

УДК 544.723:546.59+546.98

Н.В. Гудима, А.К. Трохимчук, В.М. Лосєв

СОРБЦІЯ ЗОЛОТА ТА ПАЛАДІУ НА СИЛКАГЕЛІ, МОДИФІКОВАНОМУ N-(4-МЕРКАПТОФЕНІЛ)-N'-ПРОПІЛСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено процеси сорбції золота та паладію на поверхні силкагелю, хімічно модифікованому N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (МФПСС). Встановлено можливість кількісного вилучення даних металів з розчинів великих об'ємів у присутності супутніх металів. Запропоновано сорбційно-атомно-абсорбційний та сорбційно-атомно-емісійний методи визначення Au(III) і/або Pd(II) з їх попереднім концентруванням на МФПСС. Розроблено тест-метод визначення паладію у водних розчинах досліджуваним сорбентом з межею визначення 25 мкг Pd на 0.1 г сорбенту.

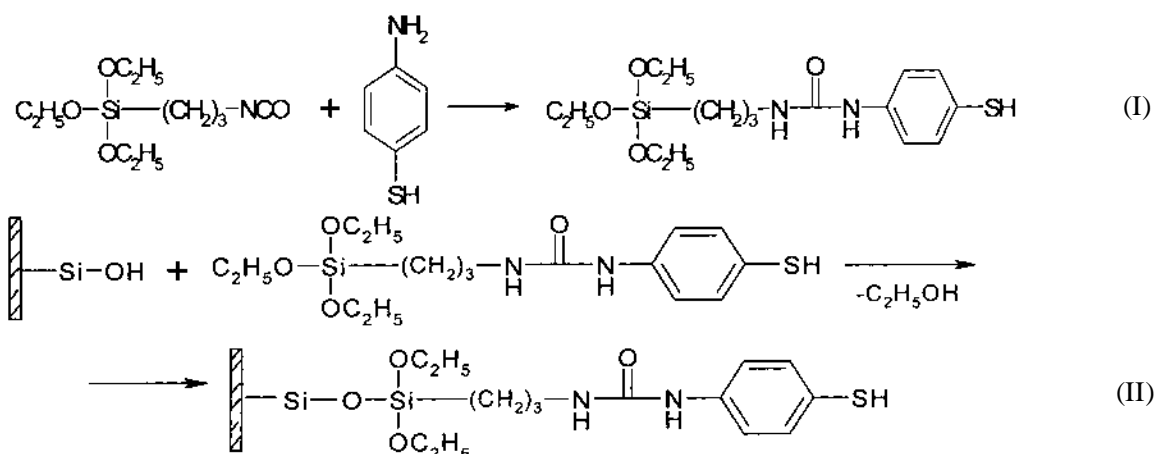
Відомо, що сорбційна активність хімічно модифікованих силкагелів (ХМС) обумовлюється природою ковалентно зв'язаного з поверхнею ліганду та його здатністю до комплексоутворення з певними металами. Сорбція комплексоутворюючими сорбентами, які є селективними по відношенню до золота та платинових металів у кислих розчинах, є ефективним методом для концентрування благородних металів із розчинів складного хімічного складу [1]. Для вилучення та концентрування благородних металів широко використовуються кремнеземи, хімічно модифіковані сірковмісними реагентами, зокрема з тіольними групами [2].

Мета даної роботи — дослідження сорбційної активності синтезованого нами сорбенту з хімічно закріпленими на поверхні силкагелю N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (МФПСС) по відношенню до золота та па-

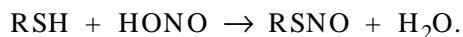
ладію і розробка на його основі сорбційно-атомно-абсорбційного та сорбційно-атомно-емісійного методів визначення цих металів, а також тест-методу визначення паладію.

Ковалентне закріплення N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинних груп на поверхні силкагелю здійснювали в дві стадії згідно з роботою [3] шляхом попередньої взаємодії γ-(триетоксисилан)пропілізоціанату (реактив фірми Aldrich) та 4-амінотіофенолу (реактив фірми Merck) на стадії I та наступною взаємодією утвореного продукту, N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинатриетоксисилану, з поверхнею силкагелю (реактив фірми Merck Silika Gel 60, питома площа поверхні ~260 м²/г, середній діаметр пор 12 нм, фракція 0.1—0.2 нм) на стадії II згідно із схемою.

