

ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИЙ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ СОРБЕНТОВ: СОРБЦИЯ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. Т. И. Тихомирова¹, *, П. Н. Нестеренко¹

¹Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

*e-mail: tikhomirova-tatyana@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.04.2022 г.

После доработки 26.04.2022 г.

Принята к публикации 28.04.2022 г.

В обзоре систематизированы результаты работ по комплексообразованию ряда ионов металлов на поверхности кремнеземов, химически модифицированных различными функционально-аналитическими группами. Приведены примеры влияния матрицы сорбентов (кремнезема) на термодинамические и кинетические параметры поверхностных реакций комплексообразования с металлами. Рассмотрены особенности применения мелкодисперсных кремнеземов с комплексообразующими функциональными группами в высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии ионов металлов.

Ключевые слова: кремнезем, сорбент, комплексообразование, сорбция, хроматография

DOI: 10.31857/S0132344X22100085

Сорбционное концентрирование остается одним из востребованных и эффективных методов пробоподготовки в химическом анализе. Высокие коэффициенты концентрирования веществ, возможность автоматизации, широкий ассортимент выпускаемых сорбентов выдвигают этот метод концентрирования на первый план. Среди множества сорбентов привлекают внимание сорбенты на основе кремнезема (кварц, силикагель, стекло и др.). Возможность варьирования структурных характеристик (величины удельной поверхности, диаметра и объема пор, размера и формы частиц) в широких пределах, хорошая химическая стабильность и механическая прочность, а также невысокая стоимость обеспечили широкое распространение кремнеземов в различных адсорбционных и хроматографических процессах. Отличительной особенностью кремнезема является возможность химического модифицирования поверхности различными органическими соединениями с целью получения новых сорбционных материалов с требуемой селективностью по отношению к определенным группам сорбатов или отдельным сорбатам. Следует отметить, что приоритет в области химического модифицирования поверхности кремнезема принадлежит оте-

чественным ученым А.В. Киселеву и К.Д. Щербаковой, опубликовавшим статью (представлена к опубликованию 15 ноября 1949 г.), в которой для изменения адсорбционной активности силикагеля использовано метилирование (этерификации) силанольных групп [1].

Химическое модифицирование широко используется для получения различных селективных адсорбентов для сорбционного концентрирования и хроматографии. Одним из наиболее эффективных оказалось использование кремнеземных сорбентов с ковалентно закрепленными комплексообразующими функциональными группами для селективного извлечения и хроматографического разделения металлов. Развитие этой тематики в нашей стране, впрочем как и многих других научных направлений в области аналитической химии, было инициировано в 1978 г. Ю.А. Золотовым, который увидел огромный потенциал данного класса сорбентов для концентрирования микроколичеств металлов [2]. Отправной точкой для развития данного направления следует считать пионерские работы [3, 4], опубликованные в 1975 г. профессором Д.Е. Лейденом из Университета Денвера (США), близким знакомым Ю.А. Золотова. Первая отечественная работа по изучению

сорбционных свойств комплексообразующих химически модифицированных кремнезёмов (ХМК) была опубликована В.М. Ивановым с сотрудниками в 1979 г. [5].

Последующие исследования в области синтеза, строения и свойств привитых поверхностных соединений продемонстрировали перспективность применения кремнезёмов, химически модифицированных органическими соединениями, как сорбентов для извлечения различных микрокомпонентов из растворов. На кафедре аналитической химии МГУ им. М.В. Ломоносова работы по изучению применения комплексообразующих сорбентов на основе кремнезёма для сорбционного концентрирования металлов проводились в научных группах В.М. Иванова, В.И. Фадеевой и Л.Н. Симоновой и др. Ранние работы по синтезу и применению различных ХМК, включая комплексообразующие, рассмотрены в обзорах сотрудников МГУ [6, 7]. Настоящая работа представляет собой первый ретроспективный обзор научных работ сотрудников МГУ им. М.В. Ломоносова в области изучения свойств комплексообразующих химических модифицированных кремнезёмов.

Кремнезёмы, химически модифицированные органическими соединениями, сочетая в себе свойства матрицы и закреплённого реагента-модификатора, представляют собой новые материалы со свойствами, отличными от свойств исходных веществ. Поверхность сорбента может в значительной мере изменять свойства закреплённых реагентов, а также влиять на процессы, протекающие в поверхностном слое сорбента. Среди основных эффектов, влияющих на комплексообразование на поверхности кремнезёмов, следует выделить следующие:

- ограниченная подвижность закреплённых на поверхности лигандов (L) затрудняет образование комплексов с металлами (M) состава ML_2 и ML_3 ;
- наличие на поверхности остаточных (после модифицирования) силанольных групп оказывает влияние на кислотно-основные свойства закреплённых лигандов и, соответственно, условные константы устойчивости комплексов;
- остаточные силанольные группы способны координировать и изменять конфигурацию закреплённых лигандов, а также координировать некоторые ионы металлов;
- свойства лигандов зависят от способа иммобилизации их на поверхности кремнезёма, при этом спейсер может влиять на сорбционные свойства сорбента и участвовать в координации металлов;
- за счёт стерических затруднений пористая структура сорбентов влияет на поверхностную концентрацию привитых лигандов и способность металлов взаимодействовать с несколькими лигандами в микропорах и мезопорах;

– поверхность сорбента и матрицы энергетически неоднородна, что сказывается на доверительном интервале рассчитываемых и измеряемых значений констант устойчивости и диссоциации лигандов.

При получении новых комплексообразующих сорбентов для извлечения ионов металлов, как правило, исходят из данных по комплексообразованию в гомогенных системах, полагая, что лиганд, способный образовывать комплекс с ионом металла в водном растворе, сохранит эту способность при закреплении на поверхности носителя. В ряде случаев эта аналогия работает даже на количественном уровне, что позволяет предсказывать сорбционные характеристики сорбентов из данных по комплексообразованию в водных растворах. Однако, необходимо отметить, что выявленные аналогии относятся преимущественно к сорбции относительно простых ионов металлов, таких, как медь(II), цинк(II) и т.п. [8].

