

Одеський національний університет імені І. І. Мечникова
Факультет хімії та фармації
Кафедра аналітичної та токсикологічної хімії

Дипломна робота

на здобуття ступеня вищої освіти магістра

на тему: **«Використання диметилхлорсиланаеросилу для сорбційного розділення ацидокомплексів Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)»**

«The use of dimethylchlorosilane aerosile for sorption separation of acydic complexes of Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)»

Виконала: студентка заочної форми навчання
Спеціальності 102 Хімія
Грачова Ангеліна Володимирівна

Керівник: к. х. н., доц. Рахлицька О.М. _____
(підпис)

Рецензент: к.х.н., доц. Тимчук А.Ф.

Рекомендовано до захисту:
протокол засідання кафедри
№ __ від __ грудня 2019 р.

Завідувач кафедри
_____ к. х. н., доц. Чеботарьов О. М.
(підпис)

Захищено на засіданні екзаменаційної комісії
№ ____
протокол № ____ від « ____ » _____ 2019 р.
Оцінка ____ / ____ / ____
(за національною шкалою, за шкалою ECTS, бал)

Голова екзаменаційної комісії
_____ к.х.н., доц.. Чеботарьов О.М.
(підпис)

Одесса – 2019

РЕФЕРАТ

Робота виконана на кафедрі аналітичної та токсикологічної хімії Одеського Національного Університету імені І.І. Мечникова в межах наукової тематики кафедри: "Розробка фізико-хімічних основ вибіркової сорбційної вилучення та визначення мікрокілківостей неорганічних і органічних речовин" і присвячена дослідженню Використання диметилхлорсиланаеросилу для сорбційного розділення ацидокомплексів Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV)

Мета роботи: дослідити можливість використання гетерогенних систем «диметилхлорсиланаеросил (ДМХСА) – дипольний розчинник» для розділення Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) в їх водних розчинах, в залежності від фізико-хімічних характеристик сорбату, рН середовища та умов сорбції. Показана можливість відділення цирконію від титану та гафнію у вигляді йодидних та бромідних комплексів комплексів при рН 2-3, з використанням «ДМХСА-ацетонітрил/етанол/диметилсульфоксид».

Можливі області застосування: концентрування, розділення та визначення при сумісному вмісті мікрокілківостей Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV).

Ключові слова: титан, цирконій, гафній, ацидокомплекс, диметилхлорсиланаеросил, сорбція ,етанол, ацетонітрил, диметилсульфоксид. Дипломна робота складається з: 63 стор. машинописного тексту, 12 рис., 10табл., 63 використаних джерел літератури, додатку.

ЗМІСТ

ЗМІСТ	3
ВСТУП.....	5
1.ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ	7
1.1. Іонно-молекулярний склад розчинів Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV).....	7
1.1.1. Стан іонів Ti (IV) в природі та розчинах	7
1.1.2. Стан іонів Zr (IV) в природі та розчинах	9
1.1.3. Стан іонів Hf (IV) в природі та розчинах.....	10
1.1.4.Комплексоутворення.....	11
1.1.5. Комплексні сполуки титану, цирконію і гафнію та їх знаходження у розчинах.....	14
1.2.Методи концентрування і розділення елементів підгрупи титану.....	19
1.2.1.Екстракція титану, цирконію, гафнію.....	19
1.2.2.Сорбція титану, цирконію, гафнію.....	24
1.2.3.Використання іонообмінних матеріалів.	28
1.2.4.Сорбція на неорганічних сорбентах.	30
1.2.5.Сорбційне концентрування на хімічно модифікованих кремнеземах..	31
1.3. Фізико-хімічні властивості поверхні простих і модифікованих кремнеземів.	34
РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	37
2.1 Прилади й реактиви	37
2.2 Методика дослідження сорбції металів Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) на модифікованому диметилхлорсиланаеросилі.....	38
2.3 Методики контролю повноти сорбції	38
2.3.1. Спектрофотометричне визначення Ti (IV)з ксиленоловим оранжевим [33]	38
2.3.2. Спектрофотометричне визначення Zr (IV) з ксиленоловим оранжевим [33]	39
2.3.3 Спектрофотометричне визначення Hf (IV) з ксиленоловим оранжевим [33]	40
3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ.....	41
3.1. Оптимізація умов сорбції.....	41

