

ISSN 0002-3523

ДОПОВІДІ  
АКАДЕМІЇ НАУК  
УКРАЇНСЬКОЇ РСР

СЕРІЯ Б  
ГЕОЛОГІЧНІ,  
ХІМІЧНІ  
ТА БІОЛОГІЧНІ НАУКИ

ГЕОЛОГІЯ,  
ГЕОФІЗИКА  
І ГЕОХІМІЯ  
ХІМІЯ  
БІОЛОГІЯ  
І МЕДИЦИНА



ЛИСТОПАД  
1989



ВПЛИВ ПРИРОДИ НОСІЯ НА СОРБЦІЙНІ  
ВЛАСТИВОСТІ КРЕМНЕЗЕМІВ, МОДИФІКОВАНИХ  
СИЛАНОВИМИ АНАЛІТИЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ

Кремнеземи, модифіковані комплексоутворюючими групами, ковалентно чи адсорбційно зв'язаними з поверхнею носія, представляють інтерес як сорбенти для концентрування і розділення мікрокількостей елементів [1]. Важливе значення для прогнозування оптимальних умов аналізу мають дослідження, спрямовані на виявлення впливу природи носія на властивості сорбенту, кореляції між властивостями аналітичного реагенту і сорбенту, який містить цей реактив.

У даній роботі наведені результати вивчення аналітичних властивостей сорбентів на основі кремнеземів різної природи, адсорбційно модифікованих аналітичними реагентами: дитизоном ( $H_2Dz$ ), дитіооксамідом (ДТО), дибензилдитіооксамідом (ДБДТО) по відношенню іонів цинку, кадмію, міді, кобальту та нікелю. З метою дослідження впливу природи кремнеземного носія на сорбційні властивості були досліджені два типи матриць: силікагель марки LC 100/250 (Chemarol) та діатоміт марки ІК МФДХС (Er. IPEA). Перша матриця являє собою високодисперсний хімічно чистий діоксид кремнію з площею поверхні  $S_{\text{пв}} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$  і концентрацією силанольних груп 1 моль/г. Природний сорбент діатоміт на 96 % складається з діоксиду кремнію. В ньому присутні домішки оксидів алюмінію, заліза, кальцію та магнію. Площа поверхні досліджуваного нами діатоміту  $260 \text{ м}^2/\text{г}$ , концентрація силанольних груп і їх доступність нижчі, ніж на силікагелі, оскільки його поверхня гідрофобізована шляхом обробки метилфенілдихлорсиланом.

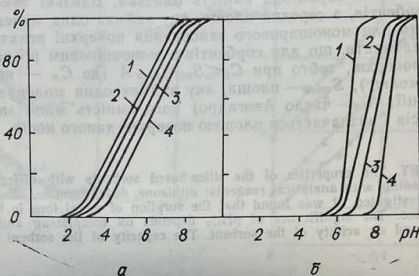
Синтез сорбентів здійснювали шляхом обробки 30 г носія  $1,5 \times 10^{-2}$  моль/л розчинами реагентів в органічних розчинниках при кімнатній температурі. Тверду фазу відокремлювали, промивали розчинником до видалення надлишку аналітичного реагенту і сушили у вакуумі.

Дані елементного аналізу та вивчення сорбційної ємності показали, що концентрація закріплених груп на поверхні кремнезему становить 60–80 мкмоль/г. Отже, при рівномірному розподілі реактиву на поверхні одна його молекула займає площадку 6–8 нм<sup>2</sup>.