При переходе к металлам, характеризующимся многообразием ионных форм в растворе, картина может резко усложняться. В данной работе приведены примеры об особенностях реакций комплексообразования на поверхности кремнезёмных сорбентов и об изменении комплексообразующей способности лигандов при их закреплении на поверхности носителя. Структура и свойства сорбентов, включая удельную поверхность ($S_{уд}$), диаметр пор ($D_{пор}$), размер частиц (d_p) и концентрацию привитых функциональных групп ($C_{фг}$), приведены в табл. 1.

Изучены кремнезёмы, химически модифицированные различными реагентами, содержащими следующие функционально-аналитические группы:

- О,О-лиганды, включая сорбенты с привитыми ацетилацетонатными группами (ХМК-АА) и карбоксильные катионообменники на основе кремнезёма;
- N,N-лиганды, включая аминопропильные (ХМК-А), этилендиаминовые (ХМК-ЭДА), диэтилентриаминовые (ХМК-ДЭТА), тетраэтиленпентаминовые (ХМК-ТЭПА), пиридил (ХМК-Пир);
- N,О-лиганды, включая группы гидроксамовой кислоты (ХМК-ГК), амидоксима (ХМК-АО), иминодиуксусной кислотой (ХМК-ИДК);
- N,S-лиганды, включая ковалентно закреплённый 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазол или Висмутол I (ХМК-Вис);
- P,О-лиганды, включая пропилфосфоновую (ХМК-ПФК) и фенилфосфоновую кислоты (ХМК-ФФК);
- а также и более сложные, например, N,О,S-лиганд N-бензоил-N-пропилтиомочевину [9] и N,О,P-лиганд – аминотетрафосфоновую кислоту (ХМК-АМФ) [10].

Таблица 1. Структура и свойства комплексообразующих ХМК

R в структуре сорбента =(SiO ₂)–O–Si–R	Условное обозначение	S _{уд} , м ² /г	D _{пор} , нм	d _p , мкм	C _{фг} , ммоль/г
–(CH ₂) ₃ NH ₂	ХМК-А	120	40	100–200	0.70
–(CH ₂) ₃ NHCH ₂ CH ₂ NH ₂	ХМК-ЭДА	120	40	100–200	0.40
–(CH ₂) ₃ (NHCH ₂ CH ₂) ₂ NH ₂	ХМК-ДЭТА	120	40	100–200	0.2
–(CH ₂) ₃ (NHCH ₂ CH ₂) ₄ NH ₂	ХМК-ТЭПА	120	40	100–200	0.3
		300 ^a	10	10.0	0.28
–(CH ₂) ₂ CO(NHOH)	ХМК-ГК	120	35	100–200	0.2
–(CH ₂) ₃ CNH(NHOH)	ХМК-АО	80	50	100–200	0.35
		570 ^a	60	6.0	0.56
–(CH ₂) ₃ N(CH ₂ COOH)	ХМК-ИДК	80	50	60–200	0.15
–(CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ N(CH ₂ COOH)	ХМК-ГИДК	330 ^a	11	5.0	0.21
–(CH ₂) ₃ P(O)(OH) ₂	ХМК-ПФК	80	50	160–250	0.13
–(CH ₂) ₂ C ₆ H ₄ P(O)(OH) ₂	ХМК-ФФК	80	50	160–250	0.16
–(CH ₂) ₃ OCH ₂ CH(OH)CH ₂ NHCH ₂ P(O)(OH) ₂	ХМК-АМФ	360 ^a	10	3.0	0.45 ^b
–(CH ₂) ₄ C ₆ H ₅ N	ХМК-Пир	120	35	100–200	
–(CH ₂) ₃ C ₂ NN ₂ S ₃ (Висмутол I)	ХМК-Вис	80	50	100–200	0.05
–(CH ₂) ₃ CH(COOCH ₃) ₂	ХМК-АА	120	35	100–200	

^a Сорбенты для использования в ВЭХХИ.

^b Суммарная концентрация первичных аминогрупп и групп АМФ.

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМАХ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ РЕАГЕНТАМИ С ГРУППАМИ АМИДОКСИМА И ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТЫ

Основной фактор, влияющий на сорбцию ионов металлов на комплексообразующих сорбентах, – кислотность водной фазы, определяющий как ионное состояние металла, так и форму существования функционально-аналитической группы сорбента. Сравнивая результаты по сорбции ванадия(V), молибдена(VI) и вольфрама(VI) на сорбентах ХМК-АО и ХМК-ГК с литературными данными по их ионному состоянию в растворах в интервале рН максимальной сорбции, авторы приходят к выводу, что эти металлы сорбируются в форме оксокаатионов [11–13].

Характерной чертой рассматриваемых сорбентов является протонирование функционально-аналитических групп. Это объясняет уменьшение сорбции в кислых средах и тот факт, что на сорбенте с группами ГК, проявляющемся слабо выраженные основные свойства, извлечение ионов металлов происходит в более кислых средах по сравнению с сорбентом, содержащим группы АО. Сорбция ионов металлов происходит за счет комплексообразования с привитыми лигандами, что подтверждается окрашиванием сорбентов в фиолетовый и желтый цвет при сорбции ванадия и молибдена

соответственно, комплексы вольфрама бесцветны. Спектральные характеристики образующихся на поверхности комплексов не изменяются при варьировании кислотности раствора в интервале 2 М НСl – рН 5, что говорит о постоянстве их состава в этих условиях.