3.1.1. Дослідження сорбції гідроксокомплексів Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) на диметилхлорсиланаеросилі в залежності від наважки сорбенту	41
3.1.2. Дослідження сорбції металів Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV) на диметилхлорсиланаеросилі в залежності від часу контакту фаз.....	42
3.2. Вплив природи ліганду та рН середовища на розділення елементів підгрупи титану.....	43
3.4. Вплив природи полярного розчинника-гідрофілізатора на ступінь вилучення ацидокомплексів Ti(IV), Zr (IV), Hf (IV) диметилхлорсиланаеросилом	47
3.5.Розділення Zr(IV)-Hf(IV) та Zr(IV)-Ti(IV) за допомогою організованої системи «ДМХСА-аценонітрил»	53
Висновки.....	56
Література.....	57

ВСТУП

Найбільш важкими серед численних і різноманітних проблем аналітичної хімії вважаються задачі пошуку більш селективних, чутливих та доступних методів концентрування, розділення та визначення при сумісному вмісті мікрокількостей елементів з близькими властивостями. До таких елементів відносять підгрупу титану, а особливо цирконій та гафній, що пов'язано з унікальною близькістю хімічних властивостей їх іонів в водних розчинах і так званою «втратою індивідуальності» одним із елементів пари в присутності іншого.

До перспективних методів хімічного аналізу таких сумішей відносять комбіновані, які передбачають проведення попереднього розділення елементів підгрупи титану з подальшим їх визначенням. Сорбція набула розповсюдження серед методів розділення та концентрування, де в якості сорбенту використовують кремнеземи, які характеризуються доступністю, безкольоровістю, що дозволяє поєднувати їх з різними прямими методами детектування елементів в фазі сорбенту. Однак, при поділі елементів з близькими властивостями існує проблема вибору досить селективного і ефективного сорбенту.

В якості сорбентів-носіїв, як правило, використовують алкіловані кремнеземи (АК), наприклад диметилхлорсиланаеросил (ДМХСА). Слід зазначити, що АК є гідрофобні вуглеводневі сорбенти, які містять залишкові, частково гідратовані гідрофільних силанольних групи кремнеземної матриці, які можуть бути активними адсорбційними центрами по відношенню до іонно-молекулярних форм неорганічних речовин. Але при сорбції водних розчинів підгрупи титану для гідрофілізації сорбенту ДМХСА використовують розчинники-гідрофілізатори, які гідрофілізують поверхню сорбенту. Таким чином, вивчення процесів розподілу іонно-молекулярних форм катіонів підгрупи титану в організованих гетерогенних системах на основі ДМХСА актуальне і може бути основою при розробці методик розділення і концентрації близьких за властивостями елементів. Тому метою даної роботи було дослідити можливість використання гетерогенних систем

«диметилхлорсиланаеросил (ДМХСА) – диполярний розчинник» для розділення Ti(IV), Zr(IV), Hf(IV).

Відповідно з метою роботи ставилися такі завдання:

- оптимізувати умови сорбції комплексів Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) з лігандами OH⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ на поверхні ДМХСА, гідролізованій ПР.
- на підставі порівняльного аналізу процесів сорбції встановити закономірності їх вилучення і розподілу в гетерогенній системі «ДМХСА - ПР - водний розчин ацидокомплексів металів».
- Встановити вплив природи розчинників-гидрофілізаторів на сорбційне вилучення ацидокомплексів Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) з використанням ДМХСА.
- Зробити висновки про можливість поділу елементів-аналогів Ti (IV), Zr (IV), Hf (IV) з використанням ДМХСА.

