ВОЛОВЕНКО ОЛЕСЯ БОГДАНІВНА. Назва дисертаційної роботи: "СПЕКТРОСКОПІЧНЕ І ТЕСТ-ВИЗНАЧЕННЯ Pt(II), Pt(IV) ТА Pd(II) З ПОПЕРЕДНІМ ВИЛУЧЕННЯМ МОДИФІКОВАНИМ СИЛІКАГЕЛЕМ І МАГНІТНИМ НАНОКОМПОЗИТОМ"

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

На правах рукопису

Воловенко Олеся Богданівна

УДК [543.422.3–76:543.421:543.427.4:543.068.53] + 546.98:546.922:546.924

СПЕКТРОСКОПІЧНЕ І ТЕСТ–ВИЗНАЧЕННЯ Pt(II), Pt(IV) ТА Pd(II) З

ПОПЕРЕДНІМ ВИЛУЧЕННЯМ МОДИФІКОВАНИМ СИЛІКАГЕЛЕМ І

МАГНІТНИМ НАНОКОМПОЗИТОМ

02.00.02 – аналітична хімія

Дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата хімічних наук

Науковий керівник

Запорожець Ольга Антонівна

Доктор хімічних наук, професор

Київ – 2015

2

ЗМІСТ

УМОВНІ ПОЗНАЧЕННЯ ТА СКОРОЧЕННЯ……………………………… 5

ВСТУП……………………………………………………………………………7

РОЗДІЛ 1. ОГЛЯД ЛІТЕРАТУРИ.

МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ ПЛАТИНИ ТА ПАЛАДІЮ…………………….....

1.1 Хімічні та фізико–хімічні методи визначення платини та паладію……..

15

15

1.2 Комбіновані методи визначення платини та паладію із

застосуванням сорбційного концентрування………………………………….27

1.3 Тест–методи визначення паладію…………………………………………. 39

1.4Співіснуючі форми паладію та платини у хлоридних розчинах………… 41

1.5Висновки до розділу 1……………………………………………………… 45

РОЗДІЛ 2. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА…………………………….

2.1 Приготування та стандартизація розчинів реагентів. Сорбенти…………

48

48

2.2 Аппаратура………………………………………………………………….. 51

2.3 Вибір матриць, модифікаторів та способу модифікації………………… 52

2.4 Mетодики та методи дослідження …………………………………………

2.4.1 Іммобілізація ЧАС на поверхні силікагелю та концентрування

платини(II, IV) і паладію(ІІ) модифікованими сорбентами………………….

55

55

2.4.2 Синтез та функціоналізація магнітних наночастинок……………….57

2.4.3 Дослідження каталітичної активності ЧАС–СГ, оброблених

хлоридними ацидокомплексами платини(IV) та паладію(II) ………………..58

2.4.4 Методи дослідження………………………………………………………59

2.5 Висновки до розділу 2………………………………………………………62

РОЗДІЛ 3. КОМБІНОВАНІ Й ТЕСТ–МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ

Pt(II), Pt(IV), Pd(II) ……………………………………………………………..64

3.1 Іммобілізація четвертинних амонійних солей на поверхні

силікагелю……………………………………………………………………… 64

3.2 Взаємодія Pt(II) і Pt(IV) з силікагелем, модифікованим ЧАС……………67

3.3 Взаємодія Pd(II) з іммобілізованим на силікагелі ЧАС…………………...76

3

3.4 Взаємодія Pd(II) з магнітними наночастинками,

функціоналізованими аміногрупами………………………………………….. 90

3.5 Висновки до розділу 3……………………………………………………... 96

РОЗДІЛ 4. НОВІ ОРГАНІЧНІ РЕАГЕНТИ ДЛЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНОГО

ВИЗНАЧЕННЯ Pt І Pd…………………………………………………………. 99

4.1 Люмінесцентні властивості похідних конденсованих піридинів та

похідних 2,6-діамінопіримідину………………………………………………. 99

4.2 Квантовий вихід похідних 2,6-діамінопіримідину………………………. 104

4.3 Протолітичні властивості 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-іміно-1-

метил-1,2-дигідропіримідин-4-іл]-1-пропанолу……………………………... 107

4.4 Комплексоутворення платини та паладію з 3-[6-аміно-5-(1,3-бензотіазол-2-іл)-2-іміно-1-метил-1,2-дигідропіримідин-4-іл]-1-пропанолом…... 110

4.5 Висновки до розділу 4……………………………………………………... 122

РОЗДІЛ 5. ЗАСТОСУВАННЯ РОЗРОБЛЕНИХ ТВЕРДОФАЗНИХ

РЕАГЕНТІВ В АНАЛІЗІ………………………………………………………. 124

5.1 Визначення [PdCl4]

