

КИЇВСЬКИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

ЗАЙЦЕВА ГАЛИНА МИКОЛАЇВНА

*ГМУ*

УДК 543.1+541.183.1

**ВЛАСТИВОСТІ ТА ХІМІКО-АНАЛІТИЧНЕ ВИКОРИСТАННЯ  
КРЕМНЕЗЕМІВ З ІММОБІЛІЗОВАНИМИ  
O-, N-, S-, P-ВМІСНИМИ ОРГАНІЧНИМИ РЕАГЕНТАМИ**

02.00.02 - аналітична хімія

**АВТОРЕФЕРАТ**  
дисертації на здобуття наукового ступеня  
кандидата хімічних наук

КИЇВ - 1998

Дисертацією є рукопис.  
Робота виконана в Інституті сорбції та проблем ендоекології НАН України і на кафедрі хімії та аналізу рідкісних елементів Київського державного університету ім. Т.Г. Шевченка

Наукові керівники

Акад. НАН України, д.х.н., професор  
Стрелко Володимир Васильович,  
Інститут сорбції та проблем  
ендоекології НАН України, директор

д.х.н, професор

Рябушко Олег Павлович

Київський університет імені  
Тараса Шевченка

Офіційні опоненти:

д.х.н.

Самчук Анатолій Іванович  
Інститут геохімії та та мінералогії  
рудоутворення НАН України,  
зав.відділом

к.х.н., ст.наук.співр.

Мацибура Галина Савишна  
Інститут колоїдної хімії та хімії води  
НАН України, зам.зав.відділом

Провідна установа

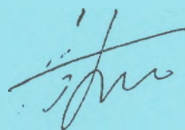
Інститут хімії Харківського державного  
університету, м. Харків

Захист відбудеться "18" травня 1998 р. о 15<sup>30</sup> на засіданні спеціалізованої ради Д 26.001.03 у Київському університеті імені Тараса Шевченка (252033, Київ, вул. Володимирська 60, Велика хімічна аудиторія)

З дисертацією можна ознайомитися у науковій бібліотеці Київського університету.

Автореферат розісланий " 14 " квітня 1998 р.

Вчений секретар  
спеціалізованої вченої ради



Горlach В.Ф.

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Невпинно зростаючі екологічні проблеми спонукають потреби регулярного моніторингу біосфери і, як наслідок цього, розробку надійних високочутливих методів визначення мікрокількостей токсичних елементів у природних об'єктах. Одним із шляхів вирішення цієї проблеми може бути сорбційне концентрування елементів з наступним їх визначенням фізичними та хімічними методами. Сорбційні методи поєднують хорошу вибірність та високі коефіцієнти концентрування з простотою та надійністю препаративного оформлення. Найбільш ефективними для попереднього селективного концентрування є комплексоутворюючі сорбенти – синтетичні іоніти, окислене вугілля та інші, серед яких модифіковані кремнеземи вигідно відрізняються високими кінетичними характеристиками. Крім того, сорбенти цього типу мають також значний науковий та практичний інтерес у зв'язку з бурхливим розвитком одного з найбільш перспективних аналітичних методів - високоефективної рідинної хроматографії.

Складність та багатостадійність синтезу кремнеземів з хімічно закріпленими аналітичними реагентами стримує їх широке використання. Внаслідок поліфункціональності вони можуть мати погано відтворювані властивості. Тому при виконанні цієї роботи була зроблена спроба оцінити можливість модифікування кремнеземів шляхом фізичної адсорбції аналітичних реагентів з подальшим порівнянням характеристик ковалентно та адсорбційно модифікованих зразків. Метод адсорбційного модифікування є найбільш зручним, бо дає можливість отримати широкий спектр твердофазних екстрагентів, що містять на поверхні добре вивчені у розчині аналітичні реагенти. У порівнянні з іншими методами закріплення властивості реагенту при адсорбційному методі іммобілізації можуть змінюватися не суттєво. Це наближує аналітичні характеристики лігандів у розчині та в іммобілізованому стані і дає можливість прогнозувати властивості останніх.

*Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.* Дисертаційна робота виконана у відповідності з Координаційними планами НДР кафедри хімії та аналізу рідкісних елементів хімічного факультету Київського державного університету ім. Т.Г.Шевченка (1985-1989) № 01860061306 та № 0180070442 і Інституту сорбції та проблем ендоекології НАН України (1992-1998) за грантами Державного фонду фундаментальних досліджень № 3.4/338, Міжнародного наукового фонду Дж. Сороса 2KE100 та INTAS 95-IN/UA-141.

**Мета роботи** - встановити хіміко-аналітичні властивості і закономірності сорбції іонів металів на кремнеземах, поверхня яких адсорбційно чи хімічно модифікована аналітичними реагентами з функціонально активними групами різної природи та можливості їх використання в неорганічному аналізі.

*Досягнення цієї мети визначало вирішення наступних задач:*

- розробити та здійснити синтез комплексоутворюючих кремнеземів з різними типами закріплення аналітичних реагентів на поверхні гідрофільного мезопористого силікагелю та гідрофобного природнього діатоміту ;
- вивчити умови взаємодії отриманих модифікованих кремнеземів з рядом іонів металів;
- встановити залежність сорбційних властивостей модифікованих кремнеземів від природи закріпленого ліганду, типу матриці, кислотності середовища, природи та концентрації іонів металів;
- встановити ряди селективності для адсорбентів та розробити методики сорбційного концентрування іонів металів з розчинів різної природи;
- вивчити можливість визначення мікрокількостей елементів у природніх об'єктах через їх селективне концентрування на модифікованих кремнеземах.

**Наукова новизна.** Вперше отримано та досліджено аналітичні властивості 12 нових матеріалів на основі кремнезему двох типів: силікагелю, адсорбційно модифікованого алізарином, хіналізарином, 2,2-дипіридиллом, 1,10-фенантроліном, 8-оксихіноліном, дитизоном, дитіооксамидом, дибензилдитіооксамидом та з ковалентно закріпленою  $\alpha$ -диметил-2-пропіл-амінофосфоною кислотою; діатоміту, адсорбційно модифікованого дитизоном, дитіооксамидом, дибензилдитіооксамидом.

Систематично досліджено процеси взаємодії отриманих модифікованих кремнеземів з  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  та знайдено оптимальні умови їх кількісного вилучення з водних розчинів.

Сформульовано закономірності сорбції іонів металів модифікованими кремнеземами. Встановлено кореляцію комплексоутворюючих властивостей лігандів у закріпленому та індивідуальному станах.

Розраховано кількісні характеристики процесу сорбції іонів металів, встановлено ряди селективності. Показано, що модифіковані кремнеземи є ефективними сорбентами для вилучення мікрокількостей іонів металів з розчинів. Причому адсорбційно модифіковані кремнеземи можуть конкурувати з хімічно модифікованими, переважаючи останні за простотою синтезу.

Новизна методів концентрування мікрокількостей іонів берилію захищена авторським свідоцтвом.