Висновки

- * Оптимізовані умови сорбції ацидокомплексів титану, цирконію, гафнію з використанням системи «ДМХСА-полярний розчинник». Встановлено, що оптимальною масою наважки сорбенту, незалежно від природу сорбату є 0,2 г. Оптимальний час встановлення рівноваги в гетерогенній системі складає 60 хв., незалежно від природи елемента.
- * При дослідженні залежності сорбції від кислотності середовища. Встановлено, що для гідроксокомплексів елементів підгрупи титану рН оптимальної сорбції співпадає з рН утворення нейтральної гідроксоформи ($\text{pH} \geq 3$).
- * При зміні природи ліганду найбільш помітний вплив спостерігається для комплексів цирконію: при рН 1 – 3 цирконій не сорбується в вигляді бромідних та йодидних комплексів.
- * Досліджено вплив природи полярного розчинника-гідрофілізатора на сорбцію ацидокомплексів титану, цирконію та гафнію в системі «ДМХСА-полярний розчинник». Сорбція хлоридних комплексів цирконію в більшій степені залежить від природи розчинника-гідрофілізатора ніж від металів та лігандів.
- * Показана можливість відділення цирконію від титану та гафнію у вигляді йодидних та бромідних комплексів та хлоридних комплексів при рН 2-3, з використанням «ДМХСА-етанол/диметилсульфоксид».

Література

1. *Meija J. et al. Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report) / J. Meija // Pure and Applied Chemistry. — 2016. — Vol. 88, no. 3. — P. 265—291.*
2. *Алексеев В.А. Экологическая геохимия / В.А. Алексеев // Логос. - 2000. - 626 с.*
3. *Предельно-допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно безопасные уровни воздействия (ОБУВ) вредных веществ в воде хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Мин-во здравоохранения СССР, - 1983. - 31 с.*
4. *Раков И. Э. Титан / И. Э. Раков // Химическая энциклопедия: в 5 т / Зефирова Н. С. (гл. ред.). — М.: Большая Российская энциклопедия, 1995. — Т. 4: Пол—Три. — С. 590—592. — 639 с.*
5. *Bande C.R., Evaluation of two internal fixation techniques for mandibular parasymphyseal fractures comparing conventional titanium miniplates with customised titanium CRB omega miniplates: a prospective study / C.R. Bande, , K.R. Kurawar, A. Mishra, A. Joshi, M. Goel, M.R. Mahajan // British Journal of Oral and Maxillofacial Surgery. – 2018 May - No. P. 5*
6. *Weir A. Titanium dioxide nanoparticles in food and personal care products / A. Weir [et.al] // Environ. Sci. Technol. – 2012. Vol. 46, N 4. – P. 2242-2250*
7. *Sakata Y.A. Novel white film for calcium lactate pharmaceutical with hydroxypropyl methylcellulose / Y. Sakata – 2008 Jul. – Vol. 317, N 2. – P. 120-126*
8. *Quemet A. Determination of zirconium isotope composition and concentration for nuclear sample analysis using Thermal Ionization Mass Spectrometry / A. Quemet, C.Maillard, A. Ruas // International Journal of Mass Spectrometry. – 2015 Aug. – Vol. 392, P. 34-40*

9. Раков Э. Г. Цирконий / Э. Г. Раков // Химическая энциклопедия: в 5 т / Зефирова Н. С. (гл. ред.). — М.: Большая Российская энциклопедия, 1998. — Т. 5: Три—Ятр. — С. 384. — 783 с.
10. Блюменталь У.Б. Химия циркония. / У.Б. Блюменталь // Издательство иностранной литературы, - 1963. - 230 с
11. Вернадский В.И. Аналитическая химия циркония и гафния / В.И. Вернадский // Наука. - 1965. — 241 с.
12. Каганович С.Я. Цирконий и гафний: технико-экономическое обобщение и анализ минерально-сырьевых ресурсов, производства и применения / С.Я. Каганович // Изд-во Акад. наук СССР. - 1962. - 185 с.
13. Gross J.L. Discovery of gallium, germanium, lutetium, and hafnium isotopes / J.L. Gross, M. Thoennessen // Atomic Data and Nuclear Data Tables. - 2011 Sep. — Vol. 98, P. 983-1002
14. Третьякова Ю.Д. Неорганическая химия / Ю.Д. Третьякова // издательский центр «Академия». - 2008. — 56-65с.
15. Shu-ping Lia, Ke-zhi Lia, Hong-ying Dub, Shou-yan Zhanga, Xue-tao Shena Effect of hafnium carbide content on the ablative performance of carbon/carbon composites as rocket throats/ Shu-ping Lia, Ke-zhi Lia, Hong-ying Dub, Shou-yan Zhanga, Xue-tao Shena // Carbon. - Vol. 51. - 2013 Jan. - P. 437-438
16. Назаренко В.А. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах / В.А. Назаренко // Атомиздат. — 1979. - 192с.
17. Paris M. R., *Analyt chim. Acta* / M. R .Paris, Gregoire C.I.// 1968- Vol. 42, 439 р.
18. Справочник химика. Изд. 2. Т. 4. М.—Л., «Химия», 1965. 56—57 с.
19. Ларсен Э. Цирконий и гафний, успехи в области химии / Э. Ларсен //Успехи химии. — 1952 .- Т.21, Вып.7. - 854-857 с.
20. Бусев А.И. Руководство по аналитической химии редких элементов./ А.И. Бусев, В.Г. Типцова, В.М. Иванов. // М.: Химия, - 1978. - 432 с.

