влиянием хлорид-ионов в процессе координации серебра с функциональными группами сорбента. Полученные зависимости степени извлечения от концентрации и природы кислоты свидетельствует о более низкой координирующей способности дисульфидных групп по сравнению с меркаптогруппами. Сорбционная емкость по серебру(I), определенная из горизонтального участка изотермы сорбции для трех образцов силикагеля с различным количеством закрепленных на поверхности меркаптопропильных групп SH-C1, SH-C2, SH-C3 и образца – силикагеля с дипропилдисульфидными группами SS-C составляет 0,03; 0,12; 0,50 и 0,41 ммоль/г, что соответствует концентрации закрепленных на поверхности функциональных групп (табл.1) и свидетельствует об образовании на поверхности (при максимальной степени ее заполнения) комплексов состава  $\text{Ag:S} = 1:1$ . Соотношение  $\text{Ag:SS}$  в поверхностном комплексе на SS-C, определенное из горизонтального участка изотермы сорбции, равно = 1:1. При облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda=254$  нм) SH-C, с сорбированным золотом или серебром, в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция. Спектры люминесценции сорбатов представляют собой широкие бесструктурные полосы с максимумом при 575 (Au) и 570 (Ag) нм. Данное свечение характерно для комплексов золота(I) и серебра(I), и свидетельствует о восстановлении золота(III) до золота(I) в процессе взаимодействия с меркаптопропильными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля по реакции:



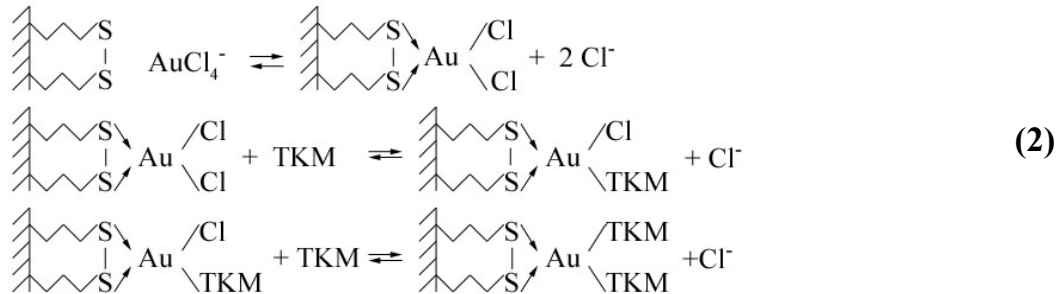
Люминесценция в фазе SS-C с сорбированным золотом или серебром отсутствует. Различия в процессах взаимодействия и природе поверхностных комплексов проявляются и при обработке сорбатов растворами тиокетона Михлера (ТКМ), образующего в водных растворах интенсивно окрашенные в красный цвет комплексные соединения с золотом(I) и серебром(I). Так, при обработке  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворами ТКМ в 20–80%-ном водном растворе этилового спирта SH-C сорбатов, содержащих на поверхности золото и серебро, окрашивания поверхности в красный цвет не наблюдается, что связано с образованием на поверхности координационно-насыщенных комплексов серебра(I) и золота(I) с двумя координированными меркаптопропильными группами, согласно реакции (1) и добавление реагента – ТКМ не приводит к окрашиванию сорбента.



**Рис.1.** Зависимость степени извлечения серебра(I) силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными группами (1,3) и дипропилдисульфидными группами (2,4), от концентрации азотной (1,2), хлороводородной (3, 4) кислоты и pH. ( $C_{\text{Ag}}=6$  мкг/мл,  $V=10$  мл,  $\tau=15$  мин)

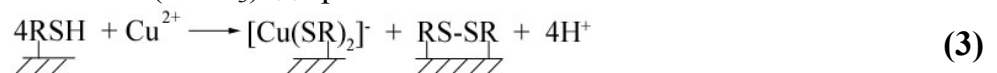


Обработка сорбатов SS-C, содержащих на поверхности золото или серебро, водно-этанольным раствором ТКМ приводит к окрашиванию сорбатов в красный цвет. В СДО наблюдается полоса, соответствующая комплексам золота(I) и серебра(I) с ТКМ с максимумами при 540 (Au) и 520 (Ag) нм. Отсутствие люминесценции позволяют сделать вывод о нахождении золота в поверхностном комплексе в степени окисления +3, а процессы, протекающие на поверхности силикагеля при обработке ТКМ, можно выразить схемой:



В процессе взаимодействия золота(III) на поверхности SS-C с ТКМ происходит его восстановление до золота(I).

Аналогичные явления наблюдаются при сорбции меди(II) и ртути(II, I), имеющих химические свойства, подобные свойствам золота(III, I) и серебра(I). Время установления сорбционного равновесия при выделении меди(II) из азотнокислых и солянокислых растворов не зависит от природы привитой группы и составляет 5 мин. Количественное извлечение (98–99%) достигается в диапазоне pH 1–9 только при использовании SH-C (рис. 2). Коэффициенты распределения достигают  $1 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г. При облучении ультрафиолетовым светом ( $\lambda=254$  нм) SH-C, с сорбированной медью, в фазе сорбента возникает желто-оранжевая люминесценция. Максимум спектра люминесценции расположен при 575 нм. Наличие люминесценции свидетельствует о нахождении меди в поверхностном комплексе в степени окисления +1. На SS-C максимальная степень извлечения наблюдается при pH > 6 и не превышает 50% (рис. 2). В спектре ЭПР SS-C сорбатов наблюдается разрешенный сигнал с параметрами  $g_{\perp} = 2,069$  и  $g_{\parallel} = 2,400$ , характерными для комплексов меди(II), имеющих геометрию плоского квадрата. Методом ЭПР образование незначительного количества комплексов меди(II) фиксируется также на SH-C ( $g_{\perp} = 2,069$  и  $g_{\parallel} = 2,400$ ), хотя при условии  $C_{\text{Cu}}^0 \ll C_{\text{L}}^0$ , все ионы меди(II) должны восстановиться до меди(I). Однако в процессе окисления меркаптопропильных групп на поверхности силикагеля образуются дипропилдисульфидные группы (схема (3)), с которыми происходит координация части меди(II). Таким образом, протекание окислительно-восстановительных процессов при сорбции меди(II) на поверхности SH-C, сопровождается образованием на поверхности двух типов комплексов меди с различной степенью окисления. Ртуть(I) количественно извлекается как SH-C, так и SS-C из растворов от 1 М HCl (HNO<sub>3</sub>) до pH 6.