**Практичне значення досліджень.** Доведена перспективність кремнеземів з адсорбційно закріпленими алізарином, хіналізарином, 2,2-дипіридиллом, 1,10-фенантроліном, 8-оксихіноліном, дитизоном, дитіооксамидом, дибензилдитіооксамидом та ковалентно закріпленою  $\alpha$ -диметил-2-пропіл-амінофосфоною кислотою як адсорбентів для концентрування мікрокількостей деяких токсичних металів. Сформульовано практичні рекомендації їх застосування в неорганічному аналізі.

Розроблено методики сорбційно-фотометричного ( $MВ=5 \times 10^{-8}$  мг/л), сорбційно-атомно-абсорбційного ( $MВ=8 \times 10^{-8}$  мг/л) та сорбційно-атомно-емісійного ( $MВ=1,5 \times 10^{-8}$  мг/л) визначення іонів берилію у водах.

Методику визначення берилію, основу на попередньому концентруванні іонів берилію за допомогою силікагелю з закріпленими групами амінофосфонові кислоти, впроваджено в хіміко-аналітичній лабораторії КБ "Фонон".

**Публікації.** За темою дисертації опубліковано 20 робіт (8 статей, 1 авторське свідоцтво, 11 тез доповідей)

**Особистий внесок автора.** Постановка задачі досліджень виконувалась при участі дисертанта. Аналіз літературних даних і експериментальні дослідження проведені автором самостійно. Обговорення результатів досліджень та їх тлумачення здійснювалось за активною участю дисертанта. Спектри ЯМР зразків зняті в університеті м. Кембрідж (Великобританія) доктором Brough A. Аналіз стічних вод незалежними методами проводили спільно з зав. лаб. Желібою О.М. (Київський університет ім. Тараса Шевченка) та ст.н.с.Хайнаковим С.А.(ІСПЕ НАН України)

**Апробація роботи.** Основні результати роботи були представлені як секційні доповіді на: 6th International Symposium on Chemically Modified Surfaces (San Jose, 1995, США) та Всеукраїнск. конф. з анал. хімії, присвяч. 90-річчю від дня народж. акад. А.К.Бабка (Київ, 1995); як стендові доповіді на: International Conference on f-Elements (Paris, 1997; Helsinki, 1994), International Symposium on Analytical Chemistry (Hull, UK, 1995), 15 Менделеевском съезде по общей и прикладной химии (Минск, 1993), Школе-семинаре по химии поверхности дисперсных твердых тел (Славско, 1989 г.), VI Всесоюзной конференции "Органические реагенты в аналитической химии" (Саратов, 1989), II региональной конференции "Аналитика Сибири-86"(Красноярск, 1986), V научной конференции по аналитической химии Прибалтийских республик, БССР и Калининградской обл.(Вильнюс, 1986).

**Обсяг та структура дисертації.** Дисертаційна робота викладена на 148 сторінках, включає 34 таблиці, 25 рисунків. Вона складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків, додатків. Список цитованої літератури включає 207 джерел.

## ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовується вибір теми дисертаційної роботи, показана її актуальність, сформульована мета роботи, новизна і практична цінність отриманих результатів.

У першому розділі наведено огляд літературних даних про типи модифікованих кремнеземів, їх фізико-хімічні властивості, обговорено переваги таких адсорбентів та перспективи застосування в неорганічному аналізі.

Систематизовано конкретні приклади застосування комплексоутворюючих модифікованих кремнеземів для концентрування та розділення іонів металів. На основі критичного аналізу літературних даних визначено основні задачі та етапи виконання роботи.

**Другий розділ** присвячено вибору об'єктів та методам експериментальних досліджень. Для дослідження як матриці вибрано: гідрофільний мезопористий силікагель марки L 100/250 "Chemapol",  $S_{\text{пв}}=300 \text{ м}^2/\text{г}$  ( $\text{SiO}_2$ ) та гідрофобний діатоміт марки ІК МФДХС,  $S_{\text{пв}}=260 \text{ м}^2/\text{г}$  (ДА) - поверхня якого гідрофобізована метилфенілдіхлорсиланом. Як метали досліджено декілька рядів s, p, d, f-елементів: високотоксичних — Be, Hg, Cd, Pb; екологічно важливих — Sr; La; перехідних металів - Cu, Co, Ni, Mn, Zn; лужноземельних - Ca, Mg, Ba; що легко гідролізують - Fe(III), Al(III). Як модифікатори досліджено органічні реагенти різної природи: O-вмісні - алізарин (Аліз) та хіналізарин (ХінАліз); N-вмісні — 2,2-дипіридил (ДИП) та 1,10-фенантролін (ФЕН); O,N-вмісні — 8-оксихінолін (Ох); N,S-вмісні — дитизон ( $\text{H}_2\text{Dz}$ ), дитіооксамид (ДТО), дибензилдитіооксамид (ДБДТО); представник ряду амінофосфонових кислот —  $\alpha$ -диметил-2-пропіламінофосфонова кислота (АФК).

Вибір даних лігандів зумовлений: по-перше, селективністю їх взаємодії з певною групою металів; по-друге, реагенти, які використані для іммобілізації, практично не розчинні у воді, що запобігає їх десорбції у розчин і тому має важливе значення при експлуатації відповідних сорбентів у водному середовищі; по-третє, вказані реагенти добре вивчені у гомогенному середовищі, що дає змогу порівнювати їх властивості з іммобілізованими та прогнозувати доцільність використання тих чи інших реагентів для синтезу сорбентів з точки зору аналітичної практики.

Для дослідження сорбентів та процесів їх взаємодії з іонами металів застосовано хімічні і фізичні методи аналізу, а саме: елементний аналіз; ІЧ, ЯМР та електронну спектроскопію; спектрофотометричний, атомно-абсорбційний та емісійний аналіз; рН потенціометричне та кондуктометричне титрування.

Сорбційні характеристики модифікованих кремнеземів у відношенні іонів металів та десорбцію вивчено у статичному та динамічному режимах. Методика полягала у дослідженні залежності сорбції іонів металів від: кислотності середовища, тривалості контакту фаз, концентрації металу у розчині, об'єму розчину, концентрації супутніх елементів при сталій концентрації закріпленого ліганду.

Розрахунок констант протонування закріплених лігандів за даними рН-метричного титрування здійснено за рівняннями Гендерсона-Гассельбаха та Качальського.

Для визначення складу і розрахунку констант стійкості комплексів іонів металів з закріпленими на поверхні кремнезему комплексоутворюючими групами

застосовано модель хімічних реакцій, аналіз залежностей характеру сорбції від кислотності середовища та ізотермі сорбції.

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

Іммобілізацію аналітичних реагентів на поверхні кремнезему проводили шляхом адсорбційного модифікування носія розчинами реагентів в органічному розчиннику. Синтез силікагелю з ковалентно закріпленими групами  $\alpha$ -диметил-2-пропіламінофосфонові кислоти (АФК-SiO<sub>2</sub>) здійснювали за принципом "збирання на поверхні". Вихідною сполукою був  $\gamma$ -амінопропілсилікагель (АПС). При синтезі намагались отримати кремнеземи з моношаровим заповненням поверхні носія відповідним модифікатором. Для цього адсорбційно модифіковані кремнеземи відмивали підходящим розчинником до відсутності у розчині залишків аналітичного реагенту, а ковалентне закріплення проводили шляхом силанізації кремнезему у неводних розчинниках без доступу вологи повітря.