21. Антонович В.П. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах // В.П. Антонович, Е.М. Невская, Е.И. Шелихина. // Журн. неорган. химии, - 1977, - Т. 22, - 363 с.
22. Whanger P.D. // Nutritional Toxicology N.Y. est., 1982. – Vol. 1 – P. 200
23. Пешкова В.М., Пэи Ан. // Журн. неорган. химии, - 1962, - Р. 7, - 2110 с.
24. Bergna H.E. (Ed.), The Colloid Chemistry of Silica, / H.E. Bergna // American Chemical Society, Washington, DC, 1994.
25. Choma J., An improved methodology for adsorption characterization of unmodified and modified silica gels / J. Choma, M. Kloske, M. Jaroniec // Journal of Colloid and Interface Science - 2003 May – Vol. 266, - P.168-174
26. Айлер Р. Химия кремнеземов / Р. Айлер // Мир.- М. – 1982. – 416с.
27. Белякова Л.А. Хімічні реакції з участю поверхні кремнезему / Л.А. Белякова // Наук. Думка. – Київ – 1991. – 264с.
28. Чуйко А.А. Химия поверхности кремнезема./ А.А. Чуйко, Ю.И. Горлов // Киев: Наукова думка. 1992. 247 с.
29. Аляхнович, Н. С. Пищевой краситель и фармацев- тик диоксид титана как патоген / Н. С. Аляхнович, Д. К. Новиков // Иммунопатология, аллергология, инфектология. – 2015. – № 1. – С. 71–77.
30. Zhang Y. [et al.] Impact of Natural Organic Matter and Divalent Cations on the Stability of Aqueous Nanoparticles / Y. Zhang [et al.] // Water. Res. – 2009 Sep. – Vol. 43, N 17. – P. 4249–4257.
31. Polmear I., 7 – Titanium Alloys / I. Polmear, D.StJohn, Jian-Feng Nie, Ma Qian // Light Alloys (Fifth Edition), - 2017, - P. 369–460
32. Park Y. J., Enhancement of Oxidation Resistance of Zirconium Alloy with Anodic Nanoporous Oxide Layer in High-Temperature Air/Steam Environments / Y. J. Park, Jung Woo Kim, Ghafar Ali, Sung Oh Cho // Corrosion Science, - 2018, - 5-7p.
33. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко // БИНОМ. Лаб. Знаний. – М. – 2007. – 711с.

