

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

КОНОПЛИЦЬКА ОЛЕНА ПЕТРІВНА

УДК 543.062: 546.49'57'59'98

**ПРОПІЛТІОЕТИЛАМІНО КРЕМНЕЗЕМ ДЛЯ КОНЦЕНТРУВАННЯ
ТА ВИЗНАЧЕННЯ ІОНІВ Au (III), Pd (II), Ag (I) ТА Hg (II)**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Київ – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: доктор хімічних наук, професор
Зайцев Володимир Миколайович,
Київський національний університет
імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, професор
Чмиленко Федір Олександрович,
Дніпропетровський національний
університет імені Олеся Гончара,
завідувач кафедри аналітичної хімії

кандидат хімічних наук, доцент
Костенко Єлізавета Євгеніївна,
Національний університет харчових
технологій,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Захист відбудеться “27” квітня 2009 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий “ ” березня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Кількісне визначення вмісту іонів благородних та токсичних металів в різних видах промислової продукції, технічній сировині та в природних об'єктах вимагає їх відокремлення від схожих за хімічними властивостями макрокомпонентів та концентрування з наступним визначенням гібридними чи комбінованими методами. Методики екстракційного концентрування екобезпечні, складні та довготривалі і тому активно витісняються сорбційними. Серед відомих адсорбентів, гібридні органо-мінеральні композитні матеріали вважаються найбільш привабливими через їх високі масообмінні характеристики, задовільну сорбційну ємність, можливість регулювання властивостей шляхом варіювання природи іммобілізованого органічного ліганду. Найбільшу ефективність у селективному концентруванні кольорових, токсичних та благородних металів з металовмісних розчинів мають кремнеземи з іммобілізованими комплексоутворюючими групами (КХМК).

Селективність кремнеземів із закріпленими органічними сполуками визначається, в основному, природою закріпленого ліганду. Серед КХМК, що використовуються в аналітичній практиці з метою концентрування металів, відомі кремнеземи з іммобілізованими поліамінами, меркапто- та тіосечовинними групами, тощо. Останнім часом проводяться дослідження по отриманню біфункціональних КХМК, які містять одночасно два типи закріплених лігандів різної природи, наприклад з меркапто- та амінопропільними групами. Такі матеріали демонструють унікальні властивості, зокрема при концентруванні металів платинових груп. Основним недоліком зазначених сірковмісних та біфункціональних КХМК є їх нестабільність. Через ініційований гідроліз сірковмісних лігандів або їх окиснення киснем повітря чи адсорбованим металом, можливі побічні процеси – необернене утворення фази сульфідів металу або його неселективне іонообмінне зв'язування.

Рішенням проблем, що обмежують використання сірковмісних КХМК для концентрування та визначення іонів благородних та токсичних металів може бути застосування кремнезему хімічно модифікованого кремнійорганічним похідним пропілтіоетиламіну ($\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{S}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$). Зазначений КХМК може бути стабільним до окиснення та гідролізу, містить сірку та азот у складі одного ліганду і тому може бути ефективним при його застосуванні для селективного концентрування іонів благородних металів, деяких токсичних металів з сильно розведених розчинів чи розчинів із значним вмістом кольорових металів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана у відповідності з Координаційними планами НДР кафедри аналітичної хімії хімічного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка “Індикаторні системи та композиційні реагенти для екоаналізу та скринінгового контролю якості фармпрепаратів і продуктів харчування” (номер державної реєстрації 0101U002179) та “Комбіновані та

гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та міцелярних середовищ” (номер державної реєстрації 0106U005891).

Мета і задачі дослідження. Метою роботи було дослідити хіміко-аналітичні властивості кремнезему з ковалентно-закріпленими групами пропілтіоетиламіну ($\text{SiO}_2\text{-SN}$) та виявити можливість його застосування в якості адсорбенту для селективного концентрування іонів ауруму (III), паладію (II), аргентуму (I) та ртуті (II) з технічних розчинів переробки електронних приладів (мікросхем, транзисторів, платино-вмісної сировини), спеціальних фармпрепаратів а також природних та мінеральних вод.

Для досягнення цієї мети необхідно було вирішити такі **задачі**:

- вивчити адсорбційні властивості $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в статичному режимі по відношенню до ряду іонів токсичних та благородних металів;
- встановити межі застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$ (рН-розчину, природи та концентрації іонів металів і заважаючих сполук);
- встановити вплив методу синтезу адсорбентів на їх сорбційні властивості;
- визначити оптимальні (що не призводять до руйнування адсорбенту та дозволяють досягти максимального ступеню концентрування) умови десорбції металів у розчин з метою їх подальшого визначення;
- встановити придатність кремнезему з іммобілізованими групами пропілтіоетиламіну до багаторазового використання в адсорбційно-десорбційних процесах;
- встановити рівень впливу макрокомпонентів розчину на ефективність вилучення аналіту $\text{SiO}_2\text{-SN}$;
- розробити методики визначення іонів металів у водних розчинах з використанням атомно-абсорбційної та твердофазної спектроскопії.

Об'єкти дослідження: кремнезем з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну для сорбційно-спектроскопічного визначення ауруму (III), паладію (II), аргентуму (I) та ртуті (II).

Предмет дослідження: сорбційні властивості досліджували по відношенню до іонів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} та Pd^{2+} у статичному режимі; природна, мінеральна (Регіна) та питна води, технічні розчини переробки електронних приладів (мікросхем, транзисторів, платино-вмісної сировини) та спеціальні фармпрепарати (Тауредон).

Методи дослідження: ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, спектроскопія дифузійного відбиття адсорбентів в УФ та видимому оптичному діапазоні, спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектрометрія з полуменевою атомізацією, рН-метричне та кондуктометричне титрування.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку і реалізації науково-методичних засад щодо застосування адсорбентів на основі кремнеземів, модифікованих групами пропілтіоетиламіну ($\text{SiO}_2\text{-SN}$) для кількісного визначення ауруму, паладію, аргентуму та ртуті.

Встановлено, що $\text{SiO}_2\text{-SN}$ є монофункціональним КХМК, що містить на поверхні похідне (2-пропілтіо)етиламіну. Через це, властивості зазначеного КХМК не залежать від способу його отримання (гомо- чи гетерогенним методами).

Встановлено, що $\text{SiO}_2\text{-SN}$ при рН 6–7 кількісно вилучає іони Cd (II) , Zn (II) , Cu (II) , Pb (II) з водного розчину тоді як іони Pd (II) , Ag (I) , Au (III) та Hg (II) вилучаються вже при $\text{pH} \leq 3,0$. Показано, що зазначені іони металів вилучаються за рахунок комплексоутворення з іммобілізованими групами. Селективність дії адсорбенту та висока повнота вилучення іонів металів (М) з розчину забезпечується утворенням S,N-вмісних хелатних циклів (L) з іммобілізованими лігандами складу ML_2 (для усіх досліджуваних іонів металів, крім Au (III)) та ML (для Au (III)).

Встановлено, що $\text{SiO}_2\text{-SN}$ придатний для використання в якості адсорбенту для селективного концентрування іонів Au (III) та Pd (II) з металовмісних розчинів. За умов використання 0,05 г адсорбенту вдається досягти 40-кратного абсолютного та $>10^4$ відносного (по кольоровим металам) концентрування іонів Au (III) та Pd (II) з кислих хлоридних розчинів при повноті їх вилучення у 96–98%.