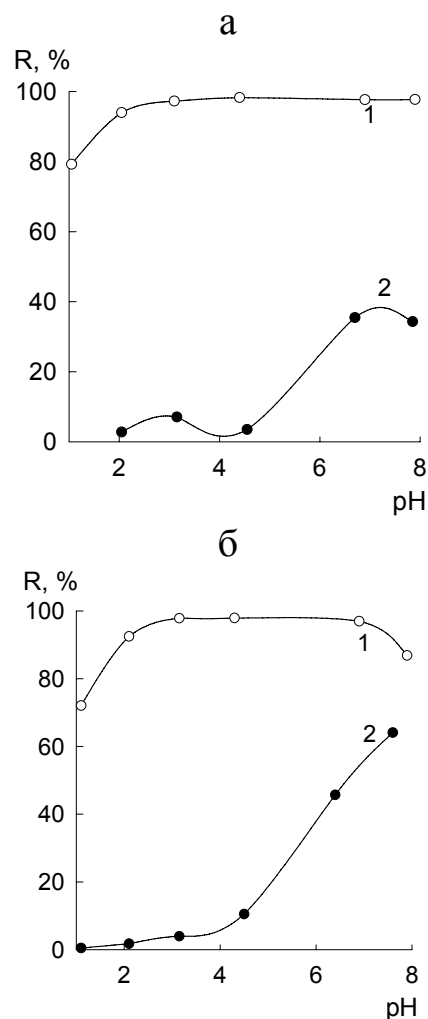
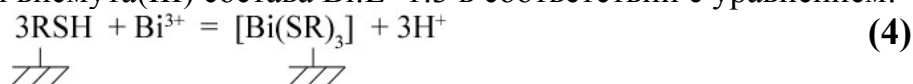


При обработке ТКМ SH-C с сорбированной ртутью(I) не происходит окрашивания сорбента в красный цвет, а сорбаты с сорбированной медью в процессе обработки окрашиваются в красный цвет. Наблюдаемые эффекты связаны с тем, что координационное число меди(I), в отличие от ртути(I), равно четырем и на поверхности образуются соединения меди, имеющие свободные координационные места, по которым происходит присоединение внешнего лиганда – ТКМ. Обработка SS-C с сорбированной ртутью(I) приводит к окрашиванию поверхности в красно-

фиолетовый цвет. Обработка SS-C сорбатов, полученных сорбцией меди(II), не приводит к окрашиванию поверхности, что связано с нахождением меди в поверхностном комплексе в степени окисления +2. Медь(II) комплекса с ТКМ не образует. В присутствии восстановителя – аскорбиновой кислоты ( $2 \cdot 10^{-5}$  М) – обработка сорбатов  $1 \cdot 10^{-5}$  –  $5 \cdot 10^{-4}$  М растворами ТКМ в 20-80%-ном водном растворе этилового спирта приводит к интенсивному окрашиванию поверхности в красный цвет. В СДО наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 520 нм соответствующая комплексу меди(I) с ТКМ.

Время установления сорбционного равновесия при извлечении кадмия(II), цинка(II), свинца(II), никеля(II), висмута(III), хрома(III) и хрома(VI) сорбентом SH-C не зависит от природы металла и не превышает 5 мин. Количественное извлечение кадмия(II), цинка(II), свинца(II), никеля(II), наблюдается в диапазоне pH 4–9. Кальций(II), магний(II), стронций(II), алюминий(III), никель(II) и щелочные металлы SH-C не извлекаются в широком диапазоне значений pH от 1 до 9. В слабо кислой области (pH 1–2) количественно извлекается кроме меди(II) только висмут(III), что позволяет проводить их отделение от других цветных металлов. При pH 6 происходит групповое выделение кадмия(II), свинца(II), цинка(II) и их отделение от никеля(II) (рис. 3а). При использовании SS-C количественное извлечение ионов цветных металлов наблюдается при больших значениях pH, чем при сорбции SH-C (рис. 3б).

Высоким сродством среди цветных и тяжелых металлов к серосодержащим лигандам обладают висмут и рений. Выделение висмута SH-C и SS-C зависит от природы кислоты. Количественное (99%) извлечение висмута SH-C при 20°C достигается только из 0,1–2М HNO<sub>3</sub> со временем установления сорбционного равновесия не превышающем 2 мин. Из 0,1–4М HCl висмут SH-C не извлекается. При извлечении висмута SS-C наблюдается обратная зависимость. Висмут количественно извлекается SS-C из 1–4М HCl со временем установления сорбционного равновесия – 10 мин. Сорбция из растворов азотной кислоты отсутствует. Сорбционная емкость SH-C по висмуту, определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, составляет 0,4 ммоль/г, что свидетельствует об образовании на поверхности SH-C комплексных соединений висмута(III) состава Bi:L=1:3 в соответствии с уравнением:



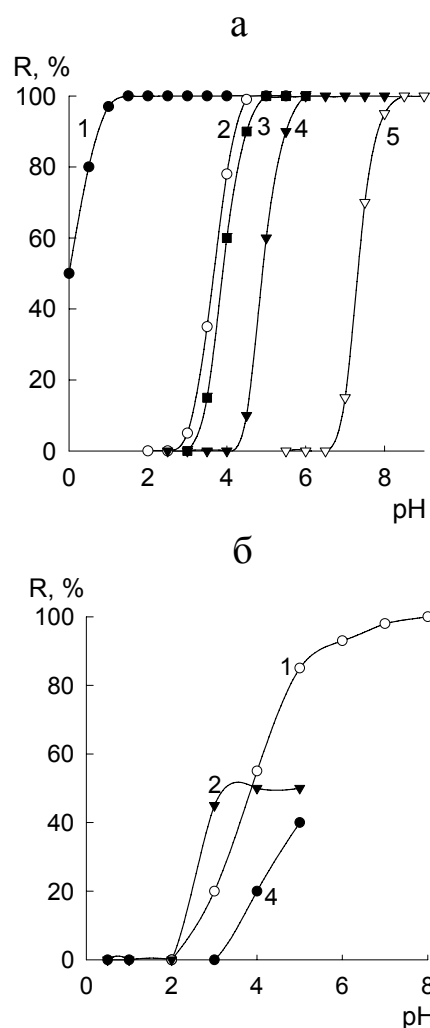
**Рис.2.** Зависимость степени извлечения меди(II) силикагелями SH-C (1) и SS-C (2), от pH из хлоридной (а) и нитратной (б) среды.  
( $C_{\text{Cu}}=10$  мкг/мл,  $V=10$  мл,  $\tau=5$  мин)

Рений(VII) в виде  $\text{ReO}_4^-$  не извлекается силикагелями SH-C и SS-C ни при комнатной температуре, ни при нагревании до  $95^\circ\text{C}$  в течение длительного времени (до 40 мин). В присутствии 1000-кратного количества лабилизирующего агента  $\text{SnCl}_2$  рений количественно извлекается SH-C из 1–5М  $\text{HCl}$  при  $20^\circ\text{C}$ . Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. Снижение степени извлечения при  $C_{\text{HCl}} < 1\text{M}$  связано с гидролизом хлорида олова(II), а при  $C_{\text{HCl}} > 6\text{M}$  – с разрушением поверхностного слоя сорбента. В процессе сорбции рения(VII) из 1–5М  $\text{HCl}$  в присутствии  $\text{SnCl}_2$  на поверхности SH-C развивается розовая окраска. СДО сорбатов представляет широкую полосу с максимумом при 480 нм. Сорбентом SS-C количественное извлечение рения(VII) достигается из 2–3М  $\text{HCl}$  при  $95^\circ\text{C}$  в присутствии 1000-кратного количества  $\text{SnCl}_2$  и времени контакта фаз 20 мин.