В ИК-спектрах образцов сорбента ХМК-ГК, обработанных растворами, содержащими ионы металлов, наблюдается уменьшение интенсивности полосы 1630 см⁻¹, соответствующей валентным колебаниям группы С=О гидроксамовой кислоты, и появление новой полосы при 1520 см⁻¹. Это может свидетельствовать о координации ионов металлов с донорными атомами кислорода и образовании хелатного цикла [12]. В случае сорбента ХМК-АО обработка растворами ионов металлов практически не приводит к сдвигу полосы валентных колебаний групп С=N амидоксима, что может быть связано с малой прочностью координационной связи между ионом металла и указанной группой. На основании анализа зависимости сорбции от кислотности среды показано, что рассматриваемые металлы образуют на поверхности сорбентов комплексы с соотношением компонентов 1 : 1.

Проведено сравнительное изучение комплексообразования изученных ионов металлов с лигандами аналогичного строения в водных растворах. Установлено, что ванадий(V) и молибден(VI)

с ацетгидроксамовой кислотой образуют неокрашенное комплексное соединение ($\lambda_{\text{макс}} = 225 \text{ нм}$), а с ацетамидоксимом комплексы вообще не образуются в широком диапазоне кислотности (2 М HCl – pH 13) и соотношений реагирующих компонентов (от 1 : 1 до 1 : 1000), в то время как на поверхности сорбентов ХМК-ГК и ХМК-АО ионы этих металлов образуют окрашенные комплексные соединения [14].

Одно из возможных объяснений – участие в образовании хелатного цикла остаточных силанольных групп сорбента. Однако спектральные характеристики комплексов на сорбенте, в котором силанольные группы блокированы триметилхлорсиланом, не изменились, что исключает участие силанольных групп в комплексообразовании. Возможен другой механизм влияния носителя на спектральные характеристики и устойчивость образующихся на поверхности комплексов. Известно, что образуемые ванадием(V) окрашенные комплексы с ароматическими гидроксамовыми кислотами и амидоксимами являются комплексами с переносом заряда от лиганда к металлу. В случае рассматриваемых сорбентов роль такого донора электронов может выполнять кремнеземная матрица, для которой наблюдается эффект ($p-d$) π -сопряжения в цепи связей Si–O матрицы сорбента.

Косвенным подтверждением этого предположения могут служить данные по комплексообразованию меди(II) с привитыми группами сорбента ХМК-АО и ацетамидоксимом в водном растворе. Показано, что для ионов меди(II), для которых не характерно образование комплексов с переносом заряда, наблюдается полная аналогия комплексообразования в гомогенной и гетерогенной системах. В зависимости от pH раствора и соотношений компонентов металл : лиганд и в водном растворе, и на поверхности сорбента ХМК-АО образуется комплекс состава 1 : 1 ($\lambda_{\text{макс}} = 700 \text{ нм}$) и 1 : 2 ($\lambda_{\text{макс}} = 650 \text{ нм}$) [15].

Сорбент ХМК-ГК был также успешно применен для сорбции циркония, тория и скандия, образующих устойчивые комплексные соединения с гидроксамовыми кислотами в водных растворах [16]. Установлено, что цирконий сорбируется в сильноокислой области, достигая максимального значения в 1 М HCl, скандий и торий при pH > 2, что согласуется с поведением этих металлов в водных растворах.

СОРБЦИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ НА КРЕМНЕЗЕМЕ, ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННОМ РЕАГЕНТОМ С ГРУППАМИ ИМИНОДИУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Одним из первых был изучен сорбент ХМК-ИДА, поскольку мономерный аналог – иминодиуксусная кислота (ИДК) образует устойчивые комплексные соединения с широким кругом металлов, а сорбент на ее основе может быть применен как для группового концентрирования, так и селективного извлечения некоторых металлов [17–19].

Следует отметить, что сорбционное поведение переходных металлов коррелирует с устойчивостью их комплексов с ИДК в водном растворе – чем больше константа устойчивости комплекса, например железа и меди, тем в более кислых средах наблюдается область максимальной сорбции. В настоящее время сорбент ХМК-ИДК выпускается отечественной компанией “БиоХимМак СТ” под коммерческим названием Диапак ИДК, в том числе в виде концентрирующих патронов.

Сорбция металлов на ХМК-ИДК характеризует высокая скорость массообмена, что позволяет проводить извлечение в динамическом режиме при большой скорости пропускания растворов до 10 мл/мин, а также использовать сорбент в проточных методах анализа. Так, разработан сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения переходных металлов в молочных продуктах [20].

ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАНОЛИГАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ НА ПОВЕРХНОСТИ ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫХ КРЕМНЕЗЕМОВ

Жесткий каркас кремнезема и невысокая концентрация привитых функционально-аналитических групп способствуют преимущественному образованию комплексов состава ML с соотношением компонентов 1 : 1.

Это обуславливает возможность дальнейшего целенаправленного преобразования их в смешанолигандные комплексы, обладающие интенсивной окраской или люминесценцией. Участие в комплексообразовании таких органических реагентов, которые способны образовывать окрашенные комплексы на поверхности использовано для прямого определения ионов металлов на поверхности сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения.

Установлено, что после обработки образцов сорбента ХМК-АО, содержащих ионы молибдена(VI) или вольфрама(VI), раствором пирокатахинового фиолетового (ПКФ) на поверхности сорбента образуются окрашенные в интенсивно синий цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 650\text{--}660 \text{ нм}$) соединения, в то

время как сам реагент, сорбированный на ХМК-АО, имеет желтую окраску ($\lambda_{\text{макс}} = 420$ нм), а двойной комплекс молибдена с ПКФ в водных растворах окрашен в фиолетовый цвет ($\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм). Найдены оптимальные условия образования смешанолигандного соединения: pH 3–5 и двукратный избыток ПКФ по сравнению с содержанием металлов на сорбенте [21].