Практичне значення одержаних результатів. Встановлені оптимальні умови кількісного вилучення іонів цинку, кадмію, плюмбуму та купруму на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ та розроблено методики групового сорбційного концентрування зазначених іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для подальшого полуменевого атомно-абсорбційного їх визначення у питній воді ($\text{МВ} = 1 \cdot 10^{-2}$, $7 \cdot 10^{-4}$, $5 \cdot 10^{-3}$, $9 \cdot 10^{-3}$ мкг/см^3 відповідно).

Знайдено, що при обробці сорбатів, що містять іони меркурію (II) розчинами тіокетона Міхлера, спостерігається відчутне поглиблення забарвлення адсорбенту, що дозволило розробити методику твердофазно-спектофотометричного та тест визначення іонів меркурію у розчині ($\text{МВ} = 7 \cdot 10^{-2}$ мкг/см^3) у присутності токсичних металів при їх вмісті на рівні ГДК.

Встановлено умови відділення мікрокількостей іонів благородних металів від макрокількостей кольорових металів модифікованими кремнеземами. Показано, що при концентрації хлорид іонів у розчині 0,1 моль/дм³ і нижче, вилучення іонів паладію залишається кількісним. При збільшенні концентрації хлорид-іонів до 0,8 моль/дм³, ступінь вилучення зменшується до 60%. Отримані результати були покладені в основу сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів ауруму та паладію у технічній розчинах. Розроблена методика дозволяє визначати Au (III) та Pd (II) при концентрації кольорових металів 10^4 мг/дм^3 .

Показано, що сорбції іонів Ag (I) з кислих розчинів не заважають іони Cu (II) , Zn (II) , Cd (II) та Pb (II) , оскільки їх вилучення $\text{SiO}_2\text{-SN}$ не відбувається при $\text{pH} \leq 2$. Поєднання цієї властивості $\text{SiO}_2\text{-SN}$ із можливістю проводити кількісну десорбцію іонів аргентуму малими об'ємами елюенту, відкриває перспективи використання даного адсорбенту у комбінованих методах визначення вмісту Ag

(I) у природних та мінеральних водах сорбційно-атомно-абсорбційним методом ($MВ = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мкг/см}^3$).

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі даних літератури, проведенні експериментальних досліджень та розробці аналітичних методик. Постановка задачі досліджень здійснювалась науковим керівником за участю дисертанта. Обговорення та узагальнення результатів досліджень, формулювання загальних висновків відбувалося разом з науковим керівником, член-кор. НАН України, д.х.н., професором Зайцевим В. М. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження умов сорбції купруму, кадмію, плюмбуму та цинку кремнеземом модифікованим пропілтіоетиламіном синтезованим за гомогенною методикою було проведене разом з асист. Халаф В. А. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження умов сорбції іонів аргентуму та меркурію на модифікованих адсорбентах було проведено разом із к.х.н., доцентом Зайцевою Г. М. (Національний медичний університет імені О. О. Богомольця). Дослідження умов вилучення іонів ауруму у фармпрепараті було проведене разом з студ. Борщевським Р. Ю. (Національний медичний університет імені О. О. Богомольця).

Апробація результатів дисертації. Основні результати роботи були представлені як секційні доповіді на: міжнародній науковій конференції “Мембранні та сорбційні процеси і технології” присвяченої пам’яті М. Т. Брика (Київ, Україна, 5–7 березня 2007); IV міжнародній медико-фармацевтичній конференції студентів та молодих вчених (Чернівці, Україна, 3–6 квітня 2007), сесії Наукової ради НАН України з проблеми «Аналітична хімія» (Харків, Україна, 14–17 травня 2007); як стендові доповіді на: “Analytical chemistry and chemical analysis” (Київ, Україна, 12–18 вересня 2005), “International congress on analytical sciences” (Москва, Росія, 25–30 червня 2006), “58 th Pittsburgh conference on analytical chemistry and applied spectroscopy” (Іллінойс, США, 25 лютого – 2 березня 2007), міжнародній конференції “Fundamentals of Adsorption” (Джіарджіно Нексос, Італія, 20–25 травня 2007), 4th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev (Тулуза, Франція, 6–8 червня 2007), VIII українська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю (Одеса, Україна, 8–12 вересня 2008).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 13 наукових робіт, з них 4 статті у наукових фахових виданнях та 9 тез доповідей на конференціях.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках машинописного тексту, включає 14 таблиць, 33 рисунків; складається зі вступу, 5 розділів та загальних висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 198 посилань та одного додатку.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення роботи. У першому розділі (огляд літератури) подано огляд літературних даних про методи

аналізу та концентрування іонів металів, типи сорбентів, що використовують для цього. Систематизовано відомості про застосування хімічно модифікованих кремнеземів для концентрування та розділення іонів благородних та кольорових металів. На основі аналізу літературних даних визначено основні задачі та етапи виконання роботи.

В другому розділі описано умови і основні етапи експериментальних досліджень та охарактеризовано використане обладнання. Наведено методики дослідження сорбції іонів металів $\text{SiO}_2\text{-SN}$, атомно-абсорбційного визначення благородних та кольорових металів, синтезу запропонованих хімічно модифікованих кремнеземів. Обґрунтовано вибір об'єктів досліджень та вибір модифікованих кремнеземів.

Синтез сорбентів проводили за одностадійною та двостадійною методиками. В результаті було отримано 2 зразки адсорбентів, відповідно $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$.

Для дослідження адсорбентів та процесів їх взаємодії з іонами металів застосовано хімічні та фізико-хімічні методи аналізу, а саме: ІЧ-спектроскопію з Фур'є перетворенням, електронну спектроскопію дифузійного відбиття (ЕСДВ), спектрофотометричний та атомно-абсорбційний аналіз, рН-метричне та кондуктометричне титрування.

Для визначення складу комплексів іонів металів із закріпленими на поверхні кремнезему групами пропілтіоетиламіну застосовано модель хімічних реакцій, аналіз залежностей характеру сорбції від кислотності середовища та ізотерми сорбції.

Третій розділ присвячений встановленню властивостей отриманих кремнеземів з іммобілізованими органічними лігандами: ідентифікації хімічної природи та визначення концентрації закріплених груп на поверхні, дослідженню їх протолітичних властивостей.

Дані зразки мають характерні смуги поглинання в електронних та ІЧ-спектрах, які підтверджують їх хімічну індивідуальність.

Результати розрахунку концентрації закріплених груп за даними потенціометричного та кондуктометричного титрування добре узгоджуються між собою і складають 1,06 ммоль/г та 0,62 ммоль/г для $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$ відповідно (табл. 1).

Таблиця 1

Результати визначення концентрації закріплених груп на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$ в ммоль/г методами рН-метричного та кондуктометричного титрування

| Сорбент | рН – метрія | | Обернена кондуктометрія |
|---|-------------|-----------|-------------------------|
| | C_1 | COE (HCl) | COE(AgNO ₃) |
| $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ | 1,06 | 1,05 | 0,95 |
| $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$ | 0,62 | 0,61 | 0,56 |

Дослідження наявності груп кислотної природи, що можуть утворюватися через проходження реакції окиснення іммобілізованих груп та неповне перетворення в реакції збирання на поверхні, показав їх відсутність. Тому, $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$ можуть бути віднесені до класу монофункціональних КХМК, тобто таких, що містять на поверхні кремнезему функціональні групи лише однієї природи – похідне (2-пропілтіо)етиламіну.

У **четвертому розділі** наведено умови та закономірності сорбції іонів на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$. Досліджено ізотерми адсорбції металів Cu (II), Pb (II), Cd (II), Zn (II), Hg (II), Au (III), Pd (II) та Ag (I), з яких встановлено значення максимальної сорбційної ємності (СОЄ), область Генрі та коефіцієнти розподілу в цій області, склад комплексів, що утворюються при надлишку металу у розчині. З залежностей повноти вилучення іонів металів від рН розчину знайдені оптимальні умови їх вилучення, розраховані коефіцієнти селективності.