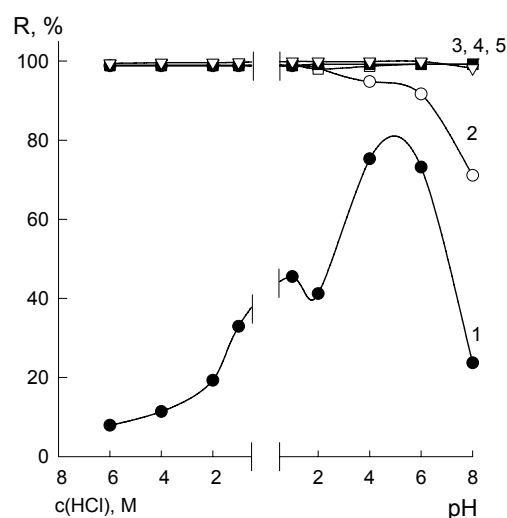
Полученные данные по сорбции благородных и цветных металлов свидетельствуют о более низкой координирующей способности дипропилдисульфидных групп по сравнению с меркаптопропильными группами и стабилизации последними низших степеней окисления элементов.

**Сорбция хлоридных комплексов золота и платиновых металлов, а также ионов цветных металлов силикагелями, химически модифицированными одновременно амино- и меркаптогруппами.** Силикагелями, химически модифицированных одновременно первичными аминогруппами и меркаптогруппами, имеется два центра, по которым может происходить взаимодействие хлоридных комплексов благородных, платиновых и цветных металлов. Поэтому представляет интерес определение направления взаимодействия ионов металлов и возможность реализации на поверхности одного или нескольких типов комплексов с различной устойчивостью.

Сорбенты, химически модифицированные



**Рис.3.** Зависимость степени извлечения меди(1), свинца(2), кадмия(3), цинка(4), кобальта(5), сорбентом SH-C (а) и SS-C (б) от pH раствора. ( $C_{\text{Me}} = 5 \text{ мкг/мл}$ ,  $V = 10 \text{ мл}$ ,  $0,1 \text{ г сорбента}$ ,  $\tau = 15 \text{ мин}$ )



**Рис.4.** Зависимость степени извлечения золота(III) от кислотности среды сорбентами  $\text{NH}_2\text{-C}$  (1),  $\text{SH:NH}_2\text{-C1}$  (2),  $\text{SH:NH}_2\text{-C2}$  (3),  $\text{SH:NH}_2\text{-C3}$  (4), SH-C (5).

одновременно меркапто- и аминогруппами (SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2 и SH:NH<sub>2</sub>-C3) количественно извлекают микроколичества золота в широком диапазоне кислотности (рис.4) со временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. На поверхности разнолигандных сорбентов в кислой среде (1–4 М HCl) образуется только наиболее устойчивый комплекс золота(I) с меркаптогруппами, о чем свидетельствует наличие желто-оранжевой люминесценции охлажденных до 77К сорбатов ( $\lambda=575$  нм) и отсутствие сорбции золота(III) на силикагелях модифицированных первичными аминогруппами.

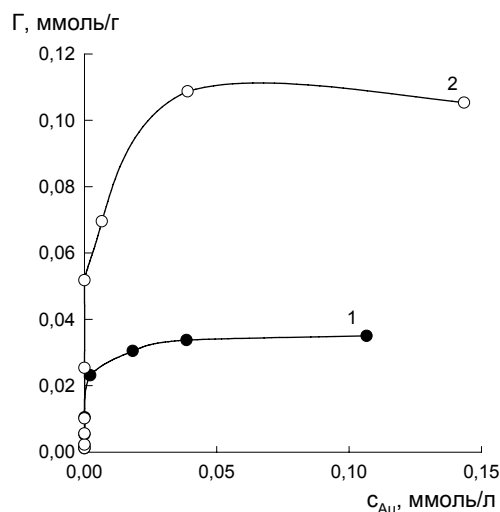
Изотермы сорбции золота(III) SH:NH<sub>2</sub>-C1 относятся к L-типу и характеризуются наличием

горизонтального участка (рис. 5). Сорбционная емкость, достигаемая при сорбции из 2М HCl меньше, чем сорбционная емкость, полученная при сорбции из растворов с pH 4. Полученные результаты показывают, что на поверхности SH:NH<sub>2</sub>-C1 при высоких концентрациях золота реализуется смешанный механизм сорбции. В процессе сорбции золота(III) из растворов с pH 2–6, на поверхности образуются два типа комплексов: Au(I) с меркаптопропильными группами и Au(III) с аминопропильными группами. Однако при низких концентрациях золото преимущественно координируется с меркаптопропильными группами в широком диапазоне кислотности.

Направление взаимодействия с функциональными группами разнолигандных сорбентов определяется в первую очередь кинетической инертностью хлоридных комплексов платиновых металлов в реакциях замещения лигандов.

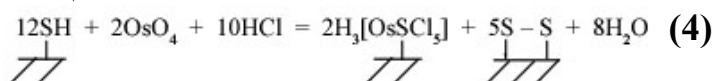
Степень извлечения рутения(III) SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C2 при 95°C достигает максимального значения (94 и 97% соответственно) из 2М HCl, а SH:NH<sub>2</sub>-C3 из 4М HCl (93%). Максимальная степень извлечения рутения(IV) сорбентом SH:NH<sub>2</sub>-C1 достигается из 1М HCl (90%), SH:NH<sub>2</sub>-C2 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 из 2М HCl (99,9%). В процессе сорбции рутения(III) и рутения(IV) на поверхности сорбентов образуются соединения, окрашенные в сине-зеленый цвет. В СДО сорбатов имеется слабо выраженный максимум при 580 нм. Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм для сорбентов NH<sub>2</sub>:SH-C1 NH<sub>2</sub>:SH-C2 NH<sub>2</sub>:SH-C3 составила соответственно 0,12; 0,21 и 0,20 ммоль/г. На поверхности смешаннолигандных сорбентов полученных в процессе сорбции Ru(III) и Ru(IV) образуются соединения, обладающие разрешенными сигналами ЭПР, характеризующиеся параметрами  $g_{\perp} = 2,17$  и  $g_{\parallel} = 1,96$ , соответствующим комплексам состава  $[\text{RuLCl}_5]^{2-}$  и *транс*- $[\text{RuL}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ , где L – меркаптогруппа, ковалентно закрепленная на поверхности силикагеля.