Аналітичні властивості одержаних сорбентів вивчали по відношенню до водних розчинів нітратів металів у інтервалі рН від 1,0 до 9,0 в статичних умовах [2] і порівнювали з властивостями немодифікованих матриць. Розподіл металів між сорбентом і розчином визначали шляхом аналізу водної фази [3, 4] на СФ-16. Необхідне значення рН створювали розчинами азотної кислоти чи гідроксиду натрію і контролювали на іонометрі ЕВ-74. Типові залежності повноти видалення металу від кислотності розчину (криві сорбції) наведені на прикладі силікагелю та діатоміту, модифікованих дибензилдитіооксамідом —  $SiO_2$  — ДБДТО і ДА — ДБДТО відповідно (рисунок). В умовах експерименту немодифіковані кремнеземи практично не сорбують метали. Як видно з рисунка, сорбенти на основі діатоміту і силікагелю, маючи загальні властивості, дещо відрізняються. Для обох сорбентів збільшення сорбційної здатності спостерігається при зростанні значень рН, криві сорбції мають S-образний характер. Проте кількісне видалення іонів металів з розчину на модифікованих діатомітах досягається при зміні кислотності середовища в основному на 1,0–1,5 одиниць від рН початку сорбції, а для сорбентів на основі силікагелю характерна зміна сорбційних властивостей в широкому інтервалі рН (4–6 одиниць). Причому, сорбція іонів на модифікованих діатомітах проходить при різних значеннях кислотності розчину, що вказує на

можливість використання даного типу сорбентів для селективного концентрування деяких вивчених елементів. Так, наприклад, іони цинку можна кількісно видалити на діатоміті адсорбційно модифікованому дитизоном (ДА—H<sub>2</sub>Dz) при рН 5,8, тоді як іони кадмію в цих умовах практично не сорбуються. У випадку модифікованих силікагелів усі вивчені метали взаємодіють з сорбентами при близьких значеннях рН розчину, тому вони можуть застосовуватись тільки для групового видалення іонів.

Характерною рисою модифікованих діатомітів є зсув кривих сорбції і отже, рН 50% (рН<sub>1/2</sub>) сорбції в більш лужну область порівняно з аналогічними модифікованими силікагелями (таблиця). Наприклад, значення рН<sub>1/2</sub> сорбції іонів цинку на силікагелі та діатоміті, на



Залежність повноти видалення іонів з водних розчинів від кислотності середовища на SiO<sub>2</sub>—ДБДТО (а) та SiO<sub>2</sub>—ДЗО (б) (V=25 мл, g=0,2 г, C<sub>0</sub>=1·10<sup>-4</sup> моль/л)  
1—Cu<sup>2+</sup>, 2—Zn<sup>2+</sup>, 3—Cd<sup>2+</sup>, 4—Co<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup> та Ni<sup>2+</sup>.

поверхні яких міститься дитіооксамід (SiO<sub>2</sub>—ДТО і ДА—ДТО), відповідно дорівнюють 4,6 і 6,6; іонів кадмію — 5,8 і 7,4. Величина цього зсуву зростає в ряду реагентів H<sub>2</sub>Dz < ДТО < ДБДТО, який збігається з рядом ослаблення їх кислотних властивостей, і мало залежить від природи металу.

Отже, природа носія в тій чи іншій мірі відбивається на властивостях сорбенту. Істотною відмінною діатомітового носія від силікагелевого є гідрофобна природа першого. Причеплені на поверхню діатоміту фенільні групи екранують поверхневі силанольні групи, що приводить до ослаблення їх впливу на процеси сорбції. Тому для сорбентів на основі діатоміту при зміні значень рН спостерігається більш різка зміна властивостей, ніж для силікагелів, у яких силанольні групи беруть участь у сорбції, обмінюючись з іонами металів у розчині. Таким чином, гідрофобізація носія позитивно відбивається на аналітичних властивостях сорбенту, збільшуючи крутизну кривих сорбції.

Величини рН<sub>1/2</sub> сорбції іонів металів на силікагелях та діатомітах, модифікованих сіркусмісними реагентами

Сорбент	Zn <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>
SiO <sub>2</sub> —H <sub>2</sub> Dz	4,8	5,7	6,5	7,0	7,0
SiO <sub>2</sub> —ДТО	4,8	5,8	5,1	7,0	8,0
SiO <sub>2</sub> —ДБДТО	5,1	5,4	5,4	5,7	6,3
ДА—H <sub>2</sub> Dz	5,2	7,2	6,4	*	*
ДА—ДТО	6,6	7,4	6,1	*	*
ДА—ДБДТО	7,5	7,9	6,5	8,4	8,4

\* В інтервалі рН від 1,0 до 9,0 сорбція іонів не досягає 50%.