Взаємодію іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ досліджували за статичних умов залежно від рН розчину, часу контакту фаз і концентрації металу у розчині. Встановлено, що сорбційна рівновага на адсорбентах синтезованим гомогенним ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$) та гетерогенним ($\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$) методом встановлюється за 15–20 хв для досліджуваних металів. Тобто, суттєва різниця у часі встановлення рівноваги для даних адсорбентів не спостерігається.

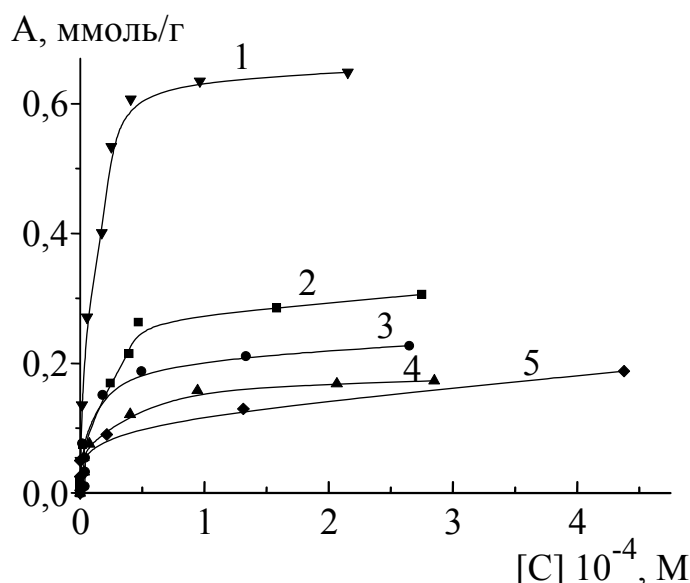


Рис. 1. Ізотерми сорбції іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-SN}$: 1 – Au^{3+} (рН = 2,8), 2 – Hg^{2+} (рН = 2,0), 3 – Cu^{2+} $\mu = 0,1$ (рН = 6,0), 4 – Cu^{2+} $\mu = 0$ (рН = 6,0), 5 – Pd^{2+} (рН = 2,0), $m_c = 0,05$ г; $V_{\text{р-ну}} = 25$ см³; $\tau = 10\text{--}15$ хв

Встановлено, що ізотерми сорбції усіх досліджуваних іонів металів на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГОМ})}$ та $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$ відносяться до L-типу, що вказує на хімічну природу взаємодії іонів металів із закріпленими групами пропілтіоетиламіну. Типові ізотерми сорбції деяких іонів наведено на рис. 1. на прикладі $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$. Значення СОЄ іонів металів в оптимальних умовах та значення їх кількісного вилучення в області Генрі наведено в табл. 2, на прикладі $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{ГЕТ})}$. Дані таблиць свідчать, що найбільше значення СОЄ маємо для іонів аурому, що становить 0,6 ммоль/г, для іонів меркурію, паладію майже в 2 рази менше, для інших

іонів металів майже в 3 рази менше. Мінімальні коефіцієнти розподілу в цій області досягають значень порядку $10^2\text{--}10^4$. Це вказує на можливість ефективного

використання даних адсорбентів для вилучення іонів металів із розведених розчинів невеликими наванженнями адсорбенту.

Порівняння значень адсорбційної ємності $\text{SiO}_2\text{-SN}$ до іонів металів показує, що адсорбент може бути ефективним

Таблиця 2

Граничні значення ємності в області Генрі, максимальна сорбційна ємність (СОЄ) та мінімальні коефіцієнти розподілу (D_g) іонів металів за цих умов

| Сорбент | значення | Zn (II) | Cd (II) | Cu (II) | Pb (II) | Hg (II) | Au (III) | Ag (I) | Pd (II) |
|---|--------------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-----------|------------|
| $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{Генрі})}$ | ємність, мг/г | 7,19 | 6,18 | 11,12 | 30,87 | 52,13 | 108,33 | 5,39 | 6,4 |
| | D_g , $\text{см}^3/\text{г}$ | 10^3 | 10^2 | 10^3 | 10^3 | 10^4 | 10^4 | 10^3 | 10^3 |
| | СОЄ, ммоль/г | 0,14 | 0,06 | 0,22 | 0,18 | 0,30 | 0,67 | 0,06 | 0,18 |

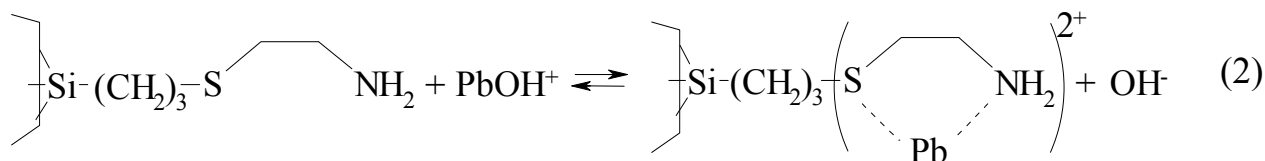
для концентрування іонів аурому (III) як з метою визначення, так і з метою виділення. В останньому випадку важливим є високі значення коефіцієнтів розподілу при значних концентраціях металу у розчині.

На прикладі іонів купруму було досліджено вплив іонної сили розчину на величину сорбційної ємності. Як видно з рис. 1 (криві 3, 4) при збільшенні іонної сили розчину СОЄ іонів купруму збільшується, від 0,17 ммоль/г (при $\mu \approx 0$) до 0,22 ммоль/г сорбенту (при $\mu \approx 0,1$).

Імовірний склад комплексів, що утворюються в умовах надлишку металу у розчині було визначено з ізотерм адсорбції. Порівняння значень СОЄ $\text{SiO}_2\text{-SN}$ для іонів різних металів (табл. 2) з концентрацією закріплених на цьому КХМК лігандів (табл. 1), свідчать про те, що співвідношення метал : ліганд у фазі КХМК наближається до значень $M : L = 1 : 2$, для всіх металів крім аурому. Це вказує на утворення за цих умов закріплених комплексів складу ML_2 . Виходячи з того, що із збільшенням кількості сорбованих металів інтенсивність смуг поглинання в електронних спектрах дифузійного відбиття (ЕСДВ) іммобілізованих комплексів Pd (II) та Au (III) збільшується, а їх спектральні характеристики не змінюються, можна припустити, що в усьому діапазоні концентрацій сорбованих металів на поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$ утворюються комплекси постійного складу: ML (для Au (III)) та ML_2 (для Pd (II)). З аналізу кривих залежності повноти вилучення металу від рН, був встановлений імовірний склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК в умовах надлишку ліганду. З'ясовано, що як і у надлишку металу на поверхні $\text{SiO}_2\text{-SN}$, в основному утворюються комплекси складу ML_2 .