Разнолигандные сорбенты SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 количественно извлекают микроколичества осмия(VIII) в виде OsO<sub>4</sub> при комнатной температуре из 0,1–4 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и 1–6 М HCl с временем установления сорбционного равновесия не



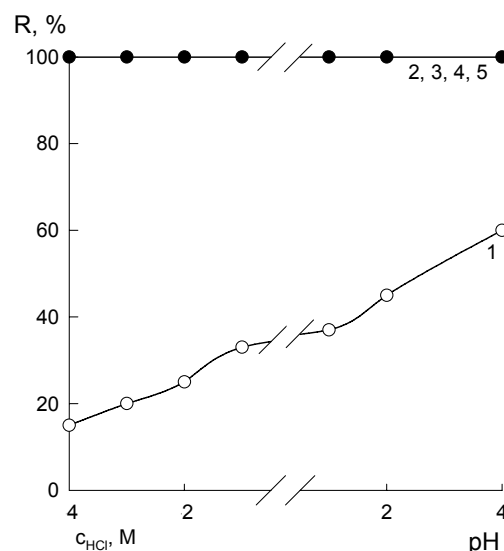
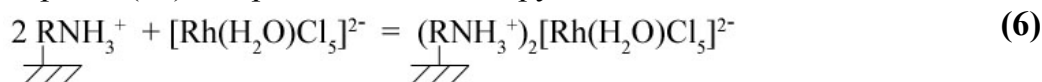
**Рис.5.** Изотерма сорбции золота(III) сорбентом SH:NH<sub>2</sub>-C1. ( $V=10$  мл,  $0,1$  г сорбента,  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $\tau=10$  мин,  $c_{\text{HCl}}=2\text{M}$  (1),  $\text{pH}=2$  (2))

превышающим 5 мин. В указанном диапазоне концентраций кислот степень извлечения осмия(VIII) для SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 составляет 98,0–99,5% соответственно. Коэффициенты распределения в этих условиях достигают 4,9·10<sup>3</sup> см<sup>3</sup>/г для сорбента SH:NH<sub>2</sub>-C1 и 2,0·10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г для сорбента SH:NH<sub>2</sub>-C3. В процессе сорбции осмия(VIII) поверхность SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 окрашивается в желто-коричневый цвет. СДО сорбатов представляют собой ниспадающие кривые с двумя слабо выраженными максимумами при 440–450 нм и 510–520 нм. Полученные результаты позволяют сделать вывод о взаимодействии осмия(VIII) в виде тетраоксида непосредственно с меркаптогруппами SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 по реакции:

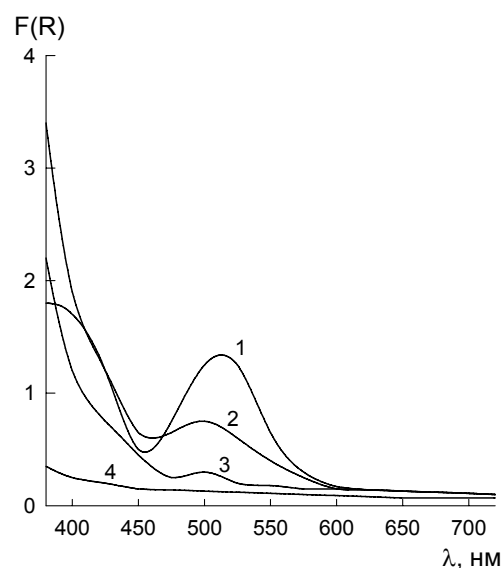


Протонированные в кислой среде аминогруппы не участвуют в реакциях комплексообразования и реакциях ионного обмена ввиду электронейтральности тетраоксида осмия. Комплекс [OsCl<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> обладает высокой устойчивостью к реакциям акватации и гидролиза и существует в водных растворах в широком диапазоне концентраций хлороводородной кислоты и pH и из 0,1–4,0М HCl сорбентами SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 не извлекается, но с увеличением pH до 4 степень извлечения возрастает до 85–95%.

При комнатной температуре степень извлечения родия(III) из растворов HCl не превышает 30%. В процессе сорбции поверхность сорбентов SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3 окрашивается в розовый цвет характерный для хлорокомплексов родия(III) в растворе. В СДО сорбатов наблюдается выраженный максимум при 510 нм (рис. 7), соответствующий комплексу [Rh(H<sub>2</sub>O)Cl<sub>5</sub>]<sup>2-</sup>. С увеличением количества аминогрупп степень извлечения родия разнолигандными сорбентами возрастает, увеличивается и интенсивность полосы в СДО с максимумом при 510 нм. Полученные данные свидетельствуют об анионообменном механизме сорбции и взаимодействии родия(III) с первичными аминогруппами:



**Рис. 6.** Зависимость степени извлечения родия(III) NH<sub>2</sub>-C (1), SH:NH<sub>2</sub>-C1 (2), SH:NH<sub>2</sub>-C2 (3), SH:NH<sub>2</sub>-C3 (4), SH-C (5) от концентрации хлороводородной кислоты и pH. (c<sub>Rh</sub> = 10 мкг/мл, V = 10 мл, 0,1 г сорбента, t = 90°C, τ = 10 мин)



**Рис. 7.** Спектры диффузного отражения NH<sub>2</sub>-C (1), SH:NH<sub>2</sub>-C1 (2), SH:NH<sub>2</sub>-C3 (3), SH-C (4) сорбатов. (c<sub>Rh</sub> = 40 мкг/мл, V = 10 мл, 0,1 г сорбента, t = 20°C, τ = 5 мин)

При 95°C степень извлечения родия(III) сорбентами SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3 составляет 99,0–99,9% в широком диапазоне кислотности от 4М HCl до pH 4 (рис. 6). Аналогичные зависимости наблюдаются при извлечения Ir(IV), его степень извлечения SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 при комнатной температуре не превышает 90% при pH 1. При контакте с сорбентами происходит изменение цвета раствора с коричневого на светло-желтый, что связано с восстановлением иридия(IV) до иридия(III). Повышение температуры до 95°C приводит к увеличению степени извлечения Ir(IV) до 99% в диапазоне 4М HCl – pH 4. Время установления сорбционного равновесия при выделении родия(III) и иридия(III) смешаннолигандными сорбентами не превышает 10 мин. Коэффициент распределения Rh(III) и Ir(IV), определенный из начального участка изотермы, в оптимальных условиях сорбции достигает  $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г.