Наявність меркаптофенільних груп у синтезованому таким чином МФПСС підтверджується його взаємодією з розчином нітритної кислоти:



© Н.В. Гудима, А.К. Трохимчук, В.М. Лосєв , 2010



Згідно з роботою [4], якщо R — первинна або вторинна алкільна група, то реакційна суміш швидко набуває червоного забарвлення; якщо R є третинною алкільною або арильною (із тіофенолу) групою, то спочатку з'являється зелене забарвлення суміші, яке переходить у червоне при додаванні аміаку до рН 9.2—9.5, що і спостерігалось нами.

Доказом модифікування поверхні силікагелю похідними тіофенолу є порівняння ІЧ-спектрів відбиття немодифікованого силікагелю та МФПСС (рис. 1). ІЧ-спектри відбиття одержували на Thermo Nicolet Nexus FT-IR. Наявність у спектрі МФПСС нових смуг поглинання підтверджує факт

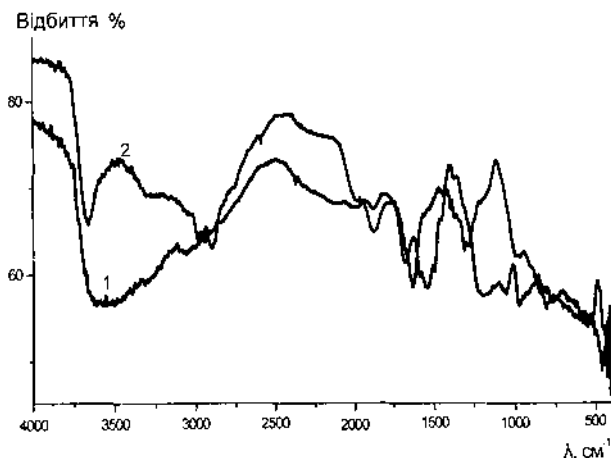


Рис. 1. ІЧ-спектри силікагелю (1) та силікагелю, модифікованого N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинними групами (2).

модифікування поверхні. На основі літературних даних смуги поглинання при 2978, 2935, 2890 cm^{-1} , що спостерігаються в ІЧ-спектрі МФПСС, віднесені до валентних коливань CH_2 -груп, слабка смуга поглинання при 2575 cm^{-1} — до валентних коливань SH -групи, в області 1500—1600 cm^{-1} — до валентних коливань $\text{C}=\text{C}$ зв'язку ароматичного кільця, 1693 cm^{-1} — до коливань зв'язку $\text{C}-\text{O}$ карбонільної групи, 1560 cm^{-1} — смуга амід II (складові частоти деформаційних коливань NH та коливань $\text{C}-\text{N}$) [5].

Концентрацію прищеплених поверхневих груп на модифікованому силікагелі визначали за допомогою гравіметричного елементного аналізу на вміст сірки [6] та методом Севілла (метод алкаліметричного титрування для визначення тіолів) [7]. За результатами аналізів, концентрація прищеп-

лених N-(4-меркаптофеніл)-N'-пропілсечовинних груп становить 0.11 ± 0.01 ммоль/г.

Вихідний розчин паладію (II) (1.26 мг/мл) готували шляхом розчинення точної наважки PdCl_2 кваліфікації х.ч. у 2 М HCl , вихідний розчин золота (III) — розчиненням точної наважки металічного золота (99.99 %) у суміші концентрованих кислот кваліфікації х.ч. $\text{HCl}:\text{HNO}_3=3:1$ при нагріванні, з наступним переведенням у форму $\text{H}[\text{AuCl}_4]$. Робочі розчини з меншими концентраціями готували розведенням вихідних розчинів 2 М HCl та дистильованою водою.

Рівноважну концентрацію паладію в розчинах з концентрацією більше 2 $\text{мкг}/\text{см}^3$ визначали фотометрично, використовуючи реакцію утворення забарвленого комплексу Pd(II) з тіосечовиною [8], на колориметрі КФК-2 при 400 нм. При нижчих концентраціях паладію його визначення проводили атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 з термічною атомізацією, в середовищі аргону.