34. Чеботарёв А.Н., Лаврека Е.А., Рахлицкая Е.М. Ультратонкое разделение элентов-аналогов в двойных системах Ti – Zr, Hf – Zr с использованием диметилхлорсиланаэросила, импрегнированного этанолом. //Київська Конференція з аналітичної хімії: Сучасні Тенденції 2014: Тези доповідей. – Київ, червень 2014. – С. 92
35. Чеботарев А.Н. Адсорбционные свойства диметилхлорсиланаэросила, модифицированного диполярным растворителем / А.Н. Чеботарев, Е.М. Рахлицкая //Укр. хим. журнал. – 2010. – Т. 76, № 9. – С. 36-42.
36. Ларсен Е. / Успехи химии./ Е. Ларсен 1952.Т.21, 854 с.
37. Dmitrienko S. G. // Mendeleev Comm/. Dmitrienko S. G., Kosyreva O. A., Runov V. K., Zolotov Yu. A 1991, №2, с. 75.
38. Molina M. F., Nechar M., Bosque-Sendra J. M., Anal. Sci., 14, 791 (1998) , Winkler W., Arenhovel-Pacula A., Chem. Anal. (Warsaw), 44, 725 (1999).
39. Бусев А.И., /Руководство по аналитической химии редких элементов/ Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М.. М.: Химия, 1978. 432 с.
40. Wawrzkieicz M., Mixed silica-alumina oxide as sorbent for dyes and metal ions removal from aqueous solutions and wastewaters / M. Wawrzkieicz, M. Wiśniewska, A. Wołowicz,/ Microporous and Mesoporous Materials Vol.250, 15 September 2017, P.- 128-147
41. Мясоєдова Г.В., /Журнал аналітичної хімії / Г.В. Мясоєдова, О.П. Єлісєєва , С.Б. Саввін 1971. Т.26. С. 2172-2187.
42. Gaubeur I., da Cunha Areias M.C., Avila Terra L.H.S., /Suarez-Iha M.E.V., Spectrosc. Lett/ Gaubeur I., da Cunha Areias M.C., Avila Terra L.H.S., 35, 455 (2002).
43. Єрмаков Ю.И., Закріплені комплекси на оксидних носіях в каталізі/ Ю.И. Єрмаков, В. М. Захаров, Б.Н. Кузнецов / Н.: Наука, 1980. С 212с.
44. Бусев А.И. /Синтез новых органических реагентов для неорганического анализа/ А.И. Бусев. М.:МГУ, 1972.С.160.
45. Попов И.Ф.Матренкив В.Ф., Клебанов О.Б. /Синтез и свойства ионообменных материалов

46. Запорожец О. А., Журн. аналит. химии,/ Запорожец О. А., Цкжало Л. Б /59, 434 (2004).
47. Мясоєдова Г.В., /Журнал аналітичної хімії / Г.В. Мясоєдова, С.Б. Саввін 1982. Т.37. С.499-519
48. Themelis D.G. Tzanavaras P.D., Liakou A. A., Tzanavaras H.D., Papadimitriou J.K., Analyst, 125, 2106 (2000)
49. Reddy B. K., Kumar J.R., Subramanyam Sarma L., Varada Reddy A., Anal. Lett, 35, 1415 (2002).
50. Волинец В.Ф., Волинец М.Л.. Аналитическая химия азота. М.: Наука, 1977, с. 308., 51. Скуг Д., Уэст Д.. Основы аналитической химии, т.1. М.: Мир, 1979, с.480.
51. Скуг Д., Уэст Д.. Основы аналитической химии, т.1. М.: Мир, 1979, с.480
52. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. / Под ред. Коровина С.С. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. В трех книгах. Книга II. Учебник для вузов. М.:МИСИС. 1999. 464 с
53. Ритчи Г.М.Экстракция. Принципы и применение в металлургии. Пер. с англ. М.: Металлургия. 1983. 480 с.,
54. Золотов Ю.А., Иофа Б.З., Чучалин Л.К. Экстракция галогенидных комплексов металлов / М.: Наука. 1973 378 с
55. Пешкова В. М., Пэи Ан.— «Журн. неорган, химии», 1962, т. 7, 2110 с.
56. Крешков А.П.. Теоретические основы количественного анализа и количественный анализ. М.: Химия, 1970, с. 254.
57. Алексеев В.Н.. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. с. 50.
58. Braun T., Navratil I., Farad A.B. Polyurethane foam sorbents in separation science. – Boca Raton: CRC Press, 1985, p. 220.
59. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия элементов. Цирконий и Гафний, 1965.
60. Островская В.М.. Журнал аналитической химии. 1999, т.54, №11, с. 1126
61. Дмитриенко С.Г.. Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и её аналитическое применение. Автореферат

диссертации на соискание учёной степени доктора химических наук. М., 2001.

62. Алексеев В.Н.. Количественный анализ. М.: Химия, 1972. с. 50.
63. Свиридова О.А.. Пенополиуретаны – новый тип полимерных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения и тест-методов анализа. Автореферат на соискание учёной степени кандидата химических наук. М., 2002.