

4. Tascón JMD. Surface chemistry of phosphorus-containing carbons of lignocellulosic origin / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García // Carbon. – 2005. – 43(14). – P. 2857–2868.

5. Structural and surface heterogeneity of phosphorus-containing polyimide-derived carbons: effect of heat treatment temperature / A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, M. Sobiesiak, B. Gawdzik // Adsorption. – 2013. – 19(2-4). – P. 717–722.

Надійшла до редколегії 25.06.14

Д. Киселев, студент, В. Овчинников, канд. хим. наук,
В. Амирханов, д-р хим. наук
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
С. Ставицкая, канд. хим. наук, М. Циба, науч. сотрудник,
О. Поддубная, мл. науч. сотрудник, А. Пузий д-р хим. наук
Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев

МОДИФИЦИРОВАНИЕ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ КАРБАЦИЛАМИДОФОСФАТОМ ДЛЯ СОРБЦИИ ИОНОВ Cu(II) И La(III)

Получены три типа активированных углей, модифицированных (трихлорацетил)фосфорамид дихлоридом $Cl_3C-C(O)N(H)P(O)Cl_2$. С помощью потенциометрического титрования и ИК-спектроскопии обнаружено образование новых поверхностных групп, содержащих подвижные протоны на всех исследуемых образцах. Пористая структура полученных материалов исследована методом адсорбции-десорбции азота. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к ионам Cu (II) и La (III).

Ключевые слова: активированный уголь, медь, лантан, адсорбция, карбациламидофосфат, иммобилизация.

D. Kyselov, student, V. Ovchynnikov, PhD., V. Amirkhanov, Professor
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
S. Stavitskaya, PhD, M. Tsyba, Research associate,
O. Poddubnaya, Research associate, A. Puziy, PhD
Institute for Sorption and Problems of Endoecology, NASU, Kyiv

MODIFICATION OF CARBON WITH CARBACYLAMIDOPHOSPHATES FOR ADSORPTION OF Cu(II) AND La(III) METAL IONS

The article is devoted to investigation of adsorption properties of activated carbon, modified by carbacylamidophosphate. Carbacylamidophosphates (CAPH) are structural analogues of β -diketones in which one of two carbonyl groups replaced by phosphoric group, and bridging methylene group replaced by the amide group forming a functional fragment $-C(O)N(H)P(O)=$. CAPH compounds have been used in elaboration of new extractants for the extraction and separation of rare earth metals and uranium. The presence of $P=O$ group confer affinity to the lanthanide, actinide ions, and to the d-metals. That is why the CAPH are perspective objects for surface modification of porous materials such as activated carbon for development of new selective adsorbents. Three types of activated carbon, modified by (trichloroacetyl)phosphoramid dichloride $Cl_3C-C(O)-N(H)-P(O)Cl_2$ were obtained. According to potentiometric titration and infrared spectroscopy data the formation of new surface groups containing acidic protons in all samples were revealed. Porous structure of carbons was characterized by nitrogen adsorption method. Modified carbons have been investigated in respect of copper(II) and lanthanide(III) ions.

Key words: activated carbon, copper, lanthanum, adsorption, carbacylamidophosphate, immobilization.

УДК 543.4:54.412.2.544.723–546.9

Р. Горда, провідний інженер,
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ
А. Трохимчук, д-р хімії, наук,
КНУ імені Тараса Шевченка, Київ
О. Легенчук, мол. наук співроб.
Інститут біологічної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, Київ

КОЛЬОРОМЕТРИЧНЕ ВИЗНАЧЕННЯ Pd(II), Rh(III) ТА Ru(IV) НА ПОВЕРХНІ СИЛКАГЕЛЮ, МОДИФІКОВАНОГО ТІОСЕЧОВИННИМИ ГРУПАМИ

Досліджено оптимальні умови кольориметричного визначення благородних металів на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тiosечовинними групами за допомогою офісного сканера та комп'ютерних програм обробки зображень. Встановлено, що даний метод може бути застосований як кількісний, для їх лабораторного експрес-аналізу.

Ключові слова: кольориметрія, силкагелі, благородні метали.

Вступ. Селективне виділення мікроконцентрацій благородних металів з технологічних розчинів та їх подальше визначення, залишається актуальною задачею на даний час. Одним із ефективних методів її вирішення є сорбційне концентрування з використанням силкагелів хімічно модифікованих сірковмісними групами [1-2]. Використання цих сорбентів у рутинному аналізі в значній мірі обумовлено простотою і доступністю їх одержання та впровадженням дешевих способів визначення металів у фазі сорбенту. Останнім часом все більшу увагу привертає кольориметрія [3], яка, з розвитком офісної техніки, стала простим і доступним методом аналізу.

