

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования  
«Дагестанский государственный университет»

**На правах рукописи**

**Зейналов Руслан Зейналович**

**ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ НА  
ОСНОВЕ АНИОНИТА И БИСАЗОПРОИЗВОДНЫХ  
ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ,  
ЦИНКА, КАДМИЯ И СВИНЦА В ВОДАХ**

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
кандидат химических наук, доцент  
Татаева Сарижат Джабраиловна

Махачкала - 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ.....</b>	<b>5</b>
<b>ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....</b>	<b>8</b>
1.1. Физико-химические свойства ионов меди, цинка, кадмия и свинца, их присутствие в объектах окружающей среды и воздействие на организм человека .....	8
1.1.1. Медь.....	9
1.1.2. Цинк .....	12
1.1.3. Кадмий.....	14
1.1.4. Свинец .....	17
1.2. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в различных объектах окружающей среды .....	20
1.3. Сорбционное концентрирование микроколичеств ионов элементов .....	23
<b>1.3.1. Методы концентрирования ионов металлов на неорганических сорбентах .....</b>	<b>23</b>
<b>1.3.2. Методы концентрирования ионов металлов на органических сорбентах .....</b>	<b>32</b>
1.4. Методы синтеза модифицированных сорбентов .....	44
1.4.1. Ковалентное модифицирование сорбента .....	45
1.4.2. Нековалентное неионное модифицирование сорбента (импрегнирование) .....	49
1.4.3. Модифицирование по ионному механизму.....	50
<b>ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА.....</b>	<b>55</b>
2.1. Реактивы и аппаратура .....	55
2.1.1. Подготовка анионита к исследованию.....	57
2.2. Влияние кислотности среды на сорбцию реагента амберлитом.....	58
2.3. Определение времени достижения равновесия в системе реагент-амберлит .....	59
2.4. Изотермы сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO <sub>3</sub> H .....	59
2.5. Модели изотерм сорбции .....	60
2.6. Термодинамические параметры сорбции.....	61
2.7. Кинетика сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO <sub>3</sub> H.....	62
2.8. Кинетическая модель сорбции .....	63
2.9. Энергия активации сорбции.....	64
2.10. Устойчивость модифицированных сорбентов в различных средах .....	64

2.11. Зависимость сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами от pH.....	65
2.12. Определение времени достижения равновесия в системе «элемент – сорбент».....	66
2.13. Изотермы сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами .....	66
2.14. Кинетика сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами .....	67
2.15. Подбор элюента для десорбции исследуемых элементов .....	68
2.16. Избирательность процесса сорбции меди (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II) полимерными модифицированным сорбентами.....	68
<b>ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ .....</b>	<b>70</b>
3.1. Влияние кислотности среды на модификацию сорбента .....	70
3.2. Определение времени достижения равновесия в системе «реагент – амберлит» .....	71
3.3. Изотермы сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO <sub>3</sub> H .....	72
3.4. Кинетика сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO <sub>3</sub> H .....	76
3.5. Устойчивость модифицированных сорбентов в различных средах .....	79
3.6. Синтез комплексообразующих сорбентов АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H.....	81
3.7. Термогравиметрический анализ модифицированного сорбента на примере АМБ-Ant-2COOH .....	82
3.8. Зависимость сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами от pH.....	84
3.9. Определение времени достижения равновесия в системе «элемент – сорбент».....	85
3.10. Изотермы сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами .....	86
3.11. Кинетика сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами .....	94
3.12. Подбор элюента для десорбции исследуемых элементов .....	102
3.13. Избирательность процесса сорбции Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) полимерными модифицированными сорбентами.....	102
3.14. Оптимальные условия группового концентрирования ионов Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) .....	104
3.15. Предполагаемая схема комплексообразования в фазе сорбента АМБ-Ant-2COOH.....	105