Концентрацію золота в розчинах визначали атомно-абсорбційним методом на спектрофотометрі Сатурн-3-П1 та атомно-емісійним методом з індуктивно зв'язаною плазмою на спектрометрі ICAP 6500 DUO.

Спектри дифузного відбиття (СДВ) адсорбтивів Pd(II) на МФПСС знімали на спектрофотометрі UV-VIS Specord M 40.

Дослідження процесів сорбції Pd(II) та Au(III) проводили в статичних умовах при постійній масі сорбенту 0.1 г та об'ємі 25 см^3 і динамічних умовах при постійній масі сорбенту 0.05 г та об'ємі водної фази від 25 до 500 см^3 . Сорбцію-десорбцію золота та паладію вивчали в динамічному режимі без примусового прокачування, з використанням скляних колонок діаметром 50 мм із закріпленими на них насадками для автоматичних піпеток об'ємом 1 см^3 , які заповнювали сорбентом масою 0.05 г. Швидкість пропускання розчину становила 1—4 $\text{см}^3/\text{хв}$. Після сорбції сорбент промивали 5 см^3 0.2 М HCl та десорбували досліджувані метали 5 %-м розчином тіосечовини в 1 М HCl .

У статичних умовах сорбції паладій кількісно сорбується за 20–30, золото — 5–10 хв. При цьому забарвлення сорбенту спостерігається з першої хвилини контакту з розчином PdCl_2 , що відповідає приблизно 70 %-й сорбції паладію.

Для визначення оптимальних умов сорбції вивчали ступінь вилучення паладію та золота від

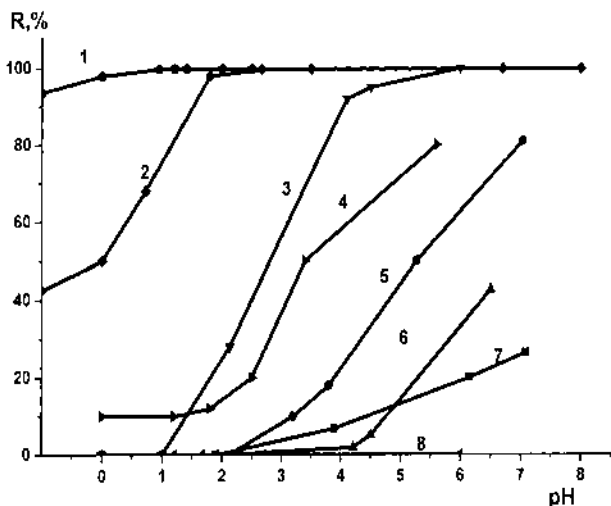


Рис. 2. Залежність сорбції Au(III) (1), Pd(II) (2), Pb(II) (3), Fe(III) (4), Cd(II) (5), Zn(II) (6), Ni(II) (7), Mn(II) (8) від рН на МФПСС ($C_{Pd}=1.89 \cdot 10^{-4}$, $C_{Au}=0.2 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $m_{сорб}=0.1$ г, $V=25$ см³, $\tau_{сорб}=20$ хв).

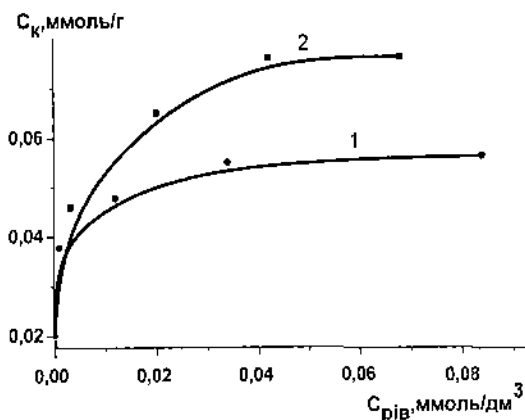


Рис. 3. Ізотерми сорбції золота (III) (1) та паладію (II) (2) на МФПСС ($V=25$ см³, $m_{сорб}=0.1$ г, рН ~ 1.9, $\tau_{сорб}=20-30$ хв).

рН та кислотності середовища. Необхідну кислотність та рН розчинів створювали додаванням 1 М розчинів HCl і NaOH та контролювали рН-метром-мілівольтметром рН-150 МА.