Среди хлорокомплексов платиновых металлов при комнатной температуре с высокой степенью извлечения 98,0–99,9% в диапазоне 6М HCl – pH 4 смешаннолигандными сорбентами извлекаются только хлорокомплексы палладия(II). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин, а коэффициенты распределения составляют  $4,9 \cdot 10^3$ ,  $2,0 \cdot 10^4$ ,  $1,0 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г для SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C2, SH:NH<sub>2</sub>-C3, соответственно. В процессе сорбции палладия(II) поверхность силикагелей окрашивается в желтый цвет. Спектры диффузного отражения расположены на границе видимой и ультрафиолетовой области и представляют собой ниспадающие кривые без максимумов и перегибов.

При 20°C комнатной температуре степень извлечения платины(II) из 2М HCl SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 достигает 50%. Повышение температуры до 95°C приводит к увеличению степени извлечения Pt(II) SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 до 99% в диапазоне 3М HCl – pH 2 и сокращению времени установления сорбционного равновесия с 20 до 10 мин. Увеличение pH до 6 приводит к снижению степени извлечения на SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 до 50–70%. Степень извлечения платины(IV) при комнатной температуре в диапазоне 2М HCl – pH 2 SH:NH<sub>2</sub>-C1 и SH:NH<sub>2</sub>-C3 составляет 97–99%. Увеличение pH до 4 приводит к снижению степени извлечения на сорбентах SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 до 70–80%. При температуре 90°C на сорбентах SH:NH<sub>2</sub>-C1, SH:NH<sub>2</sub>-C3 степень извлечения платины(IV) остается постоянной в диапазоне 2М HCl–pH 4 и составляет 98–99%. В оптимальных условиях сорбции значения коэффициентов распределения платины и палладия достигают  $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г. Координация платины с меркаптогруппами подтверждается наличием оранжево-красной люминесценции в фазе сорбента при 77К при его облучением ультрафиолетовым светом. Данное свечение характерно для комплексов платины(II) с рядом серосодержащих лигандов.

Таким образом, кинетически инертные хлоридные комплексы платиновых металлов при комнатной температуре в кислых и слабокислых растворах (4М HCl – pH 4) преимущественно сорбируются по анионообменному механизму за счет взаимодействия с протонированными аминогруппами, а при повышенных температурах по комплексообразующему механизму за счет координации с меркаптопропильными группами.

Среди цветных металлов особый интерес представляет сорбция меди(II) образующей устойчивые комплексы как с серу-, так и с азот содержащими лигандами. В СДО NH<sub>2</sub>:SH-C1 и NH<sub>2</sub>:SH-C2 в зависимости от количества сорбированной меди(II) присутствуют две полосы d-d-переходов:  $\lambda_{\max} = 620$ – $650$  нм ( $16130$ – $15400$  см<sup>-1</sup>),  $\lambda_{\max} = 670$ – $690$  нм ( $14900$ – $14500$  см<sup>-1</sup>). Полоса d-d-перехода в области  $14900$ – $14500$  см<sup>-1</sup> отвечает комплексу Cu(II) с двумя NH<sub>2</sub>-группами, а полоса

16130–15400  $\text{cm}^{-1}$  – с тремя аминогруппами. Таким образом, на поверхности ХМС образуются комплексы  $\text{Cu(II)}$  с соотношением  $\text{Cu}^{2+} : -\text{NH}_2 = 1:2, 1:3$ . Спектры ЭПР комплексов меди(II), образующихся на поверхности исследуемых ХМС обладают асимметрией сигналов, анизотропией и сверхтонкой структурой сигнала  $g_{\parallel}$ , характерными для координационных комплексов меди (II), имеющих геометрию плоского квадрата. Кроме того, в фазе сорбентов насыщенных медью при их облучении УФ-светом при 77К возникает желто-оранжевая люминесценция ( $\lambda=575$  нм), свидетельствующая о наличии в фазе сорбента меди в степени окисления +1 и ее координации с меркаптопропильными группами. По данным ЭПР на поверхности разнолигандных  $\text{SH:NH}_2\text{-C}$  сорбентов  $\text{Cu(II)}$  находится в окружении  $\text{N}_2\text{O}$ , но не в  $\text{N}_2\text{S}$ -окружении. Это явление объясняется различным расположением привитых амино- и меркаптопропильных групп на поверхности силикагеля. Комплексообразование меди проходит по “двухъярусному” механизму: на “верхнем ярусе” происходит координация  $\text{Cu(I)}$  с меркаптопропильными группами, а на “нижнем ярусе”, т.е. в плоскости  $\text{SiO}_2$ , происходит координация  $\text{Cu(II)}$  с аминопропильными группами.

Степень извлечения рения(VII) в виде аниона  $\text{ReO}_4^-$  из 0,5–5,0М  $\text{HCl}$  силикагелями, одновременно активированными меркаптогруппами и аминогруппами, при комнатной температуре в отсутствие лабализирующей добавки – хлорида олова(II) – увеличивается с увеличением концентрации первичных аминогрупп, но не превышает 30%, а в присутствии хлорида олова(II) составляет 95–98%. В СДО наблюдается максимум при 480 нм, соответствующий максимуму в СДО силикагелей, химически модифицированных только меркаптопропильными группами.

**Сорбция висмута(III) и рения (VII) силикагелями, химически модифицированными производными тиомочевина.** Время установления сорбционного равновесия при извлечении висмута силикагелями, химически модифицированными производными тиомочевина ( $\text{ATMC1}$ ,  $\text{ЭТМС}$ ,  $\text{БТМС}$ ,  $\text{ФТМС}$ ) не зависит от природы кислоты и природы заместителя в молекуле тиомочевина и составляет 5 мин. Максимальная степень извлечения (99%) висмута из растворов азотной кислоты при комнатной температуре достигается в диапазоне 1,0–5,0М для  $\text{ATMC1}$ , 0,1–3,0М для  $\text{ЭТМС}$ , 0,1–2,0М для  $\text{ФТМС}$ . Количественное извлечение висмута из растворов хлороводородной кислоты наблюдается в диапазоне 0,5–2,5 М для  $\text{ATMC1}$ , 0,1–3,0М для  $\text{ЭТМС}$  и 0,1–0,5 для  $\text{ФТМС}$ . Степень извлечения висмута  $\text{БТМС}$  в широком диапазоне концентраций азотной и хлороводородной кислот не превышает 20%.