Авторы высказали предположение об аналогии комплексообразования на поверхности сорбента и в системах Mo(VI)–W(VI)–ПКФ–катионное поверхностно-активное вещество (ПАВ), когда участки поверхности кремнеземного сорбента, содержащие протонированные амидоксимные группы, ведут себя подобно мицеллам катионных ПАВ. В отличие от амидоксимного сорбента, на поверхности кремнезема с привитыми группами гидроксамовой кислоты, которые в области pH не протонируются, образуется соединение со спектральными характеристиками, идентичными спектральным характеристикам двойного комплекса Mo–ПКФ в водных растворах ($\lambda_{\text{макс}} = 560$ нм). Данный вывод подтверждается тем, что соединения с аналогичными спектральными характеристиками образуются также на поверхности других ХМК, в состав функциональных групп которых входит способный к протонизации атом азота [22].

При образовании смешанолигандных комплексов Mo(VI) и W(VI) на поверхности сорбента с участием ПКФ в координационную сферу металла, вероятно, входит только один лиганд. Поскольку координационное число (КЧ) изученных ионов металлов не столь велико (6–8), а комплексы образуют оксокатионы, вхождение второго лиганда в координационную сферу металла затруднительно.

Для металлов с большим значением КЧ, таких как РЗЭ, установлено образование комплекса европия с функциональными группами кремнезема, химически модифицированного группами иминодиуксусной кислоты, и β -дикетонами. Установлено, что во внутреннюю координационную сферу европия, образующего комплекс с группами сорбента на поверхности кремнезема, входит второй лиганд – β -дикетон. При этом возникает сенсibilизированная люминесценция европия, когда возбуждение происходит в органической части комплекса – β -дикетоне, а излучающим центром является ион европия [23]. Аналогичный эффект наблюдается также при использовании в качестве второго лиганда антибиотиков, например, тетрациклина [24].

СОРБЦИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ И ЗОЛОТА ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫМИ КРЕМНЕЗЕМАМИ

Для сорбционного извлечения платиновых металлов использованы сорбенты, функциональные группы которых содержат аминные группы. Изучена сорбция Ru(IV), Os(VIII), Rh(III), Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) на кремнеземе, химически модифицированном группами пропиламина ХМК-А [25]. Установлено, что в сильноокислых средах ряд сорбционного сродства выглядит следующим образом: Rh(III) \approx Ir(IV) \gg Ru(IV) \approx Pt(IV) \approx Pd(II) > Os(VIII), при pH > 1 Ir(IV) \approx Pt(IV) \approx Pd(II) \gg Ru(IV) > Rh(III) > Os(VIII). Сорбция платиновых металлов может протекать по двум механизмам – ионообменному и механизму внедрения, когда атом азота входит во внутреннюю координационную сферу металла, что особенно характерно для первичных аминов. В сильноокислых средах, где ионы платиновых металлов находятся преимущественно в виде анионных хлоридных комплексов, а сорбент ХМК-А находится в полностью протонированной форме, сорбция осуществляется по анионообменному механизму. В слабокислой или нейтральной областях, степень протонирования групп сорбента минимальна, тогда сорбент представляет собой комплексообразующий макролиганд. Наибольшую склонность к комплексообразованию с первичными аминами проявляют ионы платины, иридия и палладия, в то время как ионы родия, рутения и осмия образуют менее устойчивые комплексы, что согласуется с рядом сорбционного сродства сорбента ХМК-А к перечисленным ионам металлов. Отличительной особенностью сорбции на кремнеземном сорбенте является аномально высокая скорость установления сорбционного равновесия 2–5 мин при 20°C, тогда как для многих аналогичных органополимерных сорбентов процесс обычно занимает 0.5–2 ч при 90–100°C. Этот эффект в работе объясняется каталитическим действием матрицы сорбента – кремнезема.

Более детально этот эффект изучен для реакции образования комплексов рутения(II) и осмия(II) с 1,10-фенантролином (**1,10-Phen**), которые получают обычно восстановлением соответствующих оксо- и гидроксогалогенидных комплексов в присутствии 1,10-Phen. Образование комплексов в растворе происходит в достаточно жестких условиях: при 100°C в течение 2–3 ч. На примере рутения было установлено, что применение кремнезема, химически модифицированного реагентом, содержащим сульфогруппы, ускоряет образование фенантролиновых комплексов при сорбции рутения из растворов в присутствии 1,10-Phen по сравнению с образованием этих комплексов в растворе [26]. Та же закономерность была уста-

новлена и для осмия [27]. Детальное изучение этого процесса методами спектроскопии диффузного отражения, люминесценции и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показало, что при комнатной температуре образуются фенантролиновые комплексы различного состава: *bis*- и *tris*(1,10-Phen)металл(II,III) [28]. Количественный выход комплексов *tris*(1,10-Phen)металл(II) наблюдается при 100°C в течение 2 мин в случае рутения и 30 мин в случае осмия, что значительно быстрее по сравнению с комплексообразованием в растворе.

Интересные результаты были получены по сорбции золота(III) в форме тетрахлораурата кремнеземными сорбентами с привитыми комплексообразующими группами пропиламина (ХМК-А), этилендиамина (ХМК-ЭДА), диэтилентриамин (ХМК-ДЭТА), тетраэтиленпентамина (ХМК-ТЭПА) и анионообменными триметилпропиламмониевыми группами. При $pH < 1$ сорбция характеризуется образованием поверхностных комплексов различного состава с аминогруппами сорбентов в зависимости от дентатности лигандов. При повышении pH в интервале от 1.0 до 3.5 наблюдается заметное влияние последовательного гидролиза тетрахлораурата на сорбцию, что приводит к появлению чередующихся максимумов и минимумов на кривой сорбции [29]. Достоверность необычных кривых сорбции не вызывает сомнения, поскольку степень извлечения золота контролировали для тетрахлораурата, меченного радиоактивными изотопами ^{195}Au и ^{198}Au . Интересно, что для сорбента с триметилпропиламмониевыми группами в этой области pH наблюдается плато с высокой степенью извлечения золота. Дальнейшее повышение pH приводит к снижению сорбции вследствие образования нерастворимой формы $\text{Au}(\text{OH})_3$ [29]. Количественная десорбция золота с изученных ХМК возможна при использовании водных растворов 0.1 М тиомочевин, 2 М роданида калия или 3 М раствора пиридина [30].