Наявність на поверхні одержаного сорбенту функціональних груп з донорними атомами сірки визначає його хіміко-аналітичні властивості по відношенню до досліджуваних металів. Кількісне вилучення золота відбувається навіть в сильно кислому середовищі, що свідчить про міцність утвореного поверхневого комплексу металу з прищепленими функціональними групами сорбенту. Сорбція паладію на 99 % спостерігається при рН > 1.5.

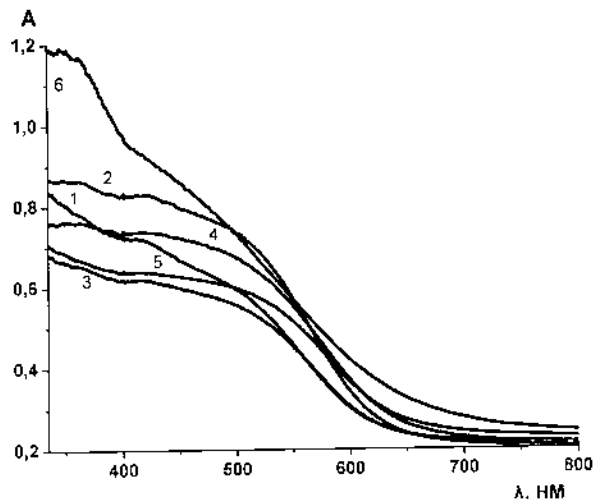


Рис. 4. Спектри дифузного відбиття повітряно-сухих сорбатів паладію на МФПСС при різних значеннях рН та кислотності розчину ($m_{сорб}=0.1$ г, $C_{Pd}=1.89 \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, $V=25$ см³): 1 — 4 М HCl; 2 — 1 М HCl; 3 — рН 0.73; 4 — рН 2.94; 5 — рН 8.4; 6 — рН 9.2.

Як видно з рис. 2, кількісному вилученню в кислому середовищі даних металів не заважають присутні в досліджуваному розчині метали: Pb(II), Fe(III), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II). Також вилученню даних металів не заважає Cu(II), сорбція якої проходить при рН > 4.6.

На рис. 3 наведено ізотерми сорбції золота та паладію на МФПСС, які можуть бути віднесені до L-типу і обумовлені наявністю специфічної взаємодії між йонами металу та поверхнею сорбенту. Максимальна ємність МФПСС за золотом становить 0.057 ммоль/г, що свідчить про утворення на поверхні комплексів з мольним співвідношенням Au : SH ~ 1:2. Максимальна ємність МФПСС за паладієм становить 0.076 ммоль/г. Судячи з ізотерми сорбції, при $C_L \gg C_{Pd(II)}$ утворюються поверхневі комплекси із співвідношенням $C_L : C_{Pd(II)} = 2:1$, що супроводжується кількісною сорбцією металу з розчину. Зі збільшенням поверхневої концентрації Pd(II), вірогідно, утворюються одночасно комплекси $C_L : C_{Pd(II)} = 2:1$ та $C_L : C_{Pd(II)} = 1:1$.

Характер спектрів дифузного відбиття (СДВ) адсорбатів паладію на МФПСС, однаковим і тим же співвідношенням $C_L : C_{Pd(II)}$, одержаних при різних значеннях рН та кислотності середовища, не змінюється, що свідчить про однотипність утворених поверхневих комплексів паладію (рис. 4). При рН ≥ 9 та концентрації HCl ≥ 4 М спостерігається зміна у спектрах дифузного відбиття (рис.

4, криві 1,6), що можна пояснити руйнуванням поверхневих комплексів паладію.

Як видно з рис. 5, у СДВ адсорбатів Pd на МФПСС в області 460—510 нм не спостерігається чітко виражених максимумів незалежно від поверхневого насичення сорбенту металом, що підтверджує утворення на поверхні одночасно комплексів різного складу. По мірі заповнення поверхні сорбенту металом спостерігається лише незначний батохромний зсув, що супроводжується значною зміною забарвлення — від насичено-жовтого до червоно-коричневого.

Інтенсивність забарвлення сорбатів не є прямо пропорційною вмісту паладію, однак суттєва зміна в забарвленні сорбатів, в залежності від його вмісту, дає змогу запропонувати візуальний тест-метод визначення паладію (II).