В даній роботі представлено результати кольориметричного визначення Pd(II), Rh(III), Ru(IV) на поверхні силкагелю хімічно модифікованого тiosечовинними групами (ТСС) за розробленим нами способом синтезу [4] з використанням офісного сканера в якості аналітичного приладу.

Експериментальна частина. Вихідні розчини паладію (II) ($13,2 \text{ мг/см}^3$ в 2М HCl), родію (III) ($0,674 \text{ мг/см}^3$ в 2М HCl), рутенію (IV) ($0,658 \text{ мг/см}^3$ в 4М HCl) готували

розчиненням точних наважок комерційних препаратів $PdCl_2$, $RhCl_3 \cdot 4H_2O$, $K_4[Ru_2OCl_{10}]$ (Fluka) кваліфікації „х.ч.“ у хлоридній кислоті певної концентрації. Розчини з меншими концентраціями готували розведенням стандартних розчинів дистильованою водою [5].

В роботі був використаний сорбент на основі силкагелю (Silica gel 60 фірми Merck фракція 0,1–0,2 мм, питома поверхня $260 \text{ м}^2/\text{г}$, середній діаметр пор 12 нм) з ковалентно закріпленими тiosечовинними групами (ТС) який синтезували за наступною методикою [4]: до 100 г 3-амінопропіл силкагелю з концентрацією прищеплених аміногруп $0,5 \text{ ммоль/г}$ додавали 500 см^3 октилового спирту, в якому попередньо розчинили 0,1 моль тiosечовинної амонію і нагрівали при перемішуванні до 160°C протягом 1 год. Одержаний пропілтiosечовинний сорбент відмивали в апараті Сокслета спочатку етиловим спиртом, а потім водою, та висушували у вакуумі. Кількість прищеплених поверхневих груп, визначена за допомогою гравіметричного аналізу на сірку [6], складала $0,4 \pm 0,05 \text{ ммоль/г}$.

Приготування шкали кольориметрії: в мірні колби вводили стандартний розчин визначуваного компонен-

та та розбавляли 0,1М хлоридною кислотою до об'єму 25 см³. Вносили точну наважку сорбенту та контактували протягом 1 години. Відділяли розчин декантацією, а забарвлений сорбент висушували.

Сканування забарвлених зразків з адсорбованими металами здійснювали за допомогою офісного сканера HP Officejet 5610 All-in-One на білому фоні в режимі 300 dpi. Визначення кольориметричних характеристик одержаних зображень і визначення яскравості R-, G-, B- каналів виконували в графічному редакторі "Adobe Photoshop CS3". Для цього в графічному редакторі виділяли овалну ділянку на відсканованому зображенні зразка та використовуючи команду у строчці меню „фільтр” усереднювали значення яскравості і читували його середнє значення для кожного із трьох каналів. Дану процедуру повторювали для кожного зразка шкали кольоровості. Математичну обробку результатів здійснювали в редакторі OriginPro 7.5. В процесі обробки будували залежності яскравості для кожного з трьох каналів від концентрації благородних металів у розчині та знаходили апроксимуючу функцію для кожної залежності.

Результати та їх обговорення. З використанням офісного сканера та комп'ютерних програм цифрової обробки зображень вивчені характеристики кольоровості забарвлених сполук вказаних благородних металів на поверхні ТСС.

Умови кількісної сорбції паладію(II) на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами було досліджено раніше [5]. Адсорбати паладію (II) забарвлені у жовтий колір різної інтенсивності.

Кількісне вилучення родію(III) відбувається з розчинів 2М хлоридної кислоти при нагріванні до 95°C протягом 4 годин, що зумовлено високою кінетичною інертністю хлороаква комплексів родію (III). Колір адсорбатів Rh (III) змінюється від світло-жовтого до жовто-оранжевого в залежності від концентрації металу. Інтенсивність забарвлення залишається стійкою протягом 4-х місяців, величина яскравості R-, G-, B- каналів не змінюється при повторному скануванні після зберігання зразків, що дозволяє використовувати побудований калібрувальний графік протягом деякого часу не відтворюючи його щоразу.

Дослідження залежності ступеню вилучення Ru (IV) від часу контакту фаз здійснювали з 2М розчинів хлоридної кислоти. Кількісна сорбція рутенію (IV) на ТСС відбувається лише при нагріванні до температури 95°C. Час встановлення сорбційної рівноваги при цьому є досить значним і становить 3 години. Забарвлення сорбенту змінюється від світло-сірого до темно-сірого та є стійким декілька місяців.