Следует отметить, что начиная с 1980 г. сорбент ХМК-А промышленно выпускался под коммерческим названием ЛИК-21 (Реахим), а в настоящее время его аналог выпускается под коммерческим названием Диапак Амин компанией БиоХиммак СТ.

ХИМИЧЕСКИ МОДИФИЦИРОВАННЫЕ КРЕМНЕЗЕМЫ, СОДЕРЖАЩИЕ ГРУППЫ ФОСФОНОВЫХ КИСЛОТ

Скандий и элементы подгруппы титана образуют устойчивые комплексы с О,О-содержащими лигандами, например фосфоновыми кислотами. Для извлечения из водных растворов этих металлов были использованы сорбенты на основе кремнезема, химически модифицированные группами фос-

фоновых кислот – фенилфосфоновой (ХМК-ФФК) и пропилфосфоновой (ХМК-ПФК) кислот [31].

Отличительной особенностью этих сорбентов является их высокая селективность по отношению к изученным металлам в кислых средах, что особенно важно для таких легкогидролизующихся элементов.

Изучено влияние структуры радикала привитой ФАГ на характер сорбции скандия и элементов подгруппы титана. Установлено, что замена группы ФФК на ПФК существенно меняет селективность сорбентов. Показано, что сорбент ХМК-ФФК обладает высоким сродством ко всем изученным металлам и рекомендуется для группового извлечения, а более селективный сорбент ХМК-ПФК следует использовать для внутригруппового разделения.

Таким образом, изученные свойства привитых лигандов на поверхности кремнезема свидетельствуют об их способности сорбировать ионы металлов по механизму комплексообразования, что обуславливает высокую эффективность сорбционных систем и позволяет разрабатывать новые способы концентрирования ионов металлов. Дополнительную информацию об использовании комплексообразующих ХМК можно найти в обзорных статьях [32, 33] и монографиях [34, 35].

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНАЯ ХРОМАТОГРАФИЯ МЕТАЛЛОВ

Кремнеземы, химически модифицированные комплексообразующими группами, могут быть использованы в качестве неподвижных фаз для разделения ионов металлов методом высокоэффективной комплексообразовательной хроматографии (ВЭКХИ) [34, 36]. Подавляющее большинство комплексообразующих ХМК содержит на поверхности заряженные функциональные группы, такие как отрицательно заряженные группы гидроксиминодиуксусной кислоты (ХМК-ГИДК), фосфоновой кислоты (ХМК-ПФК, ХМК-ФФК), аминокислоты (ХМК-АМФ) или положительно заряженные аминогруппы (ХМК-А, ХМК-ЭДА, ХМК-ТЭПА), поэтому результирующее удерживание металлов определяется суммой электростатических и координационных взаимодействий. Следует отметить, что селективность простых катионообменных взаимодействий обычно ортогональна селективности комплексообразования, поэтому реализация механизма комплексообразования на поверхности ХМК является эффективным средством изменения и оптимизации селективности разделения. Обычно, для реализации исключительно комплексообразовательного механизма разделения требуется подавление электростатических взаимодействий, которое достига-

ется созданием в элюенте высокой концентрации электролита, например нитратов или перхлоратов щелочных металлов. Так, сродство катионов лантанидов к сульфокатионообменнику в растворах азотной кислоты монотонно увеличивается от La^{3+} к Lu^{3+} , но для комплексообразующего катионообменника на основе ХМК-ГИДК в растворах азотной кислоты с добавлением нитрата калия до концентрации 1 моль/л наблюдается полное обращение селективности, что позволило впервые осуществить полное разделение 14 лантанидов и иттрия в изократическом режиме [37], но для комплексообразующего катионообменника ХМК-ГИДК в растворах азотной кислоты.

Важным достоинством комплексообразовательной хроматографии является возможность априорной оценки селективности разделения на основе знания констант устойчивости для разделяемых комплексов металлов. Это позволяет получать сорбенты для избирательного отделения металлов или групп металлов. Например, ХМК-АО с амидоксимными группами проявил высокую селективность к UO_2^{2+} [38], ХМК-АМФ к Mn^{2+} [39], ХМК-ГИДК – к Al^{3+} и Fe^{3+} [40].

В целом, комплексообразование принято рассматривать как кинетически более медленный хроматографический процесс, чем классический катионный обмен. По этой причине считается, что эффективность разделения в комплексообразовательной хроматографии должна быть ниже, чем в ионной хроматографии. Однако комплексообразующие катионообменники, т.е. сорбенты с кислотными функциональными группами, взаимодействуют с катионами металлов в два этапа. На первом этапе, кислотные группы сорбента достаточно быстро координируют катионы разделяемых металлов согласно электростатическому притяжению, а затем происходит координационное связывание катионов металлов в поверхностный комплекс. В результате такого двухступенчатого взаимодействия достигаются высокоэффективные и селективные разделения металлов. Пример такого разделения [41] для ХМК-АМФ показан на рис. 1. Отличная кинетика взаимодействия ионов металлов с иминодиацетатными функциональными группами также показана на примере хроматографического использования монолитных пористых кремнеземных колонок с ковалентно закрепленной ИДК для эффективного разделения металлов при повышенных скоростях элюента [42].