Изотермы сорбции висмута из 2М  $\text{HNO}_3$  на силикагелях, химически модифицированных производными тиомочевина, имеют L-образный вид. Сорбционная емкость по висмуту, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 0,21, 0,25 и 0,17 ммоль/г для  $\text{ATMC1}$ ,  $\text{ЭТМС}$  и  $\text{ФТМС}$  соответственно. Сопоставление полученных значений с количеством групп закрепленных на поверхности силикагеля (табл.2) позволяет сделать вывод об образовании на поверхности координационных соединений с соотношением  $\text{Bi:Thio} \sim 1:2$ .

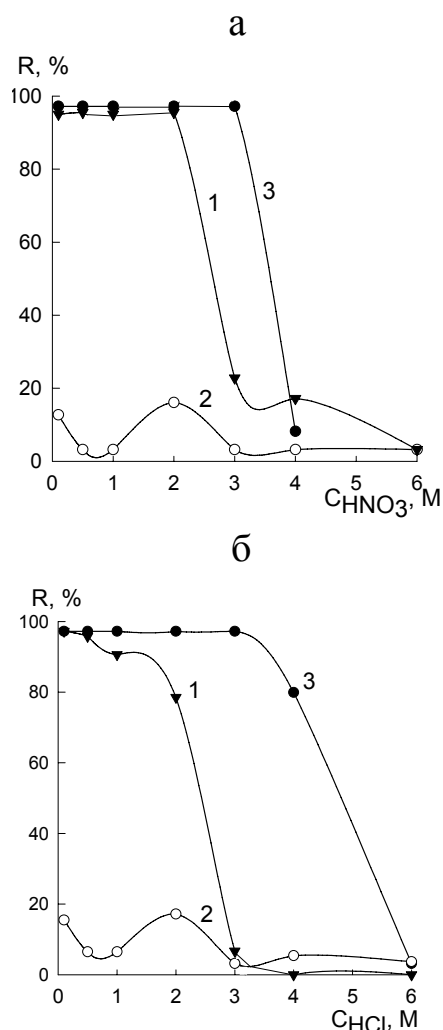
В процессе сорбции поверхность силикагелей, химически модифицированных производными тиомочевина, окрашивается в желтый цвет, характерный для тиомочевинных комплексов висмута. Форма спектра и положение максимума зависит от природы функциональной группы и природы кислоты. После сорбции из растворов хлороводородной кислоты СДО представляют собой широкие полосы с хорошо выраженными максимумами, а при сорбции слабо выраженные максимумы

наблюдаются у сорбатов ФТМС и ЭТМС.

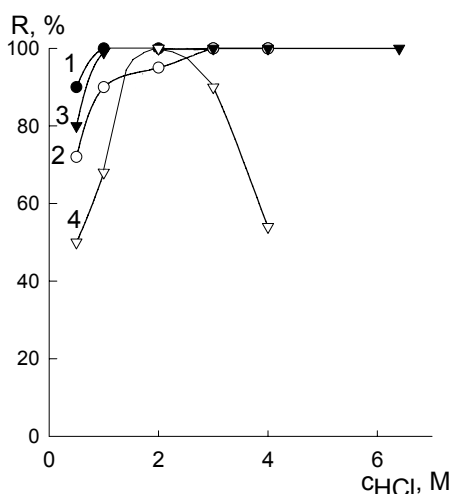
В присутствии хлорида олова(II) при комнатной температуре степень извлечения рения(VII) сорбентами АТМС1, ФТМС, БТМС и ЭТМС не превышает 15–20%. Повышение температуры до 95°C приводит к увеличению степени извлечения до 99%, при времени установления сорбционного равновесия не превышающем 10 мин. Константы скорости реакции увеличиваются с повышением температуры.

Зависимость степени извлечения рения(VII) от концентрации HCl приведена на рис. 9. Максимальная степень извлечения рения(VII) на уровне 99,9% АТМС1, ЭТМС, БТМС наблюдается в широком диапазоне концентраций HCl. Зависимость для ФТМС носит экстремальный характер с максимумом степени извлечения из 2М HCl. В СДО АТМС1 сорбатов наблюдается хорошо выраженный максимум при 420 нм, а ЭТМС сорбатов - слабо выраженный максимум в области 380–440 нм. СДО БТМС и ФТМС сорбатов представляют собой ниспадающие кривые, расположенные на границе ультрафиолетовой и видимой области, без выраженных максимумов.

**Сорбционно-спектроскопическое определение элементов с использованием химически модифицированных силикагелей.** Разработанные сорбционно-спектроскопические методики опробованы при определении золота в образцах золотосодержащих руд и концентратов, висмута в оловянной бронзе, рения в образцах алюмоплатинорениевых катализаторов, цветных металлов в природных высоко солевых озерных



**Рис.8.** Зависимость степени извлечения висмута(III) сорбентами ФТМС (1), БТМС (2), ЭТМС (3) от концентрации азотной (а) и хлороводородной (б) кислоты. ( $c_{Bi}=10$  мкг/мл,  $V=10$  мл, 0,2 г сорбента,  $t=20^\circ\text{C}$ ,  $\tau=10$  мин)



**Рис.9.** Зависимость степени извлечения рения(VII) сорбентами АТМС1(1), ЭТМС(2), БТМС(3), ФТМС(4) от концентрации HCl ( $C_{Re}=6$  мкг/мл, 0,1 г сорбента,  $t=90^\circ\text{C}$ ,  $\tau=10$  мин)



водах Тывы, Хакасии и Красноярского края. Результаты определения приведены в табл.3–4. Метрологические характеристики сорбционно-спектроскопических методик приведены в табл.5.

Таблица 3.

Результаты сорбционно-фотометрического определения элементов с использованием химически модифицированных силикагелей ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Сорбент	Реагент	Образец	Найдено $x \pm t_p S/\sqrt{n}$	
			Сорбционно-фотометрическим методом	Аттестационные данные
<b>ЗОЛОТО, г/т</b>				
SS-C	ТКМ	Руда золотосодержащая СОП ЗСР-1-99	3,5±0,3	3,3±0,3
		Концентрат флотационный золотосодержащий СОП ЗСК-3-99	107±6	103±6
		Шлак	1,17±0,08	1,12±0,06*
		Штейн	160±6	166±5*
<b>ВИСМУТ, %<sub>масс</sub></b>				
SH-C	ТМ	Бронза оловянная	0,014±0,001	0,0148±0,0006
АТМС 2		BrO10Ц2 ГСО M1216X	0,015±0,001	
<b>РЕНИЙ, %<sub>масс</sub></b>				
SH-C	SnCl <sub>2</sub>	Алюмоплатинорениевый катализатор	0,17±0,01	0,18±0,01**
АТМС 2	SnCl <sub>2</sub>	партия № 1378-8 № пробы 71-СА	0,18±0,01	

\*Атомно-абсорбционным методом

\*\*Атомно-эмиссионным методом

Таблица 4.