Тест-метод проводять наступним чином. Готують серію розчинів PdCl₂ об'ємом 25 см³, які містять по 12.5, 25, 50, 100, 200, 400, 800 мкг паладію та додають певний об'єм 1 М HCl чи 1 М NaOH, створюючи рН 2. До кожного розчину додають по 0.1 г модифікованого силікагелю — сорбент МФПСС і перемішують протягом 20 хв, а потім відокремлюють сорбент від кожного розчину фільтруванням. Таким чином, створюють тест-шкалу для визначення паладію у водних розчинах. За забарвленням зразків від насичено-жовтого до червоно-коричневого судять про кількість паладію в аналізованих розчинах. Колір сорбенту не змінюється при тривалому зберіганні. Тест-метод дозволяє визначати паладій в присутності зо-

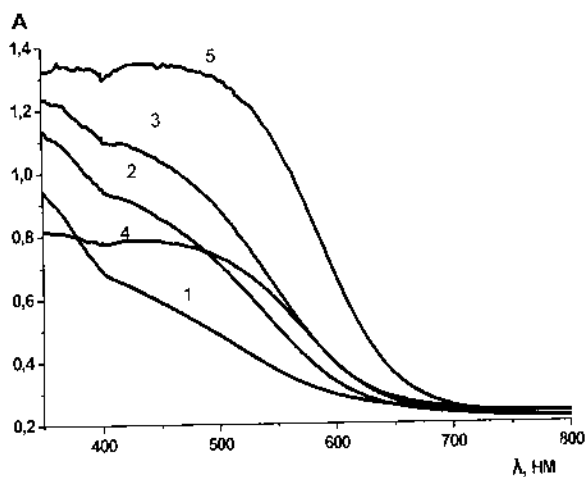


Рис. 5. Спектри дифузного відбиття повітряно-сухих сорбатів паладію на МФПСС з різним вмістом Pd(II), мкг на 0.1 г сорбенту ($V=25 \text{ см}^3$): 1 — 62.5; 2 — 125; 3 — 250; 4 — 495; 5 — 960.

лота, що не дає забарвлених комплексів з прищепленими функціональними групами сорбенту та Pt(IV), сорбція якої відбувається лише при підвищеній температурі (70—90 °С). Тест-шкала та результати аналізу наведено в табл. 1. Розроблений тест-метод дозволяє визначати паладій у межах від 25 до 1000 мкг на 0.1 г сорбенту [9].

Т а б л и ц я 1

Тест-шкала для визначення паладію ($m_{\text{сорб}}=0.1 \text{ г}$, рН 1.7, $V=25 \text{ см}^3$, $\tau_{\text{сорб}}=20 \text{ хв}$, $n=3$)

C_{Pd} у розчині, мкг/см ³	Вміст Pd, мкг		Забарвлення сорбенту
	у розчині	на 0.1 г сорбенту	
0.5	12.5	12.4 ± 0.1	Не спостерігається
1	25.0	24.9 ± 0.1	Жовте
2	50.0	49.5 ± 0.5	Насичено-жовте
4	100	99.5 ± 0.5	Помаранчеве
8	200	199 ± 1	Насичено-помаранчеве
16	400	396 ± 2	Теракотове
32	800	795 ± 3	Червоно-коричневе

Т а б л и ц я 2

Сорбція золота (III) та паладію (II) на МФПСС у динамічному режимі з різних об'ємів водневої фази ($m_{\text{сорб}}=0.05 \text{ г}$, $n=3$)

$V_{\text{р-ну}}$, дм ³	$C_{\text{мет}}$, мкг/мл			R, %
	у розчині	в елюенті розраховано	в елюенті визначено*	
Pd(II), рН 1.8				
0.025	0.08	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.050	0.04	0.4	0.392 ± 0.004	98
0.10	0.02	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.25	0.008	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.50	0.001	0.4	0.390 ± 0.004	95
Au(III), рН 1.5				
0.025	0.08	0.4	0.396 ± 0.004	99
0.050	0.04	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.10	0.02	0.4	0.392 ± 0.004	98
0.25	0.008	0.4	0.388 ± 0.004	97
0.50	0.001	0.4	0.372 ± 0.004	93

* Атомно-адсорбційним та атомно-емісійним методами.