Більшість синтезованих матеріалів мають характерні смуги поглинання в електронних, ІЧ- та ЯМР спектрах, які підтверджують їх хімічну індивідуальність. Якщо у ІЧ спектрі АПС спостерігаються смуги  $\nu(\text{NH}_2)$  (3308, 3380 см<sup>-1</sup>) та  $\delta(\text{NH}_2)$  (1600 см<sup>-1</sup>), то у спектрі АФК-SiO<sub>2</sub> останні відсутні як в області валентних, так і в області деформаційних коливань. У спектрі АФК-SiO<sub>2</sub> з'являється малоінтенсивна смуга при 1535 см<sup>-1</sup> ( $\delta\text{NH}_2^+$ ), наявність якої та дуже широкої смуги в області 3000-3800 см<sup>-1</sup> вказує на існування амінофосфонові кислоти на поверхні кремнезему у вигляді цвіттер-іона.

В електронному спектрі дифузійного відбиття (ЕСДВ) АПС відсутні смуги поглинання як у видимій, так і у близькій ультрафіолетовій областях, а у спектрі АФК-SiO<sub>2</sub> є широка смуга у області 256 нм та плече у області 312 нм, які відносяться до смуг внутрішньолігандних переходів.

У <sup>31</sup>P ЯМР спектрах АФК-SiO<sub>2</sub> спостерігається смуга з хімічним зсувом 9,5 м.ч., яка характерна для атомів фосфору у фосфонових кислотах.

ІЧ спектри поглинання адсорбційно модифікованих кремнеземів представляють собою, як правило, суперпозицію смуг поглинання ліганду та матриці. Взаємодія неорганічної матриці з органічними реагентами приводить до зсуву деяких смуг поглинання сорбентів, розширенню та перерозподілу їх інтенсивності у порівнянні зі смугами поглинання індивідуальних сполук.

В ЕСДВ сорбційно модифікованих кремнеземів є смуги, положення та інтенсивність яких близькі до положення смуг у електронних спектрах поглинання сильнорозведених розчинів відповідних аналітичних реагентів.

Результати розрахунку концентрації закріплених груп амінофосфонової кислоти на поверхні  $\text{SiO}_2$  за даними елементного аналізу та потенціометричного титрування добре погоджуються між собою (табл.1).

Таблиця 1. Результати визначення концентрації реагентів іммобілізованих на поверхні кремнезему

Сорбент	Концентрація закріплених реагентів ( $C_L$ ), М/г, $10^3$					
	Елементний аналіз				рН- потенціо- метрія	Сорбційна ємність (СОЄ)
	C	N	P	S		
АФК- $\text{SiO}_2$	0,24	0,38	0,25	-	0,20	0,50(Be); 0,24(Hg); 0,12(Cu); 0,10(Zn)
$\text{SiO}_2$ -Дип	-	0,08	-	-	-	0,04-Zn, Cd, Cu; 0,03-Co, Ni
$\text{SiO}_2$ -Фен	-	0,07	-	-	-	0,04-Zn, Cd, Cu; 0,03-Co, Ni
$\text{SiO}_2$ - $\text{H}_2\text{Dz}$	-	-	-	0,07	-	0,06-Cu; 0,04-Zn, Cd
$\text{SiO}_2$ -ДТО	-	0,05	-	0,06	-	0,07-Cu, Pb; 0,06-Co, Ni; 0,04-Zn, Cd
$\text{SiO}_2$ -ДБДТО	-	0,06	-	0,06	-	0,06-Cu, Ni, Pb; 0,05-Co; 0,04-Zn, Cd
ДА-ДБДТО	-	-	-	0,06	-	0,05- Cu, Ni, Pb

Значення  $C_L$  для адсорбційно модифікованих матеріалів складають величини 50-80  $\mu\text{моль/г}$  (табл.1), що при рівномірному розподілі реагенту на поверхні становить 5-8  $\text{нм}^2$  на одну закріплену молекулу. Це більше, ніж адсорбційна площадка реагенту і тому свідчить про моношарове заповнення поверхні кремнеземів закріпленими лігандами.

Дані елементного аналізу і ЕСДВ вказують на мономолекулярний характер сорбції реагентів поверхнею кремнезему. На поверхні кремнезему більшість із іммобілізованих лігандів знаходяться переважно у молекулярній формі.

При іммобілізації на поверхні лігандів, нативними аналогами яких є кислоти чи слабкі основи, їх протолітичні властивості практично не змінюються. Так, для АФК- $\text{SiO}_2$  значення константи протонування  $pK_2$ , розрахованої за різними методами, становить: 5,4 (графічний метод);  $5,34 \pm 0,5$ ,  $S_0^2=0,06$  (за рівнянням Гендерсона-Гассельбаха);  $5,79 \pm 0,13$ ,  $S_0^2=0,01$  (за рівнянням Качальського), що добре корелює із значенням  $pK_2=5,31$  для нативного аналогу закріпленої амінофосфонової кислоти. У випадку адсорбційно модифікованих кремнеземів дані титрування модифікатора, суміші модифікатора і матриці та сорбента на їх основі свідчать про збереження протолітичних властивостей лігандів при їх закріпленні на поверхні кремнеземів.

У розділі 4 розглянуто умови та закономірності сорбції іонів металів модифікованими кремнеземами, досліджено комплексоутворення на поверхні кремнезему. Такі відомості дозволяють глибше зрозуміти особливості даного класу сорбентів і більш успішно застосовувати їх в аналітичній практиці.



Для встановлення особливостей аналітичної поведінки іммобілізованих лігандів досліджено криві сорбції металів в залежності від кислотності розчину. Типові криві сорбції наведено на прикладі сорбентів АФК- SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>-ДИП (рис.1,2).

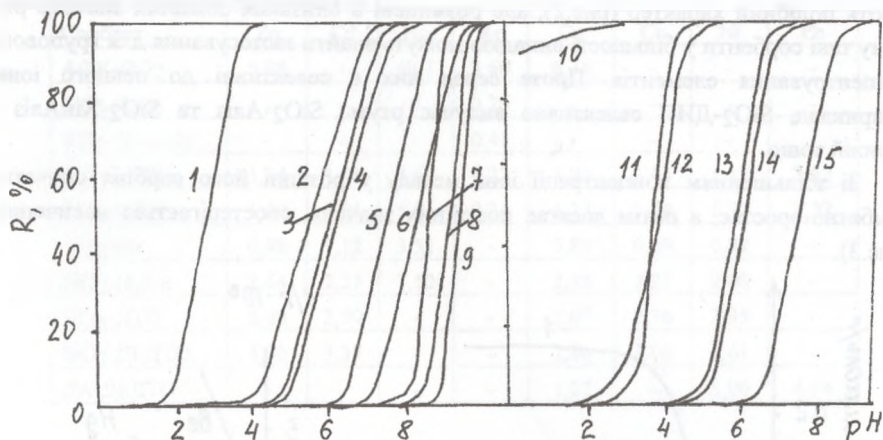


Рис.1. Залежність сорбції іонів металів сорбентом АФК-SiO<sub>2</sub> від рН розчину: 1-Fe<sup>3+</sup>, 2- Ca<sup>2+</sup>, 3- La<sup>3+</sup>, 4-Cu<sup>2+</sup>, 5- Co<sup>2+</sup>, 6- Ni<sup>2+</sup>, 7- Ba<sup>2+</sup>, 8- Mg<sup>2+</sup>, 9- Sr<sup>2+</sup>, 10- Hg<sup>2+</sup> 11- Be<sup>2+</sup>, 12- Al<sup>3+</sup>, 13- Pb<sup>2+</sup>, 14- Zn<sup>2+</sup>, 15- Cd<sup>2+</sup>. C<sub>M</sub>=1×10<sup>-4</sup> М, m<sub>c</sub>=0,1г, V=25мл.