3.16. Разработка методики группового концентрирования и атомно-абсорбционного определения Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb(II) в объектах окружающей среды .....	106
3.18.1. Предварительная подготовка проб объектов к анализу .....	108
3.18.2. Разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, меди, кадмия и свинца в анализе питьевых и природных вод .	108
3.18.3. Методика группового концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца полимерным хелатообразующим сорбентом АМБ-Ant-2COOH.....	109
3.18.4. Практическое апробирование методики концентрирования и определения меди, цинка, кадмия и свинца в природных водах.....	110
<b>ВЫВОДЫ .....</b>	<b>115</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....</b>	<b>116</b>

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность работы.** Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной экологической задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы на результаты определений, а также низких концентраций определяемых элементов.

Методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) позволяют проводить многоэлементное определение, однако надежное определение низких содержаний элементов с применением пламенной атомизации пробы может быть реализовано только в сочетании со стадией концентрирования. Использование методов предварительного концентрирования токсикантов позволяет выделить элемент или группу элементов из объема раствора сложного химического состава, снизить предел обнаружения аналита, устранить или значительно уменьшить влияние макрокомпонентов, что повышает правильность и чувствительность анализа. Этим требованиям отвечают сорбционные методы, особенно с применением полимерных комплексообразующих сорбентов, обеспечивающих избирательность и эффективность при концентрировании элементов из растворов сложного состава. В связи с этим поиск и целенаправленный синтез высокоизбирательных комплексообразующих сорбентов является актуальной задачей.

Метод нековалентного модифицирования при получении сорбента по ионному типу имеет преимущество перед ковалентным модифицированием в простоте синтеза, а перед импрегнированием - в стабильности. При выборе носителя и реагента важно, чтобы ассоциация осуществлялась через сильнодиссоциирующие группы, которые не влияют существенным образом на комплексообразующую способность целевых функционально-аналитических групп. Данным критериям в качестве носителя соответствует высокоосновный анионит Amberlite IRA-400 (амберлит, АМБ), который используется в практике ионной нековалентной иммобилизации, и может быть модифицирован несимметричными бисазопроизводными

хромотроповой кислоты для получения и группового концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца.

**Цель работы** синтез полимерных комплексообразующих сорбентов на основе промышленного анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты и разработка на их основе эффективной методики концентрирования и определения низких содержаний меди, цинка, кадмия и свинца в природных и питьевых водах.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- синтез и исследование сорбентов на основе промышленного анионита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты;
- изучение физико-химических характеристик систем «реагент-анионит» и «элемент-сорбент»;
- определение оптимальных условий концентрирования металлов полученными сорбентами;
- разработка методики определения ионов тяжелых металлов анионитом, модифицированным 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповой кислотой (Ant-2COOH) в природных водах.

**Научная новизна.** Получены и исследованы новые сорбенты на основе промышленного анионита Amberlite IRA-400 (амберлит, АМБ), модифицированного органическими реагентами – 3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповой (Ant-Б), 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповой (Ant-2COOH), 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповой кислотами (Ant-3SO<sub>3</sub>H), изучены их комплексообразующие свойства.

Установлены оптимальные условия сорбции и десорбции металлов для систем «элемент-сорбент», изучено влияние мешающих компонентов и маскирующих агентов при их извлечении из вод и последующем атомно-абсорбционном определении.

**Практическая значимость.** Разработана методика группового сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb(II) в природных водах.

Методика определения тяжелых металлов в природных водах апробирована на реальных объектах и внедрена в ФГУ «Дагводресурсы».

***На защиту выносятся:***

- результаты исследований по получению сорбентов на основе бис-азопроизводных хромотроповой кислоты и амберлита;
- физико-химические свойства систем «реагент-анионит» и «элемент-сорбент»;
- данные по условиям концентрирования меди (II), цинка (II), кадмия (II) и свинца (II) из вод полученными сорбентами;
- методика группового сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb(II) в природных водах.