Кислотність водневої витяжки немодифікованого силікагелю вища, ніж діатоміту. В цьому ми бачимо причину зсуву кривих сорбції на діатомітових сорбентах у лужне середовище порівняно з силікагелевими, що узгоджується з даними роботи [5]. Вирішальний вплив кислотності силанольних груп кремнеземів на відмінність у значеннях  $pH_{1/2}$  підтверджується збільшенням величини цієї відмінності зі зменшенням кислотних характеристик адсорбованих лігандів. Таким чином, значення  $pH_{1/2}$  залежать не тільки від комплексоутворюючої здатності закріпленого реактиву, але й від кислотності носія і зсуваються в бік менших значень з її зростанням тим більше, чим нижча кислотність закріпленого реактиву.

Не дивлячись на значні відмінності в природі носія, для вивчених кремнеземів сорбційна ємність близька. Близькі також і площі поверхні сорбентів, а середня площа, яку займає одна молекула, більш ніж достатня для моношарового заповнення поверхні реактивом. Тому можна передбачити, що для сорбентів з моношаровим розподілом реактиву на поверхні, тобто при  $C_p \leq S_{\text{пв}}/S_{\text{мол}} A$  (де  $C_p$  — концентрація реактиву (моль/г),  $S_{\text{мол}}$  — площа, яку займає одна молекула реактиву при адсорбції;  $A$  — число Авогадро) його ємність мало залежить від природи носія і визначається площею поверхні даного носія.

**SUMMARY.** The properties of the silica-based sorbents with different nature of the surface loading with analytical reagents: dithizone, dithiooxamide, dibenzylidithiooxamide were investigated. It was found that the sorption of metal ions is better on hydrophobic surface. The significance of  $pH_{1/2}$  depends on complexing ability of analytical reagent and on acidity of the sorbent. The capacity of the sorbent is determined by its surface.

1. Мицике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе.— М.: Химия, 1982.— 152 с.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции и хроматографии / Под ред. Г. В. Лисичкина.— М.: Химия, 1986.— 248 с.
3. Кудрявцев Г. В., Лисичкин Г. В., Иванов В. М. Сорбция цветных металлов кремнеземами с привитыми органическими реагентами // Журн. аналит. химии.— 1983.— 38, № 1.— С. 22—32.
4. Котик Ф. М., Ибрагимова С. Г. Контроль металлов и сплавов в машиностроении.— М.: Машиностроение, 1983.— 248 с.
5. Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Стругач И. Б. Корреляционные зависимости и прогнозирование аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов и их комплексов с элементами // Журн. Всесоюз. хим. общ-ва им. Д. И. Менделеева.— 1986.— 31, № 1.— С. 104—105.

Київ. держ. ун-т

Надійшло 29.06.89

УДК 546.815:31+54-145.4+546.39

В. Р. ПОЛЯКОВ, В. Н. КОКОЗЕЙ,  
акад. АН УРСР В. В. СКОПЕНКО

### ВЗАЄМОДІЯ ОКСИДУ СВИНЦЮ З НЕВОДНИМИ РОЗЧИНАМИ АЦЕТАТУ АМОНІЮ

Реакції розчинення, що відносяться до типу топохімічних, лежать в основі багатьох гідрометалургійних процесів. Про топохімічні процеси у водних розчинах з участю оксидів металів є окремі відомості [1], а реакції у неводних розчинах з участю оксиду свинцю практично не вивчені. Цікавість до свинцю та його сполук зростає у зв'язку з майбутньою заміною олов'яних бронз на свинцеві.

Досліджуючи основні закономірності впливу природи металу і розчинника на особливості поведінки оксидів металів у розчинах реактивів, що проявляють донорні властивості, автори вивчили взаємодію