Высокоселективные разделения металлов могут быть получены для ХМК с основными комплексообразующими группами. Так, показана возможность применения сорбента ХМК-АО для разделения ряда переходных металлов. В качестве элюента был использован раствор цитрата натрия, образующего с металлами комплексы различной

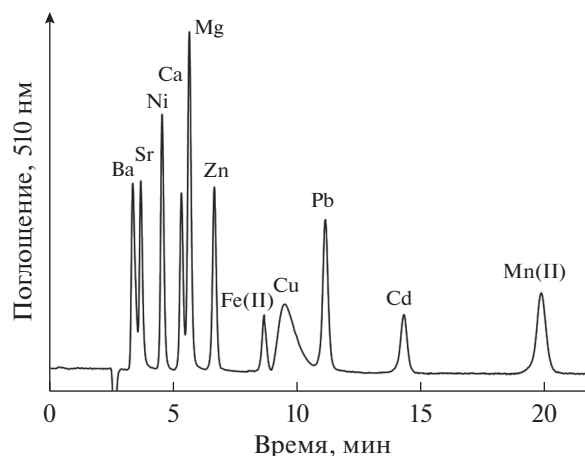


Рис. 1. Разделение модельной смеси щелочноземельных и переходных металлов на колонке 150×4.0 мм, заполненной сорбентом ХМК-АМФ. Элюент: 5 мМ азотная кислота с 0.8 М нитрата калия. Фотометрическое детектирование с послеклоночной реакцией с пиридилазорезорцином. Адаптировано из [41].

устойчивости. Таким образом, удалось разделить, например, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Fe}(\text{III})$ и $\text{Mo}(\text{VI})$, причем порядок выхода металлов совпадает с устойчивостью комплексов металлов с амидоксимами [38, 43]. Для сорбентов с основными группами эффективность разделения несколько ниже из-за электростатического отталкивания протонированных функциональных групп и одноименно заряженных катионов металлов.

Как уже было отмечено, многие комплексообразующие ХМК имеют группы, способные диссоциировать в водных растворах. Если на поверхности ХМК закреплен лиганд с несколькими группами, имеющими различные значения pK_a , то такой сорбент будет обладать свойствами полибуферного ионообменника в широком интервале pH. Так, ХМК-ТЭПА с иммобилизованным тетраэтиленпентамином имеет следующий набор значений pK : 9.9; 9.1; 7.9; 4.3 и 2.7 и обладает буферной способностью в широком интервале pH от 3 до 9 [44]. Такая полибуферная способность лигандов способна обеспечивать формирование линейных ниспадающих градиентов pH. В этом случае концентрирование и разделение металлов осуществляется за счет постепенного разрушения поверхностных комплексов металлов и их элюирования при пропуске кислого полиамфолитного элюента через колонку, исходно уравновешенную при достаточно высоком значении pH, соответствующем количественной адсорбции металлов [45, 46]. Благодаря градиенту pH поверхностные комплексы разрушаются согласно константам устойчивости, и разделяемые металлы элюируются с колонки в виде очень узких пиков (рис. 2), поэтому этот вариант комплексообразовательной хроматографии

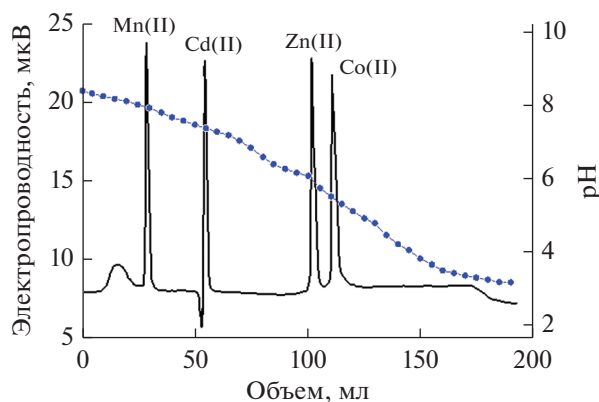


Рис. 2. Хроматофокусирование модельной смеси металлов. Колонка: 250 × 4.6 мм с ХМК-ТЭПА, исходно уравновешенная при pH 8 4 мМ раствором гистидина. Элюент: Polybuffer 74, разбавленный в 50 раз, объемная скорость 1 мл/мин. Адаптировано из [45].

получил название хроматофокусирование переходных металлов по аналогии с хроматофокусированием белков.

Практически важной особенностью комплексообразования является слабая зависимость констант устойчивости от ионной силы, что расширяет практические возможности метода для разделения и определения металлов в сложных по составу матрицах. Например, ХМК-ГИДК можно использовать для хроматографического определения следовых количеств металлов в рассолах [42], морской воде [47, 48], магния и стронция в карбонате кальция [49] и кальцитных матрицах морских микроорганизмов [50], моллюсках [51]. Обобщенная информация по сорбции различных металлов комплексообразующими ХМК представлена в табл. 2.