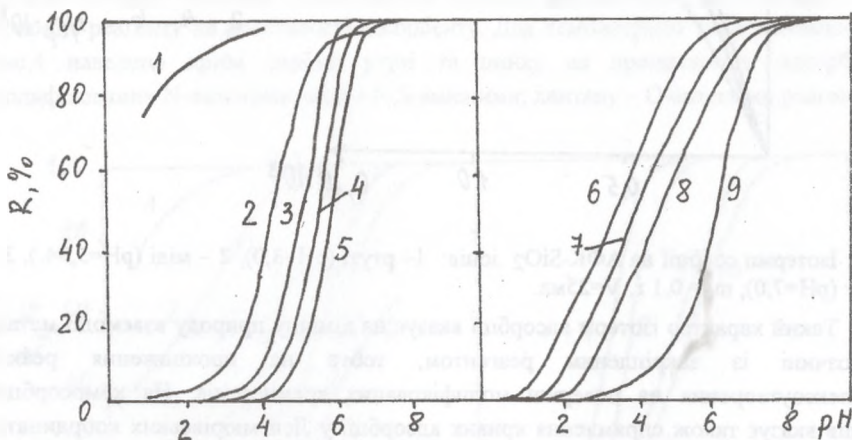


Рис.2. Залежність сорбції іонів металів сорбентом SiO<sub>2</sub>-ДИП від рН розчину: 1- Hg<sup>2+</sup>, 2-Pb<sup>2+</sup>, 3- Be<sup>2+</sup>, 4- Zn<sup>2+</sup>, 5- Cd<sup>2+</sup>, 6- Ni<sup>2+</sup>, 7- Cu<sup>2+</sup>, 8-Co<sup>2+</sup>, 9- Mn<sup>2+</sup>. C<sub>M</sub>=1×10<sup>-4</sup> М, m<sub>c</sub>=0,2 г, V=25мл.

Як видно з рисунків, криві сорбції мають, як правило, S-подібний характер. Збільшення спорідненості адсорбентів до металів спостерігається при збільшенні значень рН. Причому для АФК-SiO<sub>2</sub> кількісне вилучення іонів досягається при зміні

кислотності середовища, в основному, на 1-2 одиниці від рН початку сорбції. Сорбція різних металів проходить при різних значеннях рН середовища. Це вказує на можливість застосування цього сорбенту для селективного концентрування та розділення іонів металів. Криві сорбції для адсорбційно модифікованих кремнеземів мають подібний характер (рис.2), але розміщені в близьких областях значень рН. Тому такі сорбенти у більшості випадків можуть знайти застосування для групового концентрування елементів. Проте серед них є селективні до певного іона. Наприклад,  $\text{SiO}_2$ -ДИП селективно вилучає ртуть,  $\text{SiO}_2$ -Аліз та  $\text{SiO}_2$ -ХінАліз - берилій тощо.

Зі збільшенням концентрації іона металу у розчині його сорбція спочатку симбатно зростає, а потім досягає постійних значень, спостерігається насичення, (рис.3).

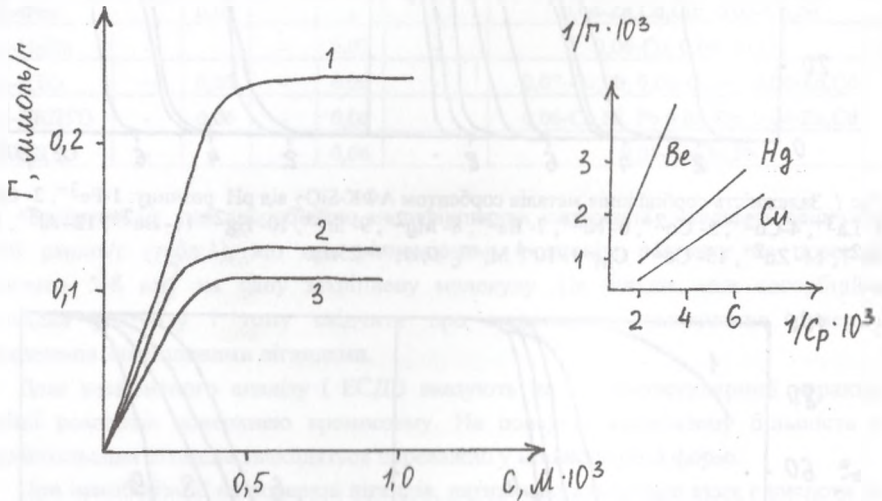


Рис.3. Ізотерми сорбції на АФК- $\text{SiO}_2$  іонів: 1- ртуті (рН=3,0), 2 – міді (рН=5,94), 3 – цинку (рН=7,0);  $m_c = 0,1$  г,  $V = 25$ мл.

Такий характер ізотерм адсорбції вказує на хімічну природу взаємодії металу в розчині із закріпленим реагентом, тобто на проходження реакції комплексоутворення на поверхні модифікованих кремнеземів. На хемосорбцію металів вказує також спрямлення кривих адсорбції у Ленгмюрівських координатах (рис.3а).

Виходячи з характеру ізотерм сорбції можна оцінити аналітичні властивості сорбенту: чим вища селективність сорбенту до металу, тим повніше вилучаються іони цим сорбентом, тим крутіша висхідна частина кривої. Насичення сорбенту металом (СОЕ) досягається при надлишку металу у розчині. Проте в аналітичній практиці частіше виникає необхідність повного вилучення металу з розчину.

Інтервали концентрацій іонів металів для їх кількісного вилучення на ізотермі сорбції визначає область Генрі, граничні значення яких наведено у табл. 2.

Таблиця 2.