***Публикации и апробация работы.*** Основные результаты диссертационной работы отражены в 9 публикациях, в том числе в 4 статьях в рецензируемых изданиях, рекомендуемых Перечнем ВАК РФ, получено положительное решение о выдаче патента РФ на изобретение.

Результаты исследований доложены и обсуждены на ежегодных сессиях молодых ученых Дагестанского государственного университета в 2009 –2013 гг.; Всероссийской научной школе по аналитической спектроскопии. (Краснодар, 23 – 29 сентября, 2012 г.); Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (Краснодар, 23 – 29 сентября, 2012 г.); VII Международной научно-практической конференции для молодых ученых (Астрахань, 23 – 25 апреля, 2013г.); Международной научно-практической (заочной) конференции «Методология, теория и практика в современных физико-математических, технических, химических науках» (17 августа. Новосибирск, 2013 г.).

***Структура и объем работы.*** Работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка цитируемой литературы из 193 наименования. Диссертационная работа изложена на 138 страницах, содержит 30 таблиц и 49 рисунков.

## ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### **1.1. Физико-химические свойства ионов меди, цинка, кадмия и свинца, их присутствие в объектах окружающей среды и воздействие на организм человека**

Роль ионов металлов в жизненно важных функциях живого организма, в его здоровье и самочувствии становится все более очевидным. Большое внимание, в последнее время, уделяется взаимосвязи между химией ионов металлов и их биологическим значением. Взаимосвязь между химическими свойствами ионов металлов и их ролью в метаболизме прослеживается в общем вкладе в эффективность их действий. Биодоступность необходимых металлов прежде всего связана с их формой в которой они присутствуют в пище, а также взаимодействием с другими ее ингредиентами. Соблюдение элементарной адекватной диеты часто не удовлетворяет потребности организма в необходимых элементах [1]. В частности, железо из овощей, из-за присутствия в них комплексообразующих лигандов, плохо усваивается, а абсорбцию ионов меди может подавлять избыток ионов цинка. Подобным образом токсичность кадмия проявляется сильнее в системе с дефицитом цинка, а токсичность свинца усугубляется недостаточным поступлением кальция. Такой антагонизм и взаимовлияние сильно осложняют попытки отследить и дать объяснение причине необходимости и токсичности металлов для биологического организма [2]. Вследствие совершенствования техники эксперимента, некоторые из элементов, ранее считавшиеся токсичными, теперь считаются необходимыми и относят к ультрамикрорезультатам. В частности, еще не доказано, что никель необходим для человеческого организма, однако предполагается, что и другие металлы, такие, как олово, можно тоже отнести к необходимым для млекопитающих [3].

Поведение меди, цинка, кадмия и свинца в различных природных объектах обусловлено специфичностью их подвижных форм. При исследовании природных и антропогенных процессов немаловажна оценка физико-химических свойств как



самого элемента, так и его миграционной формы в целом. Для понимания механизма миграции и определения истинного критерия токсичности рассматриваемых элементов недостаточно определения только лишь общего содержания. Необходимо в разграничить химические формы в зависимости от физической структуры природных сред.

Поступление в окружающую среду меди, цинка, кадмия и свинца имеет как техногенное, так и естественное происхождение. Приблизительно 75 % этих металлов, которые попадают в атмосферу, имеют антропогенное происхождение [4]. Источником их поступления в различные среды – добыча и сжигание нефти, нефтепродуктов, угля, а также первичное и вторичное производство черных и цветных металлов, фосфатных удобрений [5]. Глобальным источником поступления в почвы (до 75 %) цинка и меди является отходы рудников и выбросы предприятий, а в атмосферу – индустрия цветных металлов. Естественными источниками данных элементов в окружающей среде являются вулканический материал, растительность, ветровая пыль, морские соли, лесные пожары. Здесь нужно отметить, что наиболее важным из указанных источников является пыль переносимая ветром. Было подмечено, что эродированные ветром почвенные частицы охватывают до 58 % от общего поступления цинка, происходящего из природных источников, в то время как, поступление его с растительностью составляет порядка 20 % [6].