2–

комбінованими сорбційно-спектроскопічними та

візуальним тест-методами……………………………………………………... 125

5.1.1 Визначення Pd у модельних розчинах, що імітують склад

конструкційних матеріалів для ортопедичної стоматології………………… 125

5.1.2 Визначення [PdCl4]

2–

у відпрацьованому електроліті для

паладіювання…………………………………………………………………… 128

5.1.3 Визначення [PdCl4]

2–

у каталізаторах на основі вуглецевих

матеріалів, що використовуються в органічного синтезі…………………… 130

5.2 Визначення платини комбінованими сорбційно–спектроскопічними

методами……………………………………………………………………… 134

5.3 Застосування іммобілізованих на силікагелі іонних асоціатів платини

та паладію в каталізі…………………………………………………………… 140

5.4 Висновки до розділу 5…………………………………………………… 141

ВИСНОВКИ…………………………………………………………………… 142

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ……………………………………… 144

4

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ……… 179

ДОДАТОК А……………………………………………………………………

ДОДАТОК Б……………………………………………………………………

ДОДАТОК В……………………………………………………………………

ДОДАТОК Д……………………………………………………………………

183

200

203

207

ВИСНОВКИ

ШляхоміммобілізаціїЧАСнаповерхнісилікагелюотриманоорганомінеральнийаніонообмінникЧАССГщоефективновилучаєплатинуІІ

тапаладійІІуформіацидокомплексівзхлориднихрозчинівприрНта

впродовжтахвдля

–

–

–відповідно

Коефіцієнтконцентруваннядорівнює·

дляплатиниІІта·

–для

паладіюІІпримлг–длятавідповідно

ІзотермисорбціїметалівналежатьдоНтипівщосвідчитьпрохімічну

взаємодіюнамежірозділуфазВилученнявідбуваєтьсяуформіхлоридних

ацидокомплексівзутвореннямнаповерхніЧАССГіоннихасоціатівскладу

ЧАСМдехабодля

Заоптимальнихумовсорбціїінтенсивністьуспектрахпоглинання

сорбентівтахарактеристичноїКαлініїпаладіютаКβлінійплатинизростає

зізбільшеннямконцентраціїплатинитапаладіюврозчиніщобулопокладено

восновуїхССФзавласнимпоглинаннямтаРФвизначенняМВССФ

методомстановитьмглдлявідповіднотаРФ

методом–тамглдляпаладіютаплатинивідповідноЗастосування

прийомупроявкиконцентратунаповерхнісорбентурозчиномНРСдало

можливістьзнизитиМВпаладіювразипідвищившивибірковістьстосовно

золотатаплатиниРозробленокольоровутестшкалудлянапівкількісного

візуальногоконтролювміступаладіюзмінімальноювизначуваною

концентрацієюмгл

Магнітнінаночастинкипослідовномодифікованізольгельметодом

ТЕОСтаАПТЕСкількісновилучаютьпаладійІІзхлориднихрозчинівприрН

впродовжхвІзотермасорбціїхарактеризуєтьсятипомвилучення

відбуваєтьсязаіонноасоціативниммеханізмомМВпаладіюрозробленоюна

ційосновісорбційноПААСметодикоюнапорядокнижчапорівняноізПААС

детектуваннямурозчиніЗастосуваннядлявідокремленнямагнітуспростило

процедурувідокремленнясорбентузрозчинувеликогооб’єму

Похіднийдіамінопіримідинуасамеамінобензотіазол



ілметилмінодигідропіримідинілпропанолуводноізопропанольномурозчиніпроявляєлюмінесцентнівластивостіякінезникаютьу

присутностіхлоридноїкислотиГасіннялюмінесценціїНуприсутності

таобумовленеутвореннямкомплексівсередньоїстійкостізі

стехіометричнимспіввідношеннямНтаНаційоснові

розробленометодикилюмінесцентноговизначенняцихметалівзМВі

мглівідповідноПідвищеннячутливостідосягаєтьсяшляхом

попередньоговилученняаналітуЧАССГобробкисорбатіврозчиномреагенту

танаступноїреєстраціїінтенсивностілюмінесценціївелюаті

РезультатиапробаціїрозробленихкомбінованихСРФтаССФметодик

прианалізіпаладіютаплатиниумодельнихрозчинахстоматологічнихсплавів

електролітахпаладіюваннявалюмоплатиновомуівуглецевомукаталізаторіі

фармпрепаратіЦисплатинТевасвідчатьпрозадовільнуповторюваністьта

правильністьметодикЗапропонованіметодикиубільшостівипадківне

поступаютьсязачутливістюіводночасєекспреснішимитаекобезпечнішими

порівнянозаналогамизлітератури