Граничні значення концентрацій для кількісного вилучення іонів деяких металів модифікованими кремнеземами (мг/г)

Сорбент	Zn	Cd	Hg	Be	Cu	Co	Ni	Pb
АФК-SiO <sub>2</sub>	5,88	-	48,1	3,60	6,34	-	-	-
SiO <sub>2</sub> -Аліз	-	-	-	0,76	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> -ХінАліз	-	-	-	0,41	-	-	-	-
SiO <sub>2</sub> -ДИП	1,14	1,96	4,61	0,22	1,20	1,03	1,17	3,52
SiO <sub>2</sub> -ФЕН	1,30	2,81	5,01	0,34	1,27	1,18	1,32	3,52
SiO <sub>2</sub> -Ох	0,98	1,12	3,51	-	0,89	0,59	0,82	-
SiO <sub>2</sub> -Н <sub>2</sub> Dz	1,64	2,25	7,52	-	2,38	2,21	2,00	-
SiO <sub>2</sub> -ДТО	2,09	3,59	-	-	2,67	2,36	2,35	-
SiO <sub>2</sub> -ДБДТО	1,96	3,37	-	-	2,86	2,06	1,61	-
ДА-ДБДТО	-	-	-	-	1,27	-	1,06	4,14

Коефіцієнти розподілу (Дг) у цій області складають величини порядку  $10^4$ - $10^5$  мл/г. Це свідчить про високу ефективність сорбентів при вилученні іонів із розчину.

Порівняння кривих сорбції того чи іншого металу кремнеземами, модифікованими різними аналітичними реагентами дозволяє простежити вплив природи реагенту на властивості адсорбенту. Для демонстрації такої залежності, на рис.4 наведено криві сорбції ртуті та цинку на кремнеземах, адсорбційно модифікованих N-вмісними; міді – N,S-вмісними; лантану – O-вмісними реагентами.

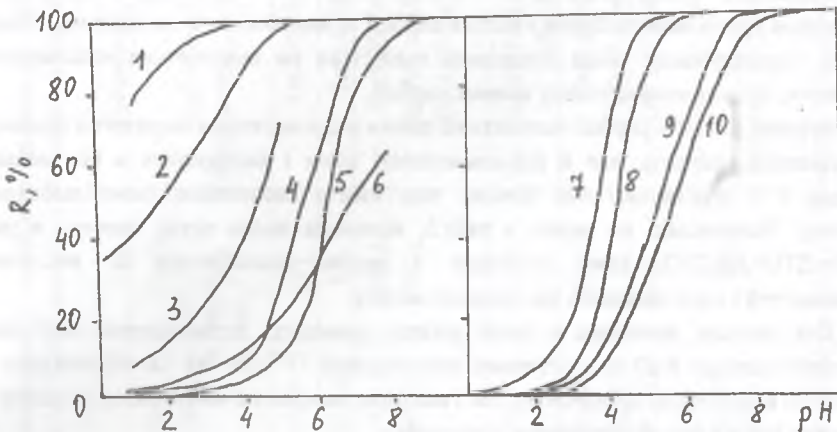


Рис.4. Залежність сорбції іонів від рН розчину: а) Hg<sup>2+</sup> (1-3) та Zn<sup>2+</sup> (4-6) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ДИП (1,4), SiO<sub>2</sub>-ФЕН (2,5), SiO<sub>2</sub>-Ох (3,6); б) La<sup>3+</sup> (7,8) – SiO<sub>2</sub>-Аліз (7) та SiO<sub>2</sub>-ХінАліз (8) і Cu<sup>2+</sup> (9,10) – SiO<sub>2</sub>-ДТО (9) та SiO<sub>2</sub>-ДБДТО (10). C<sub>Me</sub>=1×10<sup>-4</sup> М, m<sub>c</sub>=0,2 г, V=25мл.

Як бачимо, селективність сорбентів до відповідних іонів зменшується в рядах:  $\text{SiO}_2\text{-ДИП} > \text{SiO}_2\text{-ФЕН} > \text{SiO}_2\text{-Ох}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-Аліз} > \text{SiO}_2\text{-ХінАліз}$ ;  $\text{SiO}_2\text{-ДТО} > \text{SiO}_2\text{-ДБДТО}$ , які узгоджуються із рядами селективності їх гомогенних аналогів.

Характерною рисою модифікованих діатомітів є зсув кривих сорбції в більш лужну область у порівнянні з аналогічними модифікованими силікагелями (рис.5).

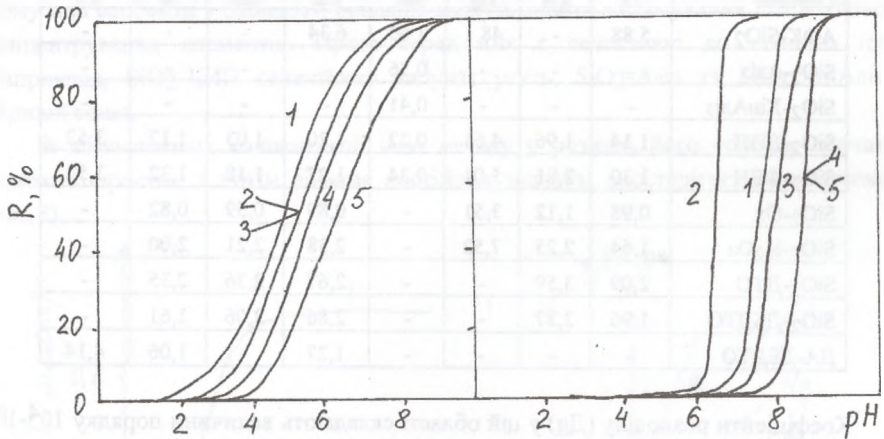


Рис.5. Залежність сорбції іонів металів від рН розчину сорбентами  $\text{SiO}_2\text{-ДБДТО}$  (а) та  $\text{ДА-ДБДТО}$  (б): 1- $\text{Zn}^{2+}$ , 2- $\text{Cu}^{2+}$ , 3- $\text{Cd}^{2+}$ , 4- $\text{Co}^{2+}$ , 5- $\text{Ni}^{2+}$ .  $C_{\text{Me}}=1 \times 10^{-4}$  М,  $m_c=0,2$  г,  $V=25$ мл.

Істотною відмінністю діатомітового носія від силікагелевого є гідрофобна природа першого. Причеплені на поверхню діатоміта фенільні групи екранують силанольні групи поверхні кремнезему, що призводить 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 можуть брати участь в сорбції за іон-обмінним механізмом. Таким чином, гідрофобізація носія позитивно сказується на аналітичних властивостях сорбентів, збільшуючи крутизну кривих сорбції.

Значення рН 50% сорбції залежать не тільки від комплексоутворюючої здатності закріпленого реагента, але й від кислотності носія і зміщуються в бік менших значень з її зростанням тим більше, чим нижча кислотність іммобілізованого реагенту. Наприклад, як видно з табл.3, величина цього зсуву зростає в ряду  $\text{H}_2\text{Dz} < \text{ДТО} < \text{ДБДТО}$ , який співпадає з рядом послаблення їх кислотних властивостей і мало залежить від природи металу.

Для металів, вивчених в даній роботі, тривалість встановлення сорбційної рівноваги складає 5-20 хв в інтервалі концентрацій  $10^{-5}\text{-}10^{-3}$ М. Це обумовлено як пористою структурою кремнезему, так і високою швидкістю комплексоутворення вивчених іонів з іммобілізованими лігандами.