Таким образом, следует рассмотреть каждый элемент в отдельности и проследить его характерные особенности от химических свойств до поведения в экосистеме, источников поступления и влияния на человеческий организм.

### **1.1.1. Медь**

Медь (Cuprum), Cu – химический элемент побочной подгруппы первой группы периодической системы элементов Д. И. Менделеева. Порядковый номер 29, атомная масса 63,54. Распределение электронов в атоме меди –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ . Для меди наиболее характерны соединения со степенями окисления +1 и +2, известны также немногочисленные соединения трехвалентной и четырехвалентной меди [7]. Стереохимия соединений меди приведены в таблице 1.1 [8].

Все соединения одновалентной меди диамагнитны и бесцветны. Их устойчивость относительно двухвалентного состояния сильно зависит от природы аниона или других присутствующих лигандов, а также в значительной степени изменяется под влиянием растворителя.

Таблица 1.1 – Состояние окисления и стереохимия соединений меди

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры соединений
Cu(I) $d^{10}$	2	Линейная	$\text{Cu}_2\text{O}$ , $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$
	3	Плоская	$\text{K}[\text{Cu}(\text{CN})_2]$
	4	Тетраэдр	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$
Cu(II) $d^9$	4	Тетраэдр (искаженный)	$\text{Cs}_2[\text{CuCl}_4]$
	4*	Квадрат	$\text{CuO}$ , $(\text{NH}_4)_2[\text{CuCl}_4]$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{Cu}(\text{Dipy})_2]^+$
		Квадратная пирамида	$[\text{Cu}(\text{ДМГ})_2]_2(\text{тв.})$
6*	Октаэдр (искаженный)	$\text{K}_2\text{CuF}_4$ , $\text{CuCl}_2$	

Примечание. Dipy – дипиридил; ДМГ – диметилглиоксим.

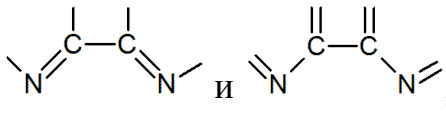
\* – наиболее распространённые состояния.

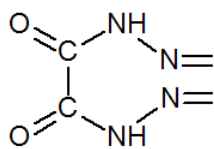
В водных растворах могут существовать только очень низкие равновесные концентрации  $\text{Cu}^+$  (менее  $10^{-2}$  М). Поэтому по отношению к воде устойчивы лишь соединения с достаточно низким значением произведения растворимости ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuCN}$ ) или высокой константой устойчивости ( $K_{\text{уст.}}$ ) ( $[\text{Cu}(\text{CN})_2]^-$ ,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$ ) [9]. Большинство соединений одновалентной меди в водных растворах очень легко окисляется до Cu(II), но дальнейшее окисление до Cu(III) возможно только в присутствии очень сильных окислителей и оксоанионов I(VII), Te(VI).

При растворении меди, карбоната, гидроксида и т. п. в кислотах образуется синий аква-ион, которому можно приписать формулу  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . При добавлении в водный раствор лигандов происходит образование комплексов за счет последовательного замещения молекул воды. Например, с аммиаком образуются комплексы  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+} \cdots [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ . Но введение пятой и шестой моле-

кул аммиака осуществляется с трудом. Шестую можно ввести только в жидком аммиаке [10]. По этой же причине ион  $\text{Cu(II)}$  не способен прочно связывать пятый и шестой лиганды (даже  $\text{H}_2\text{O}$ ).

Медь является хромогенным элементом и дает чувствительные цветные реакции со многими органическими реагентами. Для определения меди предложено большое число хелатообразующих органических соединений различных классов. Авторами [11] на основе экспериментальных данных выявлены функционально-аналитические группы атомов (ФАГА) для одно и двухвалентной меди. Структур-

ные фрагменты , характерные для 2,2'-дипиридила и офенантролина и их производных, имеют большое сродство к ионам  $\text{Cu(I)}$ . Для  $\text{Cu(II)}$  авторы работы ФАГАом называют группировку присутствующую в оксалилгидразонах некоторых альдегидов и кетонов.