Для хімічного аналізу важливою є можливість кількісного елюювання сорбованого металу. Як десорбуючий реагент було обрано 5 %-й розчин тіосечовини в 1 М НСІ. Об'єм елюенту, достатній для 99.8 % десорбції золота та паладію, становить 5 см³. Концентрацію досліджуваних металів в елюенті визначали атомно-адсорбційним або атомно-емісійним методами. Експериментальні дані сорбції-десорбції вказаних металів з різних об'ємів водневої фази наведено в табл. 2.

Таким чином, на основі проведених досліджень встановлено, що оптимальними умовами сорбції досліджуваних металів на МФПСС є область рН 0–3 для Au(III) та рН 1.3–3 для Pd(II). Вилучення цих металів за даних умов є кількісним і селективним, що дозволяє проводити їх визначення в присутності кольорових та важких металів.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы сорбции золота и палладия на поверхности силикагеля, химически модифицированного N-(4-меркаптофенил)-N'-пропилмочевинными группами (МФПМС). Определена возможность количественного извлечения данных металлов из растворов больших объемов в присутствии сопутствующих металлов. Предложены сорбционно-атомно-адсорбционный и сорбционно-атомно-эмиссионный методы определения Au(III) и/или Pd(II) с их предварительным концентрированием на МФПМС. Разработан тест-метод определения палладия в водных растворах исследуемым сорбентом с пределом обнаружения 25 мкг Pd на 0.1 г сорбента.

Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
НАН України, Київ
Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

SUMMARY. Processes of gold and palladium sorption on the surface of silica gel, chemically modified by N-(4-mercaptophenyl)-N'-propylurea groups (MPhPUS), have been researched. The opportunity of quantitative extraction of these metals from the solutions of great volumes in the presence of concomitant metals has been established. The method of atomic-adsorption and atomic-emission determination of Au(III) and/or Pd(II) with their preliminary concentration on the MPhPUS has been proposed. Test-method of palladium determination in aqueous solutions by the studied sorbent has been developed with the determination limit of 25 mkg of Pd on 0.1 g of the sorbent.

1. *Мохоедова О.Б., Мясоєдова Г.В., Кубракова И.В.* // Журн. аналит. химии. -2007. -**62**, № 7. -С. 679—695.
2. *Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А.* Концентрирование следов элементов. -М.: Наука, 1988.
3. *Пат. № 41225, Україна, МПК(2009) B01J 45/00.* Оpubл. 12.05.2009; Бюл. № 9, 2009.
4. *Вайбель С.* Идентификация органических соединений. -М.: Изд-во иностр. лит., 1957.
5. *Беллами Л.* Новые данные по ИК-спектрам сложных молекул. -М.: Мир, 1971.
6. *Бабко А.К., Пятницкий И.В.* Количественный анализ, изд. 3-е. -М.: Высш. шк., 1968.
7. *Сиггица С., Хана Дж.Г.* Количественный органический анализ по функциональным группам. -М.: Химия, 1983.
8. *Марченко З.* Фотометрическое определение элементов / Под ред. Ю.А. Золотова. -М.: Мир, 1971.
9. *Пат. № 41777, Україна, МПК(2009) G01N 31/22, G01N 31/20.* -Оpubл. 10.06.2009; Бюл. № 11, 2009.

Надійшла 17.09.2009

УДК 543.2:542.61:611.185.1

В.С. Старова, С.А. Куличенко

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ БЕЛКОВ В РАСТВОРАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ В ПРИСУТСТВИИ МОДИФИКАТОРОВ

Исследовано влияние модифицирующих добавок электролита и гидротропа на взаимодействие додецилсульфата натрия с белками в водных растворах. Установлен характер изменения степени дисперсности растворов овальбумина, казеина и бычьего сывороточного альбумина в присутствии додецилсульфата натрия, салициловой кислоты и хлорида натрия при варьировании концентрационных и температурных условий. Показано разнонаправленное влияние салициловой кислоты и хлорида натрия на размеры формирующихся в мицеллярных растворах агрегатов. Высказано предположение о механизме мицеллярно-экстракционного концентрирования белков гидротроп-модифицированными фазами на основе додецилсульфата натрия.

© В.С. Старова, С.А. Куличенко, 2010