Для встановлення особливостей аналітичної поведінки іммобілізованих лігандів досліджено криві сорбції металів в залежності від кислотності розчину. Типові криві залежності повноти вилучення (Γ , %) іонів токсичних металів від рН, наведено на прикладі $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{Генрі})}$ (рис. 2, 3). Як видно з рис. 2 – 3, спорідненість адсорбентів до металів зростає при збільшенні значень рН. Усі криві сорбції

не спадає, хоча концентрація іонів $[M(H_2O)_n]^{m+}$ за цих умов суттєво знижується через їх гідроліз (через, наприклад, утворення $[M(OH)(H_2O)_{n-1}]^{(m-1)+}$). Це дає можливість припустити, що SiO_2-SN вилучає метали, як у вигляді гідратованих акваіонів, так і у вигляді їх гідросокомплексів, наприклад за схемою 2 (на прикладі іонів плумбуму):



Іонна сила розчину в діапазоні 0–0,1 не впливає на умови вилучення іонів цинку (рис. 3). Збільшення іонної сили від 0,1 до 0,8 також не суттєво впливає на адсорбційні властивості SiO_2-SN , принаймі по відношенню до іонів цинку. Це підтверджує запропонований механізм вилучення іонів та вказує на можливість передбачення умов вилучення іонів металів з розчинів, що різняться своєю іонною силою.

Залежність умов сорбції іонів паладію (II), аурому (III) та аргентуму (I) від кислотності розчину приведені на рис. 4. Для порівняння на тому ж рисунку наведено криві сорбції зазначених металів на SiO_2-SH та SiO_2-NH_2 . Як видно з рис. 4, з хлоридного середовища паладій (II) сорбується на $SiO_2-SN_{(гер)}$ кількісно (<95%) вже при значеннях $pH \geq 1$. Причому, в діапазоні концентрацій хлорид-іонів $10^{-4}-10^{-1}$ моль/дм³, ефективність вилучення металу залишається незмінною (рис. 4). Максимально повне вилучення іонів Au (III) (>99%) на SiO_2-SN

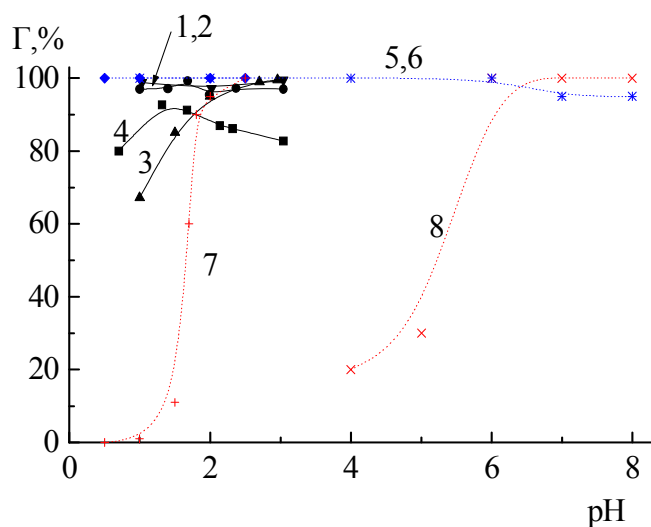


Рис. 4. Залежність ступеня вилучення іонів металів Г, % від pH розчину на $SiO_2-SN_{(гер)}$: 1 – Pd (II), 2 – Pd (II) при $\mu = 0,1$, 3 – Au (III), 4 – Ag (I), $m_c = 0,05$ г; $V_{p-ну} = 25$ см³; $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $\tau = 10-15$ хв, $\mu = 0$, електроліт NaCl; на SiO_2-SH : 5,6 – Au (III), Ag (I), на SiO_2-NH_2 : 7 – Au (III), 8 – Ag (I)

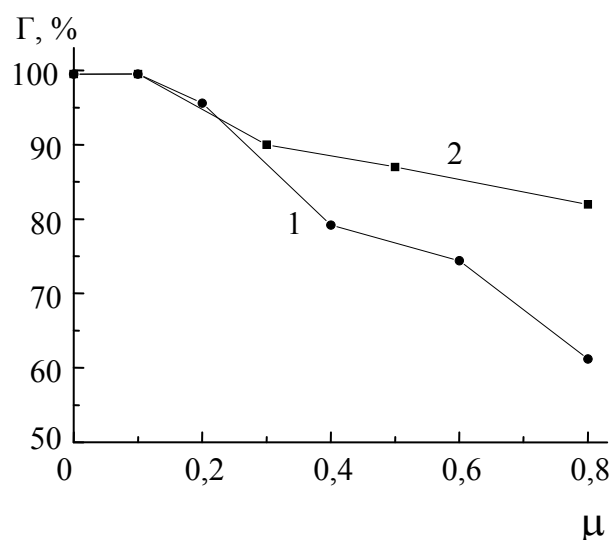
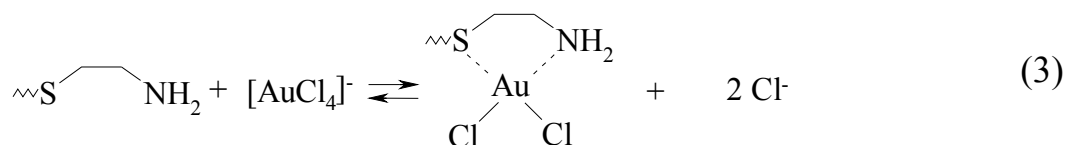


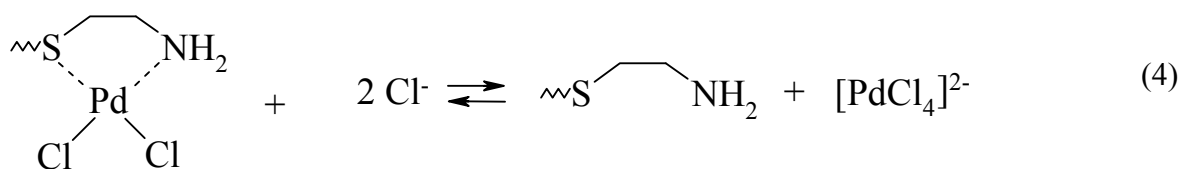
Рис. 5. Вплив сольового фону на ступінь вилучення іонів паладію на $SiO_2-SN_{(гер)}$: 1 – NaCl, 2 – $NaNO_3$, $pH = 2$, $m_c = 0,05$ г; $V_{p-ну} = 25$ см³; $C_{Me} = 1 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³; $\tau = 10-15$ хв.

спостерігається при $\text{pH} = 3,0$. Із зниженням кислотності повнота вилучення Au (III) поступово спадає і при $\text{pH} = 1$ становить 60%, рис. 4. З нітратних розчинів іони аргентуму вилучаються на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ майже однаково (на 80–95%) в усьому вивченому інтервалі кислотності (рис. 4). Умови адсорбції іонів аурому та аргентуму на $\text{SiO}_2\text{-SN}_{(\text{гет})}$ відрізняються від таких, що було зафіксовано на $\text{SiO}_2\text{-SH}$ та $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$, (рис. 4).

Суттєва різниця в умовах вилучення іонів Ag (I) на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ та $\text{SiO}_2\text{-NH}_2$ свідчить про те, що на першому КХМК хемосорбція металів відбувається не тільки за рахунок їх взаємодії з аміногрупою, але й з діалкілсульфідною функціональною групою ліганду. Це дає змогу припустити, що для іммобілізованого пропілтіоетиламіну реалізується хелатний механізм комплексоутворення, який на прикладі іонів аурому (III), наведено на схемі 3:



Встановлено, що концентрація NaCl у розчині 0,1 моль/дм³ і нижче не впливає на ступінь вилучення іонів паладію (II) в усьому вивченому діапазоні кислотностей, рис. 4. При збільшенні концентрації хлорид-іонів до 0,8 моль/дм³, ступінь вилучення зменшується до 60% (рис. 5). В той же час, ті ж концентрації нітрату натрію впливають на вилучення іонів паладію не суттєво, (рис. 5). Погіршення сорбції іонів паладію, що спостерігається при збільшенні концентрації хлорид іонів у розчині, добре пояснюється проходженням конкуруючої реакції утворення комплексного аніону PdCl_4^{2-} відповідно до схеми 4.