Подібні дослідження були проведені з вивчення сорбції золота (III) та платини (IV) на поверхні ТСС. Кіль-

кісно Au (III) та Pt (IV) вилучаються при рН 1. Швидкість встановлення сорбційної рівноваги для золота (III) становить 20 хв, тоді як платини (IV) – не перевищує 5 хв. Така висока швидкість встановлення сорбційної рівноваги для Pt (IV) зумовлена проходженням окисно-відновних процесів між ковалентно закріпленим на поверхні лігандом та металом уже у складі комплексної сполуки [4]. Проте Au (III) та Pt (IV) не утворюють забарвлених комплексних сполук з прищепленими тіосечовинними групами, що робить неможливим їх кольориметричне визначення. При обробці вказаних адсорбатів барвниками (тіокетон Міхлера, сульфодитизон) на поверхні утворюються забарвлені різнолігандні поверхневі комплекси золота (III) та платини (IV), але експоненціальності залежності інтенсивності каналу від концентрації металу у діапазонах визначуваних концентрацій не спостерігається.

Отримані за допомогою сканера файли зображень елементів шкали кольоровості були проаналізовані по яскравості в координатах R, G, B за допомогою "Adobe Photoshop CS3". Як і слід було очікувати, для кожної шкали кольоровості можна виділити найбільш та найменш яскраві канали, які змінюються зі зміною забарвлення шкали. Для забарвлених у жовтий колір адсорбатів паладію (II) та родію (III), які поглинають у синій області спектру, найменш інтенсивним каналом виявився синій (B), а найбільш інтенсивним – червоний (R). У випадку рутенію (IV), адсорбати якого забарвлені у сірий колір, спостерігається найменша інтенсивність червоного каналу та найбільша – синього. Зміна концентрації визначуваного компонента буде викликати зміну аналітичного сигналу каналу який є найменш яскравим, саме такі канали використовували для побудови калібрувального графіку. У таблиці 1 наведені канали кольоровості, які були вибрані для визначення благородних металів, адсорбованих на поверхні силікагелю хімічно модифікованого тіосечовинними групами.

Як видно з рисунку спостерігається експоненціальна залежність інтенсивності каналу від концентрації металу у діапазонах визначуваних концентрацій зазначених у таблиці 2. Як відомо, чутливість методу характеризується його нижньою межею визначення. Для кольориметрії розрахунок межі визначення здійснювався за формулою $C_{\min} = 3s_{\text{контр}} / \text{tg } \alpha$, де $\text{tg } \alpha = 1/t$, $s_{\text{контр}}$ – стандартне відхилення величини $\ln(A/Y - Y_0)$ для контрольного дослідження, A і t – відповідні параметри експоненціального регресійного рівняння. Таким чином, чим менше параметр t у даному рівнянні тим нижчою буде межа визначення даного аналітичного методу. Діапазон визначуваних концентрацій (ДВК) та межа визначення (C_{\min}) елементів представлені в табл. 2.

Таблиця 1

Канали яскравості, вибрані для визначення благородних металів адсорбованих на поверхні ТСС та параметри градуовальної залежності в координатах „канал яскравості – концентрація визначуваного компонента” (мкг/см³)

Визначуваний компонент	Канал яскравості	Параметри градуовальної залежності типу $Y=Y_0 + A \exp(-c/t)$			R ²
		Y ₀	A	t	
Pd (II)	B	84	144,2	5,26	0,995
Rh (III)	B	98,62	117,78	6,73	0,992
Ru (IV)	R	83,98	175,92	5,7	0,997

Таблиця 2

Діапазон визначуваних концентрацій (ДВК) та межа визначення (C_{\min}) елементів за допомогою сканера та результати визначення Pd (II), Rh (III), Ru (IV) в модельних розчинах (мкг/см³) (n = 3, P = 0,95)

Визначуваний компонент	ДВК, мкг/см ³	C _{мін} , мкг/см ³	Введено, мкг/см ³	Знайдено, мкг/см ³	S _r
Pd (II)	0,5-40	0,75	7,5	7,52	0,01
Rh (III)	1-15	0,36	6,5	6,9	0,08
Ru (IV)	1-15	1,31	6	5,7	0,1

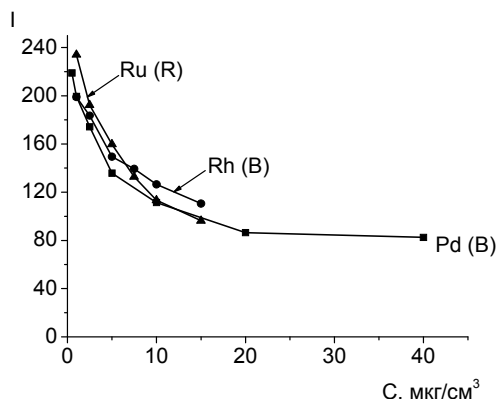


Рис. Залежність інтенсивності вибраного каналу кольоровості від концентрації металу