Связь меди в обеих степенях окисления с азотом и серой сильнее, чем с кислородом. В этом проявляется ее способность преимущественно координироваться с атомами азота и серы при образовании комплексных соединений. Конфигурация  $3d^9$  делает ион меди (II) легко деформирующимся, вследствие этого он образует более прочные связи с азот- и серосодержащими реагентами (этилксантогенатом, рубеанововодородной кислотой, дитизоном) [8].

В организме медь содержится в виде белковых комплексов. Изучены и выделены такие комплексные соединения меди с белками, как купропротеин молока, церулоплазмин, гепатокупреин, плацентокупреин, гемокупреин. К ним также относится и основной дыхательный пигмент крови некоторых организмов – гемоцианин, который представляет собой аналог железосодержащего пигмента [12,13].

В организме концентрация меди регулируется гомеостазом, ее оптимальные концентрации варьируются в широких пределах. За сутки человек в среднем получает до 3 мг меди. При таком уровне в здоровом организме не происходит заметного накопления меди и обеспечивается гомеостатическое равновесие [1,14].

Вследствие этого, ни токсичность меди, ни ее дефицит, не является частным случаем. Недостаточное ее поступление может спровоцировать малокровие, потерю пигментации волос, а также негативно отразиться на состоянии костной и соединительной тканей. Избыточное содержание меди в организме приводит к остановке роста, падению содержания гемоглобина, вследствие гемолиза, а также к нарушению функций печени, мозга, почек. [15,16].

Источниками техногенного поступления меди в природные воды являются сточные воды производства печатных плат, металлургической и химической промышленности, а также шахтные воды. В сточных водах промышленных предприятий медь содержится в количествах 1 мкг/л – 1 г/л [12] и редко находится в виде ионов  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , чаще всего медь присутствует в виде  $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$  – в водах гальванических цехов и обогатительных фабрик,  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$  – в сточных водах фабрик искусственного волокна, а также в виде тартратных комплексов и комплексов с другими органическими лигандами.

### 1.1.2. Цинк

Цинк находится в побочной подгруппе II группы Периодической системы Д. И. Менделеева. Его порядковый номер 30. Распределение электронов по уровням в атоме цинка следующее:  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2$ . Максимальная заполненность  $d$ -слоя, высокое значение третьего потенциала ионизации обуславливают постоянную валентность цинка, равную двум [17].

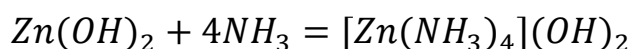
Ион  $\text{Zn}^{2+}$  бесцветен, может существовать в нейтральных и кислых растворах. При растворении солей цинка в воде, а также при взаимодействии  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы, как  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ , так и  $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , причем последняя форма преобладает. Из простых солей цинка хорошо растворимы в воде хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, сульфаты, ацетаты. Малорастворимы сульфид, карбонат, фторид, фосфат, арсенат, хромат, оксалат, силикат, цианид, ферроцианид. Также для цинка известно большое число основных солей. Стереохимия соединений меди приведены в таблице 1.2 [18,19].

Таблица 1.2 – Состояние окисления и стереохимия соединений цинка

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры соединений
Zn(II) $d^{10}$	2	Линейная	$Zn(C_2H_5)_2$
	3	Плоская	$[ZnCH_3(N(C_6H_5)_3)]_2$
	4	Тетраэдр	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ , $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$
		Плоская	$[Zn(NH_2CH_2COO)_2]$
	5	Тригональная бипирамида	$[Zn(terpy)Cl_2]^+$
		Квадратно-пирамидальная	$[Zn((C_2H_5)_2NCS_2)_2]_2$
	6	Октаэдрическая	$[Zn(en)_3]^{2+}$

Примечание: *terpy* – 2,2':6',2''-терпиридин; *en* – этилендиамин.