Таким чином, аналіз даних, приведених на рис. 2–5 показує, що $\text{SiO}_2\text{-SN}$ може бути застосований для групового та селективного концентрування. Умови застосування $\text{SiO}_2\text{-SN}$ можна визначити з аналізу даних залежності коефіцієнтів селективності ($K_{M1/M2}$) від pH значення (табл. 3). Як видно з таблиці 3, оптимальною кислотністю розчину для селективного вилучення та відокремлення іонів Au^{3+} від супутніх елементів є $\text{pH} \leq 3$. В цих умовах можливе вилучення іонів Au^{3+} при 10³ надлишку Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} , 10² – Ag^+ та при 10 кратному надлишку іонів Pd^{2+} . Для іонів Ag^+ оптимальним значенням pH розчину для селективного його відділення від макрокомпонентів є $\text{pH} = 1,0$ (табл. 3). Однак кількісне вилучення іонів аргентуму на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ відбувається лише при $\text{pH} \geq 1,5$ (рис. 4), тому оптимальні умови вилучення Ag^+ обмежені діапазоном $\text{pH} = 1,5\text{--}2,0$. При даному pH можливе визначення Ag^+ при 10 кратному надлишку Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} . $\text{SiO}_2\text{-SN}$ за цих умов крім Ag^+ вилучає іони Au^{3+} та Pd^{2+} (табл.3).

Значення коефіцієнтів селективності для деяких сорбційних систем

| pH | система | Zn | Cu | Hg | Pb | Cd | Au | Ag | Pd |
|-----|------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| 1,0 | $K_{Au/M}$ | $2 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^3$ | 0,2 | $2 \cdot 10^3$ | $2 \cdot 10^3$ | | 0,3 | 0 |
| 2,0 | | $2 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^2$ | 1 | $1 \cdot 10^4$ | $6 \cdot 10^2$ | | 2 | 0,5 |
| 3,0 | | $6 \cdot 10^3$ | $4 \cdot 10^3$ | $3 \cdot 10^1$ | $8 \cdot 10^3$ | $1 \cdot 10^4$ | | $2 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^1$ |
| 1,0 | $K_{Pd/M}$ | $5 \cdot 10^4$ | $5 \cdot 10^4$ | 4 | $5 \cdot 10^4$ | $5 \cdot 10^4$ | $3 \cdot 10^2$ | 7 | |
| 2,0 | | $5 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | 3 | $4 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^3$ | 2 | 5 | |
| 3,0 | | $5 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | 3 | $6 \cdot 10^2$ | $9 \cdot 10^2$ | 0,1 | $2 \cdot 10^2$ | |
| 1,0 | $K_{Ag/M}$ | $7 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^3$ | 0,6 | $7 \cdot 10^3$ | $7 \cdot 10^3$ | 4 | | 0,1 |
| 2,0 | | $9 \cdot 10^1$ | $6 \cdot 10^1$ | 0,6 | $8 \cdot 10^3$ | $3 \cdot 10^2$ | 0,4 | | 0,2 |
| 3,0 | | $3 \cdot 10^1$ | $2 \cdot 10^1$ | 0,2 | $4 \cdot 10^1$ | $5 \cdot 10^1$ | 0,02 | | 0,06 |
| 1,0 | $K_{Hg/M}$ | $1 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^4$ | | $1 \cdot 10^4$ | $1 \cdot 10^4$ | 6 | 2 | 0,2 |
| 2,0 | | $2 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^2$ | | $1 \cdot 10^4$ | $5 \cdot 10^2$ | 1 | 2 | 0,3 |
| 3,0 | | $2 \cdot 10^2$ | $1 \cdot 10^2$ | | $2 \cdot 10^2$ | $3 \cdot 10^2$ | 0,03 | 6 | 0,4 |

Іони ртуті (II) селективно вилучаються на SiO_2-SN при $pH = 1,0$, навіть у при 10^4 кратному надлишку Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} . У водних розчинах з $pH \geq 6,0$ SiO_2-SN може використовуватися для групового концентрування іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} та Zn^{2+} . За цих умов коефіцієнти селективності $\leq 10^2$ тоді як коефіцієнти розподілу порядку 10^4 .

Знайдено умови кількісної десорбції досліджуваних іонів металів з поверхні SiO_2-SN . Встановлено, що 0,1 М розчин HCl кількісно десорбує іони токсичних металів (крім ртуті). Об'єм елюенту необхідний для цього становить 2–5 cm^3 . Кількісна десорбція іонів аргентуму та паладію відбувається 10% водним розчином тіосечовини ($Thio$), іонів аурому – при використанні 10% $Thio$ у 0,1М HCl об'ємом 3–5 cm^3 . Можливість десорбції елементів з фази сорбенту малими об'ємами елюенту відкриває перспективи суттєвого зменшення межі визначення того чи іншого металу. Встановлено, що після проведення процедур, необхідних для десорбції металів, сорбційні ємності адсорбентів практично не змінюються у порівнянні з ємністю вихідного адсорбенту. Отримані результати, вказують на оберненість процесу адсорбції і на можливість багаторазового використання адсорбентів.

Кількісно елюювати іони ртуті з поверхні сорбенту розчином кислоти не вдається, тому перевага була віддана визначенню іонів ртуті безпосередньо у фазі адсорбенту. Для підвищення чутливості та селективності визначення металу було запропоновано проводити обробку металовмісного КХМК розчином тіокетону Міхлера (ТКМ). Така обробка призводить до суттєвого поглиблення інтенсивності забарвлення адсорбенту. Збільшення концентрації іонів ртуті у розчині викликає відповідне зростання інтенсивності смуг поглинання у спектрах ЕСДВ закріплених комплексів (рис. 6). Функція Кубелки-Мунка лінійна у інтервалі концентрацій іонів ртуті 0,1 – 2,5 mg/cm^3 (при об'ємі проби 25 cm^3 і наважці сорбенту 0,1 г). Залежність умов

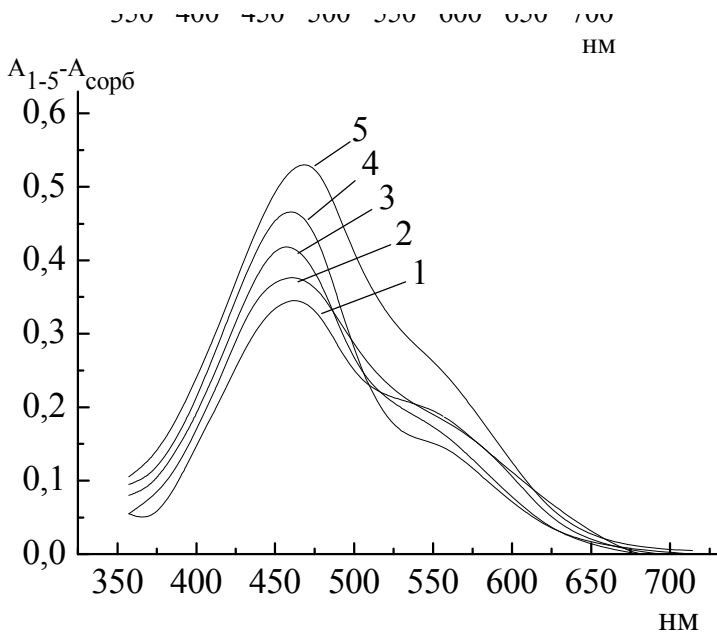


Рис. 6. Спектри дифузного відбиття сорбатів, що містять іони ртуті різної концентрації (мкг/см³) після обробки розчином тіокетона Міхлера: 0,25 (1); 0,5 (2); 1,0 (3); 2,0 (4); 2,5 (5); $m=0,1$ г, $pH=2$.