Таблиця 3.  
Ряди селективності, складені за даними рН 50% сорбції (рН1/2, значення наведені у дужках), для кремнеземів, модифікованих деякими О-, N-, S-, P-вмісними лігандами та склад їх комплексів з іонами металів і відповідні характеристики для аналогів у розчині

Сорбент	Кремнезем		Розчин	
	Склад	Ряди селективності	Склад	Ряди стійкості
АФК- SiO <sub>2</sub>	MHL <sup>(n-1)+</sup> M(HL) <sub>2</sub> ML <sub>2</sub>	Hg <sup>*</sup> >Fe(2,6)>Be(3,2)>Al(3,6)>La,Ca(5,8)> Pb(6,0)>Zn(6,2)>Cu(6,4)>Cd(6,7)>Co(7,7)>Ni(8,5)> Mg>Sr>Ba	ML, ML <sub>2</sub> MHL	Al=La>Cu>Zn>Ni>Co>Mn>Ca > Mg=Sr. Al=La=Be>Cu>Zn>Ni>Co>Mn La>Fe>Be>Al> Mg>Ca
SiO <sub>2</sub> -Аліз	<u>ML</u>	La(4,3)>Be(4,5)>Al(4,6)>Mg(6,4)>Ca(6,7)	ML, ML <sub>2</sub>	La>Al=Be> Ca>Mg
SiO <sub>2</sub> -ХінАліз	ML	La(3,8)>Be,Al(4,2)>Ca(5,2)>Mg(6,5)	ML <sub>2</sub> × nH <sub>2</sub> O	Cu>Zn>Cd>Ni>Co
SiO <sub>2</sub> -Ох	ML <sub>2</sub>	Hg(4,0)>Zn(5,1)>Cu=Cd=Ni(6,4)>>Co**	ML ML <sub>2</sub> ML <sub>3</sub>	Cu>Ni>Co>Zn>MnCu>Ni>Hg> Co>Zn>Mn Hg>Ni
SiO <sub>2</sub> -ДИП	ML <sub>2</sub>	Hg(0)>Fe(2,0)>Ni(3,6)>Cu(3,9)>Pb,Be(4,3)> Co(4,6)>La(5,1)>Zn(5,4)>Cd(5,7)>Mn(6,2)		
SiO <sub>2</sub> -ФЕН	ML <sub>2</sub>	Hg=Ni(1,0)>Fe(1,8)>Cu(3,3)>Co(3,7)>Pb(4,3)>Be(4,8) >Zn=La(5,6)>Mn(5,7)>Cd(6<0)	ML <sub>2</sub>	Ni≈Cu>Hg>Zn>Mn.
SiO <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> Dz ДА-H <sub>2</sub> Dz	M(HL) <sub>2</sub>	Zn(4,8)>Cd(5,7)>Cu(6,5)>Co=Ni(7,0) Zn(5,1)>Cu(6,7)> Cd(7,3)>>Co,Ni**	M(HL) <sub>2</sub> у CCl <sub>4</sub>	Cu>Zn>Cd>Co>Ni,
SiO <sub>2</sub> -ДТО ДА- ДТО	ML	Zn(4,8)>Cu(5,1)>Cd(5,8)>Co(7,0)>Ni(8,0)Cu(6,1)>Zn (6,6)>Cd(7,4)>>Co,Ni**	ML	Zn=Cu>Cd>Co>Ni
SiO <sub>2</sub> -ДБДТО ДА-ДБДТО	ML	Zn(5,1)>Cu=Cd(5,4)>Co(5,7)>Ni(6,3)Cu(6,6)>Zn(7,5) >Cd(7,9)>Co=Ni(8,4)	ML	Zn=Cu>Cd>Co>Ni

M\* - у вивченому інтервалі рН спостерігається повне вилучення елементу, M\*\* - у вивченому інтервалі рН сорбція елементу менша від 50%.

При комплексоутворенні іонів металів з іммобілізованими аналітичними лігандами на поверхні модифікованих кремнеземів утворюються комплекси, склад яких аналогічний існуючим у розчині (табл.3). Розраховано константи рівноваг реакцій комплексоутворення АФК-SiO<sub>2</sub> з рядом іонів металів. Встановлено, що стійкість закріплених комплексів в цілому підкоряється основним закономірностям, які є характерними для гомогенних лігандів (табл.3).

У п'ятому розділі розглянуто аналітичні характеристики систем іон металу – сорбент, можливість застосування модифікованих кремнеземів для концентрування та розділення іонів металів, гібридні та комбіновані методики визначення берилію у водах.

У вивчених системах максимальних значень  $10^5$ - $10^4$  мл/г для АФК- SiO<sub>2</sub> і  $10^4$  мл/г — для кремнеземів, адсорбційно модифікованих органічними лігандами коефіцієнти розподілу досягають при рівноважній концентрації металу у розчині  $10^{-5}$ - $10^{-6}$  М. Це вказує на високу ефективність отриманих сорбентів та можливість їх застосування для вилучення іонів із розведених розчинів невеликими наванженнями сорбентів. В інтервалі рН, де значення  $D_g \leq 100$  мл/г, сорбенти можуть знайти застосування для хроматографічного розділення іонів.

У табл. 3 наведено ряди селективності для всіх вивчених систем, складених за значеннями  $pH_{1/2}$ , та відповідні ряди для аналогів у розчині. Порівняння отриманих рядів з характером взаємодії реагентів у гомогенному стані в цілому вказує на збереження їх властивостей при закріпленні на поверхні кремнеземів.

Значення коефіцієнтів селективності (К) (табл.4) свідчать що, для селективної сорбції того чи іншого іону металу або відокремлення мікрокількостей елементів від макрокомпонентів у більшій мірі придатні хімічно модифіковані силікагелі, ніж адсорбційно модифіковані. Останні можуть бути використані для групового концентрування чи для хроматографічного розділення іонів металів.

Знайдено, що для кількісної десорбції іонів металів досить 5-10 мл елюенту, що відкриває перспективи суттєвого зменшення їх межі виявлення.

Результати концентрування іонів металів за допомогою модифікованих кремнеземів наведено на прикладі деяких сорбційних систем (табл.4). Як видно з таблиці, коефіцієнти концентрування при одноразовому циклі сорбція-десорбція складають величини порядку  $20 - 9 \times 10^3$  в залежності від методу визначення металу, об'єму розчину і типу концентрату. Різниця між вихідним вмістом іонів металів у розчині і знайденим у елюаті вказує, що після контакту сорбента з досліджуваним розчином, вміст металів значно нижчий від ГДК. Особливе значення це має для іонів берилію, ртуті, кадмію, свинцю. Таким чином, вивчені сорбенти є ефективними як для концентрування, так і для цілей очистки вод від високотоксичних елементів.

Таблиця 4.