Результаты определения металлов в высоко солевых озерных водах республик Тыва и Хакасия с использованием силикагеля химически модифицированного меркаптопропильными группами ( $n=5$ ,  $P=0,95$ )

Элемент	Количество добавки, мкг/л	Найдено металла, мкг/л		
		Озеро Хадын (Тыва)	Озеро Дус-холь (Тыва)	Озеро Шира (Хакасия)
Zn	0	15,9±0,9	5,05±0,06	23,3±0,5
	10	26±1	10,1±0,4	33,2±0,6
	20	36±1	25,1±0,5	43,3±0,6
Cd	0	7,9±0,4	1,85±0,08	0,99±0,05
	1	-	2,8±0,1	1,9±0,1
	2	-	3,8±0,2	2,9±0,2

Pb	0	3,4±0,2	0,45±0,03	1,21±0,07
	1	4,4±0,3	1,4±0,1	2,2±0,1
	2	5,5±0,3	2,4±0,1	3,2±0,1
Ni	0	0,77±0,05	1,66±0,07	1,96±0,07
	1	1,73±0,08	2,63±0,08	2,9±0,1
	2	2,75±0,08	3,62±0,08	3,9±0,2

Таблица 5.

Метрологические характеристики методик сорбционно-спектроscopicкого определения элементов с использованием химически модифицированных силикагелей (n=5, P=0,95)

Определяемый элемент	Сорбент	Реагент	Диапазон определяемых содержаний, мкг на 0,1 г сорбента	Предел обнаружения		S <sub>r</sub>
				мкг на 0,1 г	мкг/мл *	
<b>Сорбционно-фотометрический метод</b>						
Re	ATMC 2		1 - 100	0,4	0,04	0,07
	SH-C	хлорид олова(II)	2 - 100	0,4	0,04	0,06
Bi	ATMC 2		0,1 - 250	0,03	0,003	0,06
	SH-C	тиомочевина	2 - 150	0,5	0,05	0,08
Ag	SS-C	ТКМ	0,5 - 10	0,1	0,01	0,07
Au	SS-C	ТКМ	0,2 - 10	0,05	0,005	0,06
Hg	SS-C	ТКМ	0,5 - 50	0,1	0,01	0,06
Cu	SH-C	ТКМ	0,2 - 50	0,05	0,005	0,07
<b>Сорбционно-атомно-абсорбционный метод</b>						
Cd, Zn, Pb, Ni	SH-C	элюент – 2М HNO <sub>3</sub>			5·10 <sup>-5</sup> **	0,03
<b>Сорбционно-атомно-эмиссионный метод (с индуктивно связанной плазмой)</b>						
Cd, Zn, Pb, Ni	SH-C	элюент – 2М HNO <sub>3</sub>			5·10 <sup>-5</sup> **	0,03

\* - сорбция из 10 мл раствора, при использовании 100 мл раствора предел обнаружения снижается в 10 раз

\*\* - сорбция из 1000 мл раствора

### ВЫВОДЫ

1. На основании проведенных исследований закономерностей сорбционного выделения благородных, платиновых и цветных металлов силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными, дипропилдисульфидными группами, одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами, в зависимости от концентрации и природы привитых групп, состава комплекса и степени окисления элемента в нем, природы и концентрации кислоты, присутствия лабилизирующего агента, определены оптимальные условия их количественного выделения и концентрирования.

2. С использованием люминесценции, спектроскопии диффузного отражения, эффекта образования смешаннолигандных комплексов элементов с тиокетоном

Михлера показано, что при взаимодействии с меркаптопропильными группами на поверхности силикагеля образуются координационно-насыщенные соединения золота, серебра, меди и ртути в низшей степени окисления (+1) с двумя координированными функциональными группами. На поверхности силикагеля, химически модифицированного дипропилдисульфидными группами, указанные элементы образуют координационно-ненасыщенные соединения (золото и медь находятся в поверхностном комплексе в степени окисления +3 и +2 соответственно), способные координировать внешний лиганд – тиокетон Михлера с образованием интенсивно окрашенных в красный цвет соединений элементов.

3. Показано, что сорбция кинетически инертных хлорокомплексов платиновых металлов (Pt(II,IV), Rh(III), Os(IV), Ir(III), Ru(III,IV)) силикагелями, модифицированными одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами, при 20°C из кислых и слабокислых растворов хлороводородной кислоты осуществляется по анионообменному механизму за счет взаимодействия с протонированными первичными аминогруппами. При повышенной температуре (95°C) хлоридные комплексы кинетически инертных платиновых металлов извлекаются из растворов 4М HCl – рН 8 по комплексообразующему механизму за счет взаимодействия с меркаптопропильными группами. Кинетически лабильные соединения платиновых металлов (хлорокомплексы Pd(II), Pt(II), Os(VIII) в виде OsO<sub>4</sub>) количественно извлекаются разнолигандными сорбентами при 20°C в широкой области концентраций хлороводородной кислоты по комплексообразующему механизму за счет взаимодействия с меркаптопропильными группами. Коэффициенты распределения платиновых металлов в оптимальных условиях сорбции достигают значений  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г. Данные спектроскопии диффузного отражения, ЭПР и люминесценции показывают, что в процессе комплексообразования с меркаптопропильными группами, содержащимися на поверхности разнолигандных сорбентов, происходит восстановление платиновых металлов до низших степеней окисления.

4. Цветные металлы (цинк(II), никель(II), кобальт(II), кадмий(II), хром(III, VI), медь(II), свинец(II)) количественно (99%) извлекаются силикагелями, химически модифицированными меркаптопропильными группами и одновременно меркаптопропильными и аминопропильными группами, из растворов с рН 2–8. Сорбция протекает по комплексообразующему механизму. На силикагеле, химически модифицированном дипропилдисульфидными группами, сорбция большинства цветных и тяжелых металлов не является количественной.

5. На примере золота(III) и меди(II) показано, что в процессе их сорбционного выделения на поверхности разнолигандных сорбентов образуется несколько типов комплексов и реализуется двухъярусное их расположение относительно поверхности силикагеля. Золото(III) и медь(II) координированы с первичными аминогруппами и частично с дипропилдисульфидными группами, образующимися в процессе окисления меркаптопропильных групп, а золото(I) и медь(I) координированы с меркаптопропильными группами.