сорбції іонів ртуті від кислотності розчину та зміна забарвлення сорбатів, що містять іони ртуті з ТКМ є передумовами для створення методик їх селективного адсорбційно-спектроскопічного визначення, а також для її моніторингу в забруднених природних об'єктах тест-методом.

Встановлено, що розведення розчину несуттєво впливає на ступінь вилучення іонів металів. Результати концентрування наведено на прикладі деяких сорбційних систем (табл. 4). Як видно з таблиці, коефіцієнти концентрування при одноразовому циклі сорбція – десорбція складають величини порядку 5–100

Таблиця 4

Залежність ступеню вилучення (Γ) та коефіцієнту концентрування (K) іонів металів на SiO_2-SN від об'єму розчину (V): $m_c = 0,05$ г, введено металу: Pd – 1,5 мкг, Ag – 1,36 мкг, Au – 1,75 мкг; $V_{\text{елюенту}} = 5$ см³, елюент: Pd, Ag – водний розчин 10% Thio, Au – 10% Thio в 0,1 М HCl

| Сорбційна Система | V , см ³ | pH | V/m , см ³ /г | $C_{\text{вих}} \cdot 10^{-6}$, моль/дм ³ | Γ , % | $\lg Dg$ | K |
|-------------------|-----------------------|-----|----------------------------|---|--------------|----------|------|
| Pd – SiO_2-SN | 0,025 | 2 | 500 | 0,564 | 99,5 | 5,0 | 4,8 |
| | 0,055 | | 1000 | 0,282 | 98,6 | 4,9 | 9,6 |
| | 0,1 | | 2000 | 0,141 | 96,2 | 4,7 | 19,2 |
| | 0,2 | | 4000 | 0,071 | 98,8 | 5,5 | 39,6 |
| Ag – SiO_2-SN | 0,025 | 1,5 | 500 | 0,500 | 97,1 | 4,2 | 4,9 |
| | 0,05 | | 1000 | 0,250 | 97,8 | 4,7 | 9,8 |
| | 0,1 | | 2000 | 0,125 | 97,1 | 4,8 | 19,4 |
| | 0,2 | | 4000 | 0,063 | 99,8 | 6,3 | 39,3 |
| | 0,5 | | 10000 | 0,025 | 98,5 | 5,83 | 98,5 |
| Au – SiO_2-SN | 0,025 | 2,8 | 500 | 0,355 | 97,7 | 4,33 | 4,9 |
| | 0,055 | | 1000 | 0,178 | 98,9 | 5,0 | 9,9 |
| | 0,1 | | 2000 | 0,089 | 98,3 | 5,0 | 19,7 |
| | 0,2 | | 4000 | 0,044 | 98,3 | 5,4 | 39,3 |

в залежності від об'єму розчину. Постійність значень D_g для різних співвідношень маси адсорбенту від об'єму розчину вказує на обгрунтованість застосування незначних наважок адсорбенту (0,1 г.) для концентрування металів з великих об'ємів розчину (до 500 см³) в статичних умовах.

У п'ятому розділі наведено результати апробації знайдених закономірностей для розробки методик визначення іонів металів у реальних об'єктах. Зокрема, було розроблено методику відокремлення паладію від $4 \cdot 10^2$ кратних надлишків іонів купруму та інших іонів кольорових металів. Результати визначення іонів паладію у стандартизованому технічному розчині та розчині отриманому шляхом переробки електронних деталей наведено в табл. 5. Отримані данні свідчать про можливість визначення Pd (II) у складних металовмісних розчинах.

Таблиця 5

Результати визначення іонів паладію в технічному розчині та транзисторі після її сорбційного концентрування на $\text{SiO}_2\text{-SN}$ в статичному режимі: $m_c = 0,1$ г; $\text{pH} = 2$; $V_{\text{р-ну}} = 50$ см³; $n = 3$

| Об'єкт аналізу | Вміст Pd за попередніми дослідженнями, мкг/см ³ | Знайдено, мкг/см ³ | S_r |
|------------------------|--|-------------------------------|-------|
| Технічний розчин | *10–15 | 12±0,5 | 0,02 |
| Транзистор типу ППЗ–43 | 15 | 13±1,0 | 0,03 |

* - вміст іонів паладію визначався шляхом концентрування на активованому вугіллі.

Визначено умови групового сорбційного концентрування купруму, цинку, плюмбуму та кадмію з водопровідної води для їх полуменевого атомно-абсорбційного визначення. Запропоновані умови перевірені при визначенні вмісту даних іонів металів у водопровідній воді. Результати досліджень представлені в табл. 6.

Таблиця 6

Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів металів в питній воді запропонованим методом: $m_c = 0,2$ г; $\text{pH} = 6,5\text{--}7$; $V_{\text{ел.}} = 5$ см³, елюент 0,1М HCl; $n = 3$

| Метал | V проби, см ³ | ПДК, мг/дм ³ | Введено, мкг/см ³ (мкг/дм ³) | Знайдено, мкг/см ³ (мкг/дм ³) | S_r |
|-------|--------------------------|-------------------------|---|--|-------|
| Zn | 50 | 1 | 0 | 0,06±0,01 | 0,05 |
| | | | 0,03 | 0,09±0,01 | 0,04 |
| Cd | 500 | 0,001 | 0 | (2,8±0,3) | 0,04 |
| | | | (1,0) | (3,2±0,2) | 0,03 |
| Pb | 200 | 0,03 | 0 | 0,06±0,01 | 0,04 |
| | | | 0,03 | 0,08±0,01 | 0,05 |
| Cu | 50 | 1 | 0 | 0,24±0,02 | 0,03 |
| | | | 0,47 | 0,38±0,02 | 0,02 |

Правильність методики перевірена методом “введено-знайдено”. Дані таблиць свідчать про задовільну точність та відтворюваність запропонованої методики. Макрокомпоненти питної води при їх вмісті на рівні ГДК не заважають визначенню іонів Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ($MВ=1\cdot 10^{-2}$, $7\cdot 10^{-4}$, $5\cdot 10^{-3}$, $9\cdot 10^{-3}$ мкг/см³ відповідно).

Поглиблення інтенсивності сорбатів, що містять іони ртуті при їх обробці тіокетоном Міхлера дало можливість розробити сорбційно-твердофазно-фотометричну методику визначення іонів ртуті на модельній системі. В таблиці 7 наведено результати перевірки метрологічних характеристик методом “введено-знайдено”. Видно, що методика характеризується задовільною правильністю та відтворюваністю. Макрокомпоненти природних вод при концентрації їх на рівні середнього вмісту у природних водах не заважають визначенню ртуті. За методом кольорометрії розроблено градувальну тест-шкалу для напівкількісного визначення ртуті у воді у діапазоні концентрацій 0; 0,25; 0,5; 1,0; 2,0; 2,5 мкг/см³ ($V/m=1000$ см³/г). Метрологічні характеристики тест-методики було перевірено при аналізі природної води.