## Результати концентрування іонів металів деякими модифікованими кремнеземами

Сорбційна система	Умови: pH; m <sub>c</sub> (г); V <sub>ел.</sub> (мл)	V, л	M, мкг		Sr	R, %	K	Метод визначення
			Введено	Знайдено				
Be- АФК-SiO <sub>2</sub>	4,5; 0,4; 5,0	0,2 0,5 1,0	1,0	1,0	0,01	100	40	Фотометричний
			1,0	0,99	0,02	97	99	
			0,5	0,48	0,03	96	194	
	4,5; 0,1; -	1,0 1,0 1,0	0,5	0,47	0,03	94	188	AAC
			0,2	0,18	0,07	90	180	
			0,8	0,79	0,03	98	9800	
Be- SiO <sub>2</sub> – ХінАліз	5,3; 0,3; 5,0	0,5	1,0	0,97	0,02	97	97	Фотометричний
		1,0	1,0	0,95	0,03	95	190	
		1,0	0,5	0,47	0,04	94	188	
		1,0	0,2	0,16	0,05	80	160	
Cd- SiO <sub>2</sub> – ДИП	7,0; 0,5; 10,0	0,2	20,0	19,1	0,04	96	19	
		0,5	20,0	18,4	0,04	92	46	
Cu- SiO <sub>2</sub> – ДБДТО	7,0; 0,5; 10,0	0,2	20,0	19,3	0,04	97	19	
		0,5	20,0	18,7	0,07	94	47	

Розроблено методики відокремлення: берилію від  $10^4$ - $10^6$  кратних надлишків таких металів як кальцій, магній, стронцій, цинк, кадмій, свинець, мідь, нікель, марганець, олово тощо; берилію від заліза (III) та алюмінію у присутності ЕДТА за допомогою АФК- SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>-ХінАліз. Результати наведено на прикладі системи Be-АФК-SiO<sub>2</sub> (табл.5).

Таблиця 5.

Визначення берилію атомно-емісійним методом після відділення від супутніх сполук (X) за допомогою АФК-SiO<sub>2</sub> (m=0,2г, pH=4,3-4,5, V=1,0 л, n=5)

X	C <sub>x</sub> , М	Be, мкг		S <sub>r</sub>
		Введено	Знайдено	
KCl, NaAc	1	0,2	0,19±0,02	0,05
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	0,2	0,20±0,02	0,04
CaCl <sub>2</sub>	$5,0 \times 10^{-4}$	0,2	0,17±0,03	0,07
MgCl <sub>2</sub>	$7,4 \times 10^{-4}$	0,2	0,20±0,03	0,07
SrSO <sub>4</sub>	$2,3 \times 10^{-4}$	0,2	0,20±0,02	0,05
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	$7,0 \times 10^{-5}$	0,2	0,18±0,03	0,06
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> <sup>*</sup>	$3,6 \times 10^{-5}$	0,2	0,17±0,03	0,08
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$4,8 \times 10^{-5}$	0,2	0,19±0,02	0,05
Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3,1 \times 10^{-5}$	0,2	0,21±0,03	0,05
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	$3,6 \times 10^{-5}$	0,2	0,20±0,01	0,03
SnCl <sub>2</sub>	$1,7 \times 10^{-5}$	0,2	0,19±0,01	0,03

\* - у присутності  $1 \times 10^{-3}$  М ЕДТА

На основі проведеного дослідження розроблено декілька комбінованих та гібридних методів визначення іонів берилію у промислових об'єктах:

- сорбційно-фотометричний (АФК- SiO<sub>2</sub>, межа виявлення (МВ) 0,05 мкг/л);
- сорбційно-атомно-абсорбційний (АФК- SiO<sub>2</sub>, МВ = 0,08 мкг/л);
- сорбційно-атомно-емісійний (АФК- SiO<sub>2</sub>, МВ=0,015 мкг/л);
- сорбційно-фотометричний (SiO<sub>2</sub>-ХінАліз, МВ= 0,05 мкг/л).

Деякі результати визначення берилію запропонованими методами наведено у табл.6.

Таблиця 6.

Результати визначення берилію в пробах стічних вод запропонованими методами: (А) – без добавок берилію, А\* – з добавками; та методом випаровування проби (Б). Сорбенти: АФК-SiO<sub>2</sub> (m<sub>c</sub>=0,2г; рН=4,3-4,5), <sup>#</sup>SiO<sub>2</sub>-ХінАліз (m<sub>c</sub>=0,3 г; рН=5,3-5,5). V =1,0 л; n=3; елюент 0,01 М НСl; Vел=5мл.

Про-ба води	Знайдено Ве, мкг						Метод визначе ння	
	(А)	Sr	(А*)	Добавка Ве, мкг	Sr	(Б)		Sr
1	0,07±0,02	0,09	0,09±0,02	0,4	0,04	0,09±0,03	0,07	АЕС
	0,10±0,05	0,18	0,12±0,02 0,11±0,03	1,0 0,5	0,06 0,07	-		ААС
2	0,15±0,03	0,07	0,16±0,01	0,4	0,02	0,14±0,02	0,05	АЕС
	0,14±0,04 <sup>#</sup>	0,12	0,16±0,03 <sup>#</sup>	2,0	0,07	-		ФМ
3	0,08±0,03	0,14	0,10±0,03	0,4	0,05	0,07±0,02	0,07	АЕС
	0,09±0,03 <sup>#</sup>	0,14	0,09±0,02 <sup>#</sup>	2,0	0,03	-		ФМ
4	0,21±0,06	0,08	0,24±0,01	1,0	0,04	-		ААС
			0,21±0,01	0,5				
5	0,48±0,03	0,03	0,51±0,03	1,0	0,03	-		ААС
			0,49±0,02	0,5				
	0,49±0,03	0,04	0,50±0,01 0,52±0,01	1,0 2,0	0,03	-		ФМ
6	0,37±0,04	0,04	0,38±0,01	1,0	0,02	-		ААС
			0,39±0,01	0,5				
	0,36±0,4 <sup>#</sup>	0,03	0,38±0,02 <sup>#</sup>	2,0	0,04	-		ФМ

ФМ-фотометричний метод

Правильність і точність методик вивчено за допомогою методів добавок та випаровування проби. Дані табл.6 свідчать про достатню точність запропонованих методик, які дозволяють проводити аналіз іонів берилію в концентраціях на рівні та нижче значень ГДК. Причому SiO<sub>2</sub>-ХінАліз може успішно конкурувати з АФК-SiO<sub>2</sub>, переважаючи останню за простотою синтезу.



## ВИСНОВКИ

1. Одержано та охарактеризовано 12 нових матеріалів на основі гідрофільного мезопористого силікагелю та гідрофобного природнього діатоміту, поверхня яких хімічно чи адсорбційно модифікована функціонально активними групами різної природи. Визначено концентрацію реагентів, іммобілізованих на поверхні носія. Встановлено, що адсорбційно закріплені реагенти моношарово заповнюють поверхню кремнеземів. Показано, що протолітичні властивості лігандів, які є слабкими кислотами чи основами, при закріпленні на поверхні силікагелю чи діатоміту практично не змінюються.