Як видно зі значень C_{\min} даний метод має гарну чутливість. Для порівняння ефективності методу проводилися аналогічні виміри спектроскопією дифузного відбиття (СДВ), але у зазначеному діапазоні концентрацій не спостерігалось лінійної залежності. Максимуми у СДВ стали з'являтися лише при збільшенні концентрації до 20 мкг/0,1 г та вище, тоді як кольориметрія дозволяє визначати концентрації близько 1 мкг/0,1 г. Правильність та відтворюваність визначення благородних металів, на поверхні силікагелю хімічно модифіковано-

Р. Горда, ведущий инж.,
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев
А. Трофимчук, д-р хим. наук,
КНУ имени Тараса Шевченко, Киев
О. Легенчук, мл. науч. сотр.
Институт биокolloидной химии им. Ф.Д. Овчаренко НАН Украины, Киев

ЦВЕТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ Pd(II), Rh(III), Ru(IV) НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ МОДИФИЦИРОВАННОГО ТИОМОЧЕВИННЫМИ ГРУППАМИ

Исследовано оптимальные условия цветометрического определения благородных металлов на поверхности силикагеля химически модифицированного тиомочевинными группами с помощью офисного сканера и компьютерных программ обработки изображений и установлено, что данный метод может быть использован как количественный, для лабораторного экспресс-анализа.

Ключевые слова: цветометрия, силикагели, благородные металлы.

R. Gorda, lead engineer,
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv
A. Trokhymchuk, Professor,
Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv
O. Legenchuk, Junior Research Scientist
F.D. Ovcharenko Institute of Biocolloidal Chemistry, NAS of Ukraine, Kyiv

COLORIMETRIC DETERMINATION OF Pd(II), Rh(III), Ru(IV) ON THE SURFACE OF SILICA GEL CHEMICALLY MODIFIED WITH THIOUREA GROUPS

We investigated the conditions of palladium (II), rhodium (III) and ruthenium (IV) quantitative removal on the surface of silica gel chemically modified by thiourea groups (TUS). Time to establish sorption equilibrium for palladium (II) is 30 minutes at room temperature. Rhodium (III) and ruthenium (IV) are quantitatively removed only when heated to 95°C during 3–4 hours. The sorption process of precious metals was carried out in an acidic medium. The colored compounds color characteristics of listed precious metals were studied on the TUS surface using an office scanner and software digital image processing. Adsorbates of palladium (II) and rhodium (III) are stained in yellow color, and adsorbates of ruthenium (IV) have gray color. The dependence of color characteristics intensity from the metal concentration has an exponential character. The lower limit of detection is about 1 mkg / 0,1 g of sorbent. Such method has a good sensitivity and reproducibility. The performed research show perspective of colorimetry using, as an express, cheap and available method of further palladium (II), rhodium (III) and ruthenium (IV) definition in a phase of TUS sorbent, that can be used in their laboratory express analysis. For comparison the similar studies were carried out with determination of precious metals adsorbed on the surface of silica gel with the help of diffuse reflectance spectroscopy (DRS). There is no linear relationship at low concentrations in DRS. The lower limit of detection is about 20 mkg / 0,1 g.

Keywords: colorimetry, silica gels, noble metals.

го тіосечовинними групами підтверджена методом „введено-знайдено“ (табл. 2). Отримані результати свідчать про те, що офісний сканер у поєднанні з графічними редакторами можна застосовувати, як чутливий метод лабораторного експрес-аналізу та використовувати для архівування кольорових зображень з метою їх подальшого використання у будь-який зручний час. Одержані результати підтверджують думку [3], що кольориметрія є кількісним методом аналітичного аналізу, на відміну від візуального тест методу, та не поступається йому по швидкості і підготовці зразків.

Список використаних джерел

1. Лосев В.Н. Концентрирование и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К. // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 7. – С. 692–693.
2. Лосев В.Н. Сорбция рутения(III) и рутения(IV) силикагелями, химически модифицированными меркапто- и дисульфидными группами / Лосев В.Н., Кудрина Ю.В., Трофимчук А.К., Комозин П.Н. // Журн. неорг. химии. – 2005. – Т. 50, № 4. – С. 640–644.
3. Иванов В.М., Кузнецова О.В. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / В.М. Иванов, О.В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, № 5. – С. 411–428.
4. Трохимчук А.К., Циганович О.А., Горда Р.В., Легенчук О.В., Бєда О.А. Укр. хім. журн. 2012, т. 78, № 10, с. 107 – 111
5. Аналитическая химия платиновых металлов / Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьева И.В. и др. – М.: Наука, 1972. – 309 с.
6. Бабко А.К. Количественный анализ, изд. 3-е / Бабко А.К., Пятничий И.В. – М.: Высшая школа, 1968.

Надійшла до редколегії 20.01.14