Таблиця 7

Результати визначення іонів ртуті в природній воді після його сорбційного концентрування на SiO_2-SN в статичному режимі: $m_c = 0,1$ г; $pH = 1 - 2$; $V_{p-nv} = 100$ см³; $n = 3$

| Введено, мкг/см ³ | Знайдено, мкг/см ³ | Знайдено запропонованим методом | S_r |
|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|
| 1,0 | 0,95±0,05 | не знайдено | 0,02 |
| 0,50 | 0,43±0,04 | не знайдено | 0,04 |

З метою розробки методики визначення іонів аргентуму в об'єктах навколишнього середовища було проведено сорбційно-атомно-абсорбційне (СААМ) визначення іонів аргентуму у модельних розчинах. Відсутність заважаючого впливу з боку мікро- та макро-компонентів природних вод свідчить про доцільність використання SiO_2-SN при визначенні іонів аргентуму у природній, водопровідній та мінеральних водах. Найкращі результати отримуємо при співвідношенні об'єму розчину до маси наважки 500. Правильність методики перевіряли методом введено-знайдено та незалежним методом. Результати наведено в табл.8. $MВ$ запропонованої методики становить $1\cdot 10^{-3}$ мкг/см³.

Запропоновано СААМ методику визначення іонів аурому у технічних розчинах переробки електронних приладів (мікросхем, транзистори) та фармацевтичному препараті “Тауредон”. Результати досліджень наведено в табл. 9. Селективна сорбція та десорбція іонів золота дозволяють відокремити і сконцентрувати цей елемент у присутності супутніх елементів, що знижує межу визначення аурому при його визначенні у концентраті атомно-абсорбційним

методом на порядок ($MВ:1 \cdot 10^{-2}$ мкг/см³). Розроблена методика характеризується задовільною точністю та відтворюваністю.

Таблиця 8

Результати сорбційно-атомно-абсорбційного визначення іонів аргентуму у воді ($m_c = 0,1$ г; $pH = 1,5$; $V_{ел.} = 5$ см³, елюент 10% Thio у воді, * – ; $n = 3$, $P=0,95$)

| Тип води | Добавка Ag, мкг | Знайдено Ag, мкг | S_r | Знайдено ПААС*, мкг | S_r |
|--------------------------|-----------------|------------------|-------|---------------------|-------|
| Питна вода | 0,71 | 0,71±0,1 | 0,06 | 0,65±0,05 | 0,03 |
| Модельний розчин | 0 | 0,6±0,1 | 0,06 | 0,7±0,1 | 0,07 |
| | 1,0 | 1,7±0,2 | 0,04 | - | - |
| Мінеральна вода "Регіна" | 0 | 0,57±0,07 | 0,05 | 1,00±0,14 | 0,05 |
| | 1,03 | 1,61±0,23 | 0,06 | - | - |
| Джерельна вода | 1,09 | 1,50±0,18 | 0,05 | 1,70*±0,21 | 0,05 |

* Атомно-абсорбційним методом після концентрування випаровуванням (ПААС)

Таблиця 9.

Результати визначення іонів аурому в деталях електроприладів після сорбційного концентрування на SiO_2-SN в статичному режимі: $m_c = 0,1$ г; $pH = 3$; $V_{р-ну} = 50$ см³; $n = 3$, $P = 0,95$

| Об'єкт аналізу | Вміст за паспортом | Знайдено запропонованим методом | S_r |
|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|-------|
| Інтегральна мікросхема 155серія | 3,4±0,5 мкг/см ³ * | 4,2±0,2 мкг/см ³ | 0,02 |
| Транзистор типу 2ПС 202 | 1,98 мкг | 1,82±0,14 мкг | 0,03 |
| Фармпрепарат Тауредон | 23 мг | 26,6±0,9 мг | 0,01 |

- – визначали атомно-абсорбційним методом після концентрування випаровуванням

ВИСНОВКИ

1. Показано, що кремнезем, хімічно модифікований групами пропілтіоетиламіну є ефективним, придатним до багаторазового використання адсорбентом для селективного концентрування іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II) та Cd (II) (при $pH \leq 6,0$) та іонів Au (III), Pd (II), Ag (I) та Hg (II) (при $pH \leq 3,0$) з розведених розчинів.
2. Встановлено, що SiO_2-SN відноситься до класу монофункціональних КХМК. Концентрації закріплених груп пропілтіоетиламіну на поверхні кремнезему складають на $SiO_2-SN_{(гом)}$ та $SiO_2-SN_{(гет)}$ відповідно 1,06 ммоль/г та 0,62

ммоль/г. Показана стабільність даних адсорбентів у часі, а також відсутність впливу методу синтезу на їх адсорбційні властивості по відношенню до досліджуваних іонів металів.

3. Вивчено закономірності вилучення іонів Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II), Au (III), Pd (II), Ag (I) та Hg (II) на SiO₂-SN. Сорбційна рівновага встановлюється впродовж 10–15 хв. L – тип ізотерм сорбції та високі коефіцієнти розподілу (10^4 – 10^5 см³/г) свідчать про перспективність застосування SiO₂-SN для вилучення та концентрування зазначених іонів металів. Встановлено, що процес вилучення даних іонів з розчинів відбувається за комплексоутворюючим механізмом. Встановлено, що за умов, як надлишку іонів металів в розчині, так і при надлишку закріплених лігандів на поверхні SiO₂-SN утворюються комплекси в основному складу ML₂. SiO₂-SN кількісно вилучає іони Cu (II), Pb (II), Zn (II), Cd (II) при pH 6,5–7,0; іони Au (III), Pd (II), Ag (I) та Hg (II) при pH ≤ 3. Кількісне елюювання іонів кольорових металів з поверхні SiO₂-SN досягається обробкою адсорбента 0,1 М HCl; іонів Pd (II) та Ag (I) 10 % водним розчином тіосечовини; іонів Au (III) – 10 % розчином тіосечовини у хлороводневій кислоті. Оптимальний об'єм елюенту < 5 см³.
4. Встановлено, що SiO₂-SN_(гом) та SiO₂-SN_(рет) при pH ≤ 6,0 є ефективними адсорбентами для групового вилучення з водних розчинів іонів Cu (II), Zn (II), Cd (II) та Pb (II) (коефіцієнти селективності 10²), а також селективного вилучення іонів Hg (II) та Ag (I) при pH = 2,0 з природних вод (коефіцієнти селективності порядку 10²–10³), та при pH ≤ 3,0 для відокремлення іонів Pd (II) і Au (III) з технічних розчинів при 10⁴ кратному надлишку макрокомпонентів. Селективність вилучення досягається шляхом регулювання кислотності середовища.
5. Розроблено методики твердофазно-спектрофотометричного визначення меркурію (II) у природних водах (МВ=7·10⁻² мкг/см³), та сорбційно-атомно-абсорбційного визначення купруму (II), цинку (II), кадмію (II), свинцю (II) в природних водах; ауруму (III), аргентуму (I) та паладію (II) в природній, мінеральній воді та технічному розчині. Методики характеризуються простотою приладного оформлення, забезпечують визначення іонів токсичних металів на рівні та нижче гранично допустимих концентрацій, а визначення благородних металів при **10⁴-кратному надлишку іонів кольорових металів**.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зайцева Г. М. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Cu (II), Cd (II), Zn (II), та Pb (II) у питній воді за допомогою кремнезему, модифікованого пропілтіоетиламіном / Г. М. Зайцева, О. П. Коноплицька, В. А. Халаф, В. М. Зайцев // Укр. хім. журн. – 2006. – Т. 72, № 10. – С. 108–113. (Особистий внесок автора: дослідження адсорбційних властивостей кремнезему

модифікованого групами пропілтіоетиламіну по відношенню до іонів купруму, кадмію, цинку та плюмбуму, розробка методики сорбційно-атомно-абсорбційного визначення зазначених іонів металів у природній воді, обговорення результатів, написання статті).