Таблица 2. Сорбция металлов комплексообразующими ХМК

Сорбент	Металлы	Сорбционная среда	Ссылки
ХМК-А	Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Cu, Zn, Co, Ni	Хлоридная, 2 М HCl – pH 6.0; нитритная; сульфатная pH 1.0–3.0	[52–54]
	Os(IV)	Хлоридная 1 М HCl – pH 2.7	[55]
	Ru(IV), Rh(III), Pd(II), Os(VIII), Ir(IV), Pt(IV), Au(III)	Хлоридная 5 М HCl – pH 9.0	[25, 29]
	Sc(III), Th(IV), Hf(IV), Zr(IV), Fe(III)	Хлоридные 0.7 М HCl – pH 9.0 и сульфатные в присутствии салицилгидроксамовой кислоты	[56–58]
ХМК-ЭДА	Ag(I), Pd(II), Cu(II)	Азотнокислая 0.1–4.0 М	[59]
	Pt(IV), Pd(II), Ir(IV), Cu, Fe(III), Zn, Co, Ni, Mn(II)	Хлоридная 2 М HCl – pH 8.5	[52]
ХМК-ДЭТА	Au(III)	Хлоридная 1 М HCl – pH 3.0	[25, 29]
ХМК-ТЭПА	Au(III)	Хлоридная 1 М HCl – pH 3.0	[25, 29, 30]
ХМК-ГК	Zr(IV), Hf(IV), W(VI), Mo(VI), Th(IV), Al, Co, Ni, Sc(III), Y, La, V(V), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 8.0	[12, 14, 16]
ХМК-АО	W(VI), Mo(VI), V(V), Fe(III), Cu V(V), Cu	Хлоридная 2 М HCl – pH 7.0 Азотнокислая pH 1.85–6.55	[11, 14, 21] [13, 15]
ХМК-ИДК	Ti(IV)	Серноокислая pH 1.0–7.0 в присутствии H ₂ O ₂	[60]
	Eu(III)	Хлоридная pH 3.0–8.0	[23]
	Fe(III), Cu, Pb, Al, Ni, Zn, Fe(II), Mn(II), Ti(IV), U(VI), Ce(III), Y(III), Sn(II)	Хлоридная pH 0.8–7.5	[61]
	Sn(IV)	Хлоридная pH 0.5–2.0	[62]
	V(IV), V(V), Mo(VI)	Хлоридная pH 1.0–6.0	[19]
	Hg(II), Cd(II)	Ацетатные 1 М HCl – pH 6.3	[63]
	Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV), Sc(III), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 5.0	[31]
ХМК-ПФК	Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Hf(IV), Sc(III), Fe(III)	Хлоридная 4 М HCl – pH 5.0	[31, 64]
ХМК-АА	Cu(II), Ni(II), Ni(II), Zn(II)	Азотнокислые pH 4.0–8.0	[65]
ХМК-Пир	Ru(II)	Хлоридные с pH 2.0–9.2 в присутствии 1,10-фенантролина	[26]
	Sc(III)	Хлоридная 0.7 М HCl – pH 9.0	[58]
	Hg(II), Fe(III), Pb, Cu, Ni, Co, Zn	Азотнокислая 10 М pH 10	[66]
	Hg(II), CH ₃ Hg ⁺ , C ₃ H ₇ Hg ⁺ , C ₆ H ₅ Hg ⁺	Азотнокислая pH 1–7	[67]

В заключение отметим, что синтез новых комплексообразующих сорбентов, изучение их свойств и возможностей применения для сорбционного концентрирования и хроматографического разделения различных металлов получило широкое развитие в нашей стране. Применение химически модифицированных кремнезёмов с комплексообразующими группами позволяет решать широкий круг практически важных задач в области химического анализа, химической технологии, гетерогенного катализа. За последние годы заметно расширилась география данной тематики. Помимо МГУ им. М.В. Ломоносова активные исследования в этой области проводятся в научных группах М.Г. Воронкова (Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского), В.Н. Лосева (Научно-исследовательский инженерный центр "Кристалл"), Л.К. Неудачиной (Уральский федеральный университет), З.А. Темердашева (Кубанский государственный университет) и других научных центрах страны.

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Джигит О.М., Киселев А.В., Микос-Авгуль Н.Н., Щербак К.Д. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 70. № 3. С. 441.
2. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. С. 60.
3. Leyden D.E., Luttrell G.H., Patterson T.A. // Anal. Lett. 1975. V. 8. № 1. P. 51.
4. Leyden D.E., Luttrell G.H. // Anal. Chem. 1975. V. 47. № 9. P. 1612.
5. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Иванов В.М., Фигуровская В.Н. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1979. Т. 24. № 3. С. 294.
6. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 9. С. 1684.
7. Лисичкин Г.В., Тертых В.А., Нестеренко П.Н. // Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева. 1991. Т. 36. № 6. С. 697.
8. Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // Журн. физ. химии. 1987. Т. 61. № 2. С. 496.
9. Симонова Л.Н., Брускина И.М., Трофимчук А.К., Трешин А.С. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 4. С. 661.
10. Nesterenko P.N., Zhukova O.S., Shpigun O.A., Jones P. // J. Chromatogr. A. 1998. V. 813. № 1. P. 47.
11. Юферова И.Б., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. // Журн. аналит. химии. 1988. Т. 43. № 9. С. 1643.
12. Fadeeva V.I., Tikhomirova T.I., Yuferova I.B., Kudryavtsev G.V. // Anal. Chim. Acta. 1989. V. 219. P. 201.
13. Юферова И.Б., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В. // Журн. неорганической химии. 1990. Т. 35. № 2. С. 394.
14. Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В., Юферова И.Б. // Журн. аналит. химии. 1992. Т. 47. № 3. С. 466.
15. Юферова И.Б., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Кудрявцев Г.В. // Журн. неорганической химии. 1989. Т. 34. № 2. С. 361.
16. Вертинская Т.Э., Кудрявцев Г.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. // Журн. аналит. химии. 1985. Т. 40. № 8. С. 1387.
17. Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В., Иванов В.М. // Журн. аналит. химии. 1983. Т. 38. № 1. С. 22.
18. Тихомирова Т.И., Лукьянова М.В., Фадеева В.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1993. Т. 48. № 1. С. 73.
19. Садикова З.А., Тихомирова Т.И., Лапук А.В., Фадеева В.И. // Журн. аналит. химии. 1997. Т. 52. № 3. С. 234.
20. Тихомирова Т.И., Шепелева Е.В., Фадеева В.И. // Журн. аналит. химии. 1999. Т. 54. № 4. С. 441.
21. Юферова И.Б., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 6. С. 1068.
22. Тхань Д.В., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1991. Т. 32. № 1. С. 38.
23. Воронина Р.Д., Зоров Н.Б. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 3. С. 230.
24. Тихомирова Т.И., Смирнов В.С., Быстров В.Ю. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 2008. Т. 49. № 5. С. 344.
25. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V. et al. // Talanta. 1991. V. 38. № 3. P. 267.
26. Кудрявцев Г.В., Бабайцева Т.В., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1985. Т. 26. № 6. С. 579.
27. Змиевская И.Р., Фадеева В.И., Тихомирова Т.И. и др. // Журн. аналит. химии. 1989. Т. 44. № 3. С. 461.
28. Tikhomirova T.I., Fadeeva V.I., Kudryavtsev G.V. // Anal. Chim. Acta. 1992. V. 257. P. 109.
29. Алимарин И.П., Нестеренко П.Н., Иванов В.М. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 271. № 3. С. 627.
30. Нестеренко П.Н., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В. // Журн. аналит. химии. 1984. Т. 39. № 3. С. 456.
31. Вертинская Т.Э., Фадеева В.И., Мильченко Д.В. и др. // Журн. аналит. химии. 1986. Т. 41. № 6. С. 1067.
32. Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Григорьева О.Ю., Воронков М.Г. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 5. С. 449.
33. Эрлих Г.В., Лисичкин Г.В. // Журн. общ. химии. 2017. Т. 87. № 6. С. 1001.
34. Нестеренко П., Джонс Ф., Полл Б. Высокоэффективная комплексообразовательная хроматография ионов металлов. М.: Техносфера, 2013. 312 с.
35. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю., Сердан А.А. и др. Химия поверхности привитых соединений. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
36. Нестеренко П.Н., Шпигун О.А. // Коорд. химия. 2002. Т. 28. № 10. С. 772 (Nesterenko P.N., Shpigun O.A. // Russ. J. Coord. Chem. 2002. V. 28. № 10. P. 726). <https://doi.org/10.1023/A:1020455513002>