2. У результаті дослідження процесів взаємодії силікагелів з ковалентно закріпленими групами  $\alpha$ -диметил-2-пропіл-амінофосфонової кислоти; силікагелів, адсорбційно модифікованих алізарином, хіналізарином, 2,2-дипіридиллом, 1,10-фенантроліном, 8-оксихіноліном та силікагелів і діатомітів, адсорбційно модифікованих дитизоном, дитіооксамидом, дибензилдитіооксамидом з іонами металів (Be, Hg, Cd, Pb, Zn, Cu, Co, Ni, Mn, Ca, Mg, Sr, Ba, Fe<sup>III</sup>, Al, La) встановлено оптимальні умови і межі їх кількісної сорбції.

3. Встановлено взаємозв'язок між сорбційною здатністю модифікованих кремнеземів і природою закріпленого ліганда, природою металу та його концентрацією у розчині, кислотністю розчину, природою матриці. Показано, що сорбція іонів металів відбувається, переважно, через комплексоутворення з іммобілізованими лігандами. При іммобілізації реагентів на поверхні кремнезему їх властивості зберігаються.

4. Визначено ряди селективності модифікованих кремнеземів. Показано їх кореляцію з відповідними рядами стійкості комплексів нативних лігандів у розчині. Встановлено залежність значень рН 50% сорбції як від комплексоутворюючої здатності закріплених лігандів, так і від природи носія.

5. Показано високу ефективність вивчених модифікованих кремнеземів як аналітичних реагентів для концентрування та розділення елементів, а також для цілей очистки вод від високотоксичних металів: берилію, ртуті, кадмію, свинцю. Розроблено рекомендації щодо їх практичного використання.

6. Розроблено методики відокремлення іонів берилію від  $10^4$ - $10^6$  кратних надлишків ряду елементів за допомогою АФК-SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>-ХінАліз.

7. Розроблено методики сорбційно-фотометричного, сорбційно-атомно-абсорбційного та сорбційно-атомно-емісійного визначення іонів берилію за допомогою АФК-SiO<sub>2</sub> та SiO<sub>2</sub>-ХінАліз у стічних водах. Методи характеризуються простотою приладного оформлення, забезпечують визначення берилію у водних розчинах на рівні гранично допустимих концентрацій. Практичні розробки апробовано в промислових умовах.

**Основні результати роботи викладено у статтях та авторському свідотстві:**

1. Рябушко О.П., Зайцева Г.Н., Желиба О.Н. Сорбционно-атомно-эмиссионное определение бериллия в водах // Химия и техн.воды.- 1996. № 5.- С. 491-494.
2. Zaitseva G.N., Strelko V.V., Ryabushko O.P., Brough A. Silica-Based Ion Exchangers for Selective Metal Ions Preconcentration //In book: Chemically Modified Surface: Recent Developments. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1996.- P.72-75.
3. Zaitseva G.N., Ryabushko O.P., Zheliba O.N., Strelko V.V., Khainakov S.A. Silica with covalently bonded aminophosphonic acid groups for beryllium ions preconcentration // Functional Materials.-1995.-V.2,N1.-P.64-68.
4. Зайцева Г.Н., Рябушко О.П. Закономерности сорбции и механизм комплексообразования аминокислоты, закрепленной на поверхности кремнезема с ионами металлов // Укр.хим.журн.-1992.-Т.58,№11.-С.965-972.
5. Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Сорбция ионов металлов из водных растворов на силикагелях, модифицированных азотсодержащими лигандами // Укр.хим.журн.-1990.-Т.56,№3.-С.267-271.
6. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Аналитические свойства аминокислоты, закрепленной на поверхности кремнезема //Комплексоны и комплексонаты. Сб.науч.трудов., Тверь.- 1990.-С.77-81.
7. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Влияние природы носителя на сорбционные свойства кремнеземов, модифицированных серосодержащими аналитическими реагентами // ДАН УССР. Серия Б.- 1989, № 11.-С.45-49.
8. Рябушко О.П., Зайцева Г.Н. Синтез и сорбционные свойства силикагелей, модифицированных ализарином и хинализарином // Вестник Киевск.ун-та.- 1988.- вып.29.-С. 36-38.
9. А.с. 1773475 СССР МКИ<sup>5</sup> В 01 J 20/10. Сорбент для извлечения ионов бериллия и ртути из растворов / Рябушко О.П., Зайцева Г.Н., Пилипенко А.Т., Желиба О.Н.(СССР).-№ 4814486/26; Заявлено 16.04.90; Опубл.7.11.92. Бюл.№41.-4с.

Зайцева Г.М. Властивості та хіміко-аналітичне використання кремнеземів з іммобілізованими О-, N-, S-, P-вмісними органічними реагентами. - Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. - Київський університет імені Тараса Шевченка, Київ, 1998.

Дисертацію присвячено дослідженню адсорбційно та хімічно модифікованих кремнеземів, які містять на поверхні закріплені О-, N-, S-, P-вмісні аналітичні реагенти. Встановлено закономірності процесу сорбції іонів металів  $Be^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ; умови концентрування та відділення мікрокілностей іонів металів від макрокомпонентів сорбцією модифікованими кремнеземами. Запропоновано методики сорбційно-

фотометричного, сорбційно-атомно-абсорбційного та сорбційно-атомно-емісійного визначення іонів берилію у водах.

Ключові слова: аналіз, іони металів, концентрування, сорбція, модифіковані кремнеземи.

Зайцева Г.М. Свойства и химико-аналитическое применение кремнезёмов с иммобилизованными O-,N-,S-,P-содержащими органическими реагентами.-Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. Киевский университет имени Тараса Шевченко. Киев.1998.

Диссертация посвящена исследованию адсорбционно та химически модифицированных кремнезёмов, содержащих на поверхности закрепленные O-, N-, S-, P-содержащие аналитические реагенты. Установлены закономерности процесса сорбции ионов металлов  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$ ; условия концентрирования и отделения микроколичеств ионов металлов от макрокомпонентов сорбцией модифицированными кремнеземами. Предложены методики сорбционно-фотометрического, сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-атомно-эмиссионного определения ионов бериллия в водах.

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

Zaitseva G.M. Properties and chemical-analytical application of silicas with immobilized O-, N-, S-, P-containing organic reagents. – the manuscript.

Thesis for a candidat's of science degree in speciality 02.00.02 – analytical chemistry.- Kyiv Taras Shevchenko University, Kyiv, 1998.

The dissertation is devoted to investigation of adsorptively and chemically modified silicas containing with O-, N-, S-, P-donor analytical reagents. General conditions of adsorption process has been found for  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{La}^{3+}$  ions. The conditions of pre-concentration and separation of micro-amount of metal-ions from macro-components was also determined. New methods for sorption-photometric, sorption-atomic absorption and sorption-atomic emission were developed for  $\text{Be}^{2+}$  analysis in water.

Key words: Ion metal ansilsis, pre-concentration, adsorption, chemically modified silicas

---

Підписано до друку 10.04.98 р. Формат 60х90/16.

Ум. друк. арк.1,0. Обл.-вид. арк. 0,8.

Наклад 100. Зам. 95.

---

вул. Червоноармійська, 57/3, к.101.

Відділ оперативної поліграфії

Центру Міжнародної освіти

227-12-75, 227-37-86