2. Коноплицька О. П. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення срібла у воді / О. П. Коноплицька, В. М. Зайцев, Г. М. Зайцева // *Методы и объекты химического анализа.* – 2007. – Т. 2, № 1. – С. 56–61. (Особистий внесок автора: дослідження умов сорбції іонів аргентуму кремнеземом модифікованим пропілтіоетиламіном, розробка сорбційно-атомно-абсорбційних методик визначення аргентуму у водах різного походження, обговорення результатів, написання статті).
3. Зайцева Г. М. Сорбційно-твердофазно-фотометричне визначення ртуті на пропілтіоетиламінокремнеземі / Г. М. Зайцева, О. П. Коноплицька, В. М. Зайцев // *Вісник. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка, серія “Хімія”.* – 2007. – Вип. 45. – С. 24–26. (Особистий внесок автора: дослідження умов концентрування іонів меркурію пропілтіоетиламінокремнеземом, розробка тест-визначення іонів меркурію у природній воді, обговорення результатів, написання статті).
4. Зайцев В. М. Кремнезем з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну як адсорбент для концентрування іонів золота (III) та паладію (II) з хлоридних розчинів / В. М. Зайцев, О. П. Коноплицька, Г. М. Зайцева // *Методы и объекты химического анализа.* – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 56–61. (Особистий внесок автора: дослідження оптимальних умов вилучення іонів золота (III) та паладію (II) кремнеземом, з ковалентно закріпленими групами пропілтіоетиламіну, розробка методики вилучення зазначених іонів металів у технічних розчинах та фармпрепараті досліджуваним адсорбентом, обговорення результатів, написання статті).
5. Konoplitska O. P. Atomic absorption determination of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Pb (II) using preconcentration by solid-phase extraction on propylthioethyleamine modified silica / O. P. Konoplitska, G. M. Zaitseva // *International conference “Analytical chemistry and chemical analysis (AC&CA-05)”*, devoted to 100 anniversary of Anatoly Babko: book of abstracts. – Kyiv, 2005. – P. 274.
6. Konoplitska O. P. Determination of palladium (II) and silver (I) by atomic absorption spectrometry after preconcentration on propylthioethyleamine modified silica / O. P. Konoplitska, G. M. Zaitseva // *International congress on analytical sciences: book of abstracts.* – Moscow, 2006. – P. 690.
7. Konoplitska O. P. S,N-containing organo-silica for noble metal analysis in natural and wastewater / O. P. Konoplitska, G. M. Zaitseva, V. N. Zaitsev // *58 th Pittsburgh conference on analytical chemistry and applied spectroscopy McCormick Place Chicago: book of abstracts.* – Illinois, 2007. – 1110-3p.
8. Konoplitska O. P. Silica with immobilized propylthioethyleamine as an adsorbent for selective determination of gold, palladium and silver / O. P. Konoplitska, V. N.

- Zaitsev, G. M. Zaitseva // 9th international conference on Fundamentals of Adsorption. : book of abstracts. – Giardini Naxos, Sicily, 2007. – P. 251.
9. Коноплицька О. П. Визначення Au (III) в технічних розчинах з попереднім сорбційним концентруванням / О. П. Коноплицька, В. М. Зайцев, Г. М. Зайцева // Міжнародна наукова конференція “Мембранні та сорбційні процеси і технології” присвячена пам’яті М. Т. Брика : зб. тез доп. – Київ, 2007. – С. 63.
 10. Борщевський Р. Ю. Сорбційно-атомно-абсорбційне визначення Au (III) у фармацевтичних препаратах / Р. Ю. Борщевський, О. П. Коноплицька // IV міжнародна медико-фармацевтична конференція студентів та молодих вчених (81-й щорічний науковий форум) : зб. тез доп. – Чернівці, 2007. – С. 145-146.
 11. Коноплицька О. П. Властивості та хіміко-аналітичне використання кремнеземів з S,N-вмісними органічними лігандами / О. П. Коноплицька, В. М. Зайцев, Г. М. Зайцева // Сесія НАУКОВОЇ РАДИ НАН України з проблеми “Аналітична хімія” : зб. тез доп. – Харків, 2007. – С. 29.
 12. Konoplitska O. P. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with modified silica / O. P. Konoplitska, V. N. Zaitsev, G. N. Zaitseva // 4th International Chemistry Conference Toulouse-Kiev : book of abstracts. – Toulouse, 2007. – P. 7.
 13. Коноплицька О. П. Хіміко-аналітичне використання кремнеземів з S,N-вмісними органічними лігандами / О. П. Коноплицька, В. М. Зайцев, Г. М. Зайцева // VIII українська конференція з аналітичної хімії з міжнародною участю : зб. тез доп. – Одеса, 2008. – С. 110.

АНОТАЦІЯ

Коноплицька О.П. Пропілтгіоетиламіно кремнезем для концентрування та визначення іонів Au (III), Pd (II), Ag (I) та Hg (II). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2009.

Дисертація присвячена дослідженню хіміко-аналітичних властивостей кремнеземів, які містять на поверхні закріплені N-, S-вмісні органічні ліганди. Встановлено сорбційну ємність, умови сорбції та десорбції іонів Cd²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺, Ag⁺, Au³⁺, Pd²⁺ та Hg²⁺. Показано, що запропонований адсорбент є ефективним для концентрування та відділення мікрокількостей іонів благородних металів від макрокомпонентів кольорових металів. Запропоновано твердофазно-спектрофотометричну методику визначення ртуті (II) та сорбційно-атомно-абсорбційну методику визначення купруму (II), цинку (II), кадмію (II), свинцю (II) в природних водах; аурому (III), аргентому (I) та паладію (II) в природній, мінеральній воді та технічному розчині.

Ключові слова: аналіз, іони металів, концентрування, сорбція, хімічно

модифіковані кремнеземи

АННОТАЦИЯ

Коноплицкая Е.П. Пропилтиоетиламино кремнезем для концентрирования и определения ионов Au (III), Pd (II), Ag (I) и Hg (II). – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2009.

Диссертация посвящена исследованию химически модифицированных кремнеземов, содержащих на поверхности закрепленные N-, S-содержащие органические лиганды. Установлены закономерности процесса сорбции ионов металлов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} и Hg^{2+} , условия концентрирования и отделения микроколичеств ионов благородных металлов от макрокомпонентов цветных металлов сорбцией модифицированными кремнеземами. Предложено твердофазно-спектрофотометрическую методику определения ртурия (II) и сорбционно-атомно-абсорбционную методику определения купрума (II), цинка (II), кадмия (II), плумбума (II) в природных водах, а также ауруму (III), аргентуму (I) та палладию (II) в природной, минеральной и технической водах.

Ключевые слова: анализ, ионы металлов, концентрирование, сорбция, химически модифицированные кремнеземи

SUMMARY

Konoplitska O. P. Propylthioethyleamine silica for pre-concentration and determination of Au (III), Pd (II), Ag (I) and Hg (II). – Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science in speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2009.

The dissertation is devoted to investigation of chemically modified silicas containing with N-, S-donor organics ligands. General conditions of adsorption process has been found for Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Au^{3+} , Pd^{2+} and Hg^{2+} ions. The conditions of pre-concentration and separation of micro-amount of noble metal ions from macro-components modified silica. New methods of solid-phase spectrophotometric determination of mercury (II) and sorption-atomic-absorption determination of copper (II), zinc (II), cadmium (II), lead (II) in natural waters, and also gold (III), silver (I) and palladium (II) in natural waters, mineral water and wastewaters.

Key words: ions metal analysis, pre-concentration, adsorption, chemically modified silicas