37. *Nesterenko P.N., Jones P.* // *Anal. Commun.* 1997. V. 34. № 1. P. 7.
38. *Нестеренко П.Н., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1991. Т. 46. № 6. С. 1108.
39. *Nesterenko P.N., Shaw M.J., Hill S.J., Jones P.* // *Microchem. J.* 1999. V. 62. № 1. P. 58.
40. *Tria J., Haddad P.R., Nesterenko P.N.* // *J. Sep. Sci.* 2008. V. 31. № 12. P. 2231.
41. *Nesterenko P.N., Jones P.* // *J. Sep. Sci.* 2007. V. 30. № 11. P. 1773.
42. *Sugrue E., Nesterenko P., Paull B.* // *Analyst.* 2003. V. 128. P. 417.
43. *Нестеренко П.Н., Юферова И.Б., Кудрявцев Г.В.* // *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И. Менделеева,* 1989. Т. 34. № 3. С. 426.
44. *Нестеренко П.Н., Иванов А.В., Галёва Н.А., Сеневератне Д.Б.Ч.* // *Журн. аналит. химии.* 1997. Т. 52. № 8. С. 814.
45. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // *J. Chromatogr. A.* 1994. V. 671. P. 95.
46. *Nesterenko P.N., Ivanov A.V.* // *Mendeleev Commun.* 1994. № 5. P. 174.
47. *Nesterenko E., Nesterenko P., Paull B. et al.* // *Microchem. J.* 2013. V. 111. P. 8.
48. *Nesterenko P.N., Jones P.* // *J. Chromatogr. A.* 1997. V. 770. № 1–2. P. 129.
49. *Li Y., Paull B., Muller M.N., Nesterenko P.N.* // *Analytical Methods.* 2015. V. 7. № 2. P. 416.
50. *Li Y., Muller M.N., Paull B., Nesterenko P.N.* // *Chemical Geology.* 2016. V. 437. P. 1.
51. *McGillicuddy N., Nesterenko E.P., Jones P. et al.* // *Anal. Methods.* 2013. V. 5. № 11. P. 2666.
52. *Иванов В.М., Горбунова Г.Н., Кудрявцев Г.В. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. № 3. С. 504.
53. *Kudryavtsev G.V., Miltchenko D.V., Yagov V.V., Lopatkin A.A.* // *J. Colloid. Int. Sci.* 1990. V. 140. № 1. P. 114.
54. *Борягина И.В., Волчкова Е.В., Буслаева Т.М. и др.* // *Цветные металлы.* 2012. № 5. С. 59.
55. *Иванов В.М., Яцимирская Н.Т., Шадрин А.И.* // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40. № 12. С. 2226.
56. *Фадеева В.И., Тихомирова Т.И., Смирнова Н.С., Лоскутова И.М.* // *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42. № 8. С. 1436.
57. *Фадеева В.И., Смирнова Н.С., Лоскутова И.М. и др.* // *Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 1987. Т. 28. № 3. С. 271.
58. *Тихомирова Т.И., Лоскутова И.М., Фадеева В.И. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. № 9. С. 1630.
59. *Волчкова Е.В., Борягина И.В., Буслаева Т.М. и др.* // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2016. № 3. С. 12.
60. *Вертинская Т.Э., Тихомирова Т.И., Фадеева В.И., Кудрявцев Г.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1984. Т. 39. № 11. С. 2042.
61. *Рудомёткина Т.Ф., Иванов В.М., Кудрявцев Г.В., Лисичкин Г.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1982. Т. 37. № 12. С. 2207.
62. *Рудомёткина Т.Ф., Чертенко Е.П., Иванов В.М. и др.* // *Журн. аналит. химии.* 1985. Т. 40. № 2. С. 292.
63. *Шаповалова Е.Н., Большова Т.А., Тихомирова Т.И.* // *Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 1997. Т. 38. № 6. С. 399.
64. *Кудрявцев Г.В., Мильченко Д.В., Бернадюк С.З. и др.* // *Теорет. и эксперим. химия.* 1987. Т. 23. № 6. С. 711.
65. *Мильченко Д.В., Кудрявцев Г.В., Пономарёв Д.В., Лисичкин Г.В.* // *Журн. физ. химии.* 1987. Т. 61. № 10. С. 2823.
66. *Симонова Л.Н., Кудрявцев Г.В., Брускина И.М., Исправникова В.В.* // *Журн. аналит. химии.* 1987. Т. 42. № 6. С. 1047.
67. *Симонова Л.Н., Брускина И.М., Исправникова В.В.* // *Вест. Моск. ун-та. Серия 2. Химия.* 1987. Т. 28. № 6. С. 568.