6. Найдены оптимальные условия сорбционного выделения висмута(III) и рения(VII) силикагелями, химически модифицированными группами производных тиомочевины (N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, N-бензоил-N'-пропилтиомочевинной, N-фенил-N'-пропилтиомочевинной и N-этил-N'-пропилтиомочевинной). Количественное извлечение (98–99%) висмута достигается из 1–4М растворов азотной и хлороводородной кислот при комнатной температуре, а рения при 95°C в присутствии лабилизирующей

добавки хлорида олова(II) со временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин.

7. Определены оптимальные условия образования на поверхности химически модифицированных силикагелей интенсивно окрашенных смешаннолигандных комплексов золота(I), серебра(I), ртути(I) с дипропилдисульфидными группами и тиокетоном Михлера, меди(I) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера, висмута(III), рения(IV) с меркаптопропильными, дипропилдисульфидными группами и группами производными тиомочевины.

8. Образование окрашенных соединений золота(I) ( $\lambda_{\max}=540$  нм), серебра(I) ( $\lambda_{\max}=520$  нм), ртути(I) ( $\lambda_{\max}=570$  нм) с дипропилдисульфидными группами, ковалентно закрепленными на поверхности силикагеля, и тиокетоном Михлера, меди(I) ( $\lambda_{\max}=510$  нм) с меркаптопропильными группами и тиокетоном Михлера, висмута(III) ( $\lambda_{\max}=420$  нм) и рения(IV) ( $\lambda_{\max}=480$  нм) с меркаптопропильными группами и группами производных тиомочевины использовано при разработке методик сорбционно-фотометрического определения этих элементов с пределами обнаружения 0,05 (Au); 0,1 (Ag); 0,1 (Hg), 0,05(Cu), 0,03 (Bi), 0,4 (Re) мкг/0,1 г сорбента.

9. Разработанные сорбционно-фотометрические методики опробованы при определении золота в образцах золотосодержащих руд, концентратов и продуктов их переработки, серебра и ртути в модельных растворах, меди в технологических водах гальванического производства, висмута в образце бронзы оловянной, рения в образцах алюмоплатинорениевых катализаторов. Разработанные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного (с индуктивно связанной плазмой) определения цинка(II), кадмия(II), свинца(II), никеля(II) использованы при анализе природных высоко солевых озерных вод.

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. Закономерности сорбционного выделения золота(III) кремнеземами, содержащими ковалентно закрепленные на поверхности меркапто- и аминокгруппы. / Молодежь и химия. Материалы международной научной конференции. – Красноярск, 2002. – С.12–15.
2. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. Трофимчук А.К., Андрианова Е.Б., Легенчук А.В. Сорбционное выделение золота(III) силикагелями, химически модифицированными меркапто-, амино- и дисульфидными группами. // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т.58, №7. – С.691.
3. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционное выделение меди(II) кремнеземами, химически модифицированными одновременно меркапто- и аминокгруппами. / Химико-экологические проблемы Центрального региона России. Сборник статей. – Орел, 2003. –Т.1. – С.57–59.
4. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Применение меркаптопропилсиликагеля для выделения и определения тяжелых металлов в природных водах. / 1-я международная геоэкологическая конференция «Геоэкологические проблемы загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами. – Тула, 2003. – С.78–81. (Vladimir N. Losev, Elena V. Buiko, Eugenie V. Elsufov, Anatoly K. Trofimchuk. Application of mercaptopropylsilica gel for isolation and determination of heavy metals in natural water. / Там же, P.81–83.)
5. Елсуфьев Е.В., Буйко Е.В. Закономерности сорбционного выделения золота(III), серебра(I) и меди(II) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами. / Успехи в химии и химической технологии:

- Сб. науч. тр. Т. XVII, №7. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. – 2003. – С.85–95.
6. Vladimir N. Losev, Eugenie V. Elsufov, Elena V. Buiko, Anatoly K. Trofimchuk, Elena V. Andrianova. Interaction between gold(III) and mercapto and disulfide groups covalently bound to a silica gel surface. // *Mendelev Comm.* – 2004. – V. ,№1. – P.24–25.
  7. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами для выделения и сорбционно-фотометрического определения висмута. / III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2004. – С.201–202.
  8. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Сорбция платины(II) и платины(IV) силикагелями, модифицированными меркаптогруппами и первичными аминогруппами. / III Всероссийская научная конференция «Химия и химическая технология на рубеже тысячелетий». – Томск, 2004. – С.202–203.
  9. Лосев В.Н., Буйко Е.В. Сорбционное выделение и сорбционно-фотометрическое определение рения с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами. / VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004». – Новосибирск, 2004. – С.237.
  10. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Трофимчук А.К. Закономерности сорбционного выделения осмия в различных степенях окисления силикагелями, химически модифицированными одновременно амино- и меркаптогруппами. / VII конференция «Аналитика Сибири и Дальнего Востока – 2004». – Новосибирск, 2004. – С.238.
  11. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Мазняк Н.В. Применение кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной, для сорбционного выделения и сорбционно-фотометрического определения висмута. // *Вестник КрасГУ* – 2004. – №2. – С.83–86.
  12. Буйко Е.В. Сорбция родия(III) и иридия(IV) силикагелями, химически модифицированными первичными аминогруппами и меркаптогруппами. / *Молодежь и химия. Материалы международной научной конференции.* – Красноярск, 2004. – С.180–182.
  13. Лосев В.Н., Буйко Е.В., Елсуфьев Е.В. Определение платины и рения в катализаторах на основе оксида алюминия с использованием кремнезема, химически модифицированного N-аллил-N'-пропилтиомочевинной. // *Зав. лаборатория.* – 2005. – Т.71, №2. – С.16–18.
  14. Пат. №2255334 (РФ) Способ определения висмута / В.Н.Лосев, Е.В.Буйко. // *Бюл.* 2005. №18.
  15. Пат. №2254565 (РФ) Способ определения рения / В.Н.Лосев, Е.В.Буйко. // *Бюл.* 2005. №17.
  16. Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Буйко Е.В., Трофимчук А.К. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-атомно-эмиссионное (с индуктивно связанной плазмой) определение металлов в природных водах с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными группами. // *Аналитика и контроль.* – 2005. – Т.9, №1. – С.81–85.
  17. Лосев В.Н., Буйко Е.В. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптопропильными и дипропилдисульфидными группами для сорбционного концентрирования и сорбционно-фотометрического определения рения. // *Вестник КрасГУ* – 2005. – №2. – С.34–38.