Благодаря устойчивости заполненной  $d$ -оболочки, цинк, а также кадмий демонстрируют малохарактерные свойства переходных элементов, несмотря на их положение в  $d$ -блоке периодической системы. Так, цинк похож на элемент главной группы магний. Многие их соединения изоморфны, и цинк демонстрирует свойства, проявляющиеся в легкости комплексообразования с  $O$ -донорными лигандами. В то же время цинк, по сравнению с магнием, более склонен к образованию ковалентных соединений. Он напоминает переходные элементы тем, что образует устойчивые комплексы не только с  $O$ -донорными лигандами, но и с  $N$ - и  $S$ -донорными лигандами, галогенид-ионами и  $CN^-$  [19]. Выраженная способность к комплексообразованию у цинка проявляется также в амфотерности  $Zn(OH)_2$ , в способности давать безводный хлорид при упаривании водных растворов  $ZnCl_2$ . Одним из специфических свойств цинка (II) следует назвать его способность образовывать комплексные аммиакаты:



Приведенная реакция сопровождается растворением осадка  $Zn(OH)_2$  [20].

У человека цинк входит в состав более чем 20 ферментов, в том числе участвующих в метаболизме нуклеиновых кислот. Содержание в организме  $Zn^{2+}$  находится под контролем гомеостаза. Дефицит его проявляется в отставании в росте, нарушении кожных покровов и полового развития у молодых людей. Однако, у людей случаи хронического отравления цинком неизвестны, тем не менее, оно

может проявляться в неявном виде. В качестве примера можно привести конкуренцию цинка и меди, где избыток цинка способен вызвать дефицит меди, если последняя присутствует в недостаточном количестве. Аналогично избыток цинка может вызвать замедление формирования костного скелета у животных, если кальций и фосфор присутствуют в минимальных количествах [21].

В природных водах поведение цинка имеет некоторое сходство с медью, где его склонность к образованию комплексных соединений проявляется во взаимодействии, как с органическими (фульво- и гуминовыми кислотами), так и с неорганическими (галогениды, цианиды) лигандами [22]. Стабильность, как неорганических, так и органических комплексов цинка, его ионное состояние, образование гидроксокомплексов обуславливается влиянием кислотности среды. Так например, в природе гидролиз может привести к снижению подвижности цинка из-за увеличения содержания малорастворимых солей [23]. В озерных водах он присутствует в растворимой форме, причем нейтральные комплексы из них составляют 70 – 100 % [24]. В озерах диапазон концентраций миграционных форм цинка варьируется в пределах 11 – 100 %.

### 1.1.3. Кадмий

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева кадмий находится в побочной подгруппе II группы между цинком и ртутью. Строение электронных оболочек –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2$ . Для элементов II группы характерно образование положительных двухзарядных катионов в результате потери двух валентных электронов [25].

Ион  $Cd^{2+}$  во многом схож с  $Zn^{2+}$ , также бесцветен, может существовать в нейтральных и кислых средах. При растворении солей кадмия в воде, а также при взаимодействии  $CdO$ ,  $Cd(OH)_2$  с кислотами образуются устойчивые аквакомплексы  $[Cd(H_2O)_6]^{2+}$ . Из простых солей кадмия хорошо растворимы в воде хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, сульфаты. Малорастворимы, подобно цинку, сульфид, карбонат, фторид, фосфат, арсенат, хромат, оксалат, силикат, цианид. Также, как и для цинка, известно большое число основных солей. Стереохимия соединений

меди приведены в таблице [18,25,26].

Таблица 1.3 – Состояние окисления и стереохимия соединений кадмия

Состояние окисления	Координационное число	Геометрия	Примеры соединений
Cd(II) $d^{10}$	2	Линейная	$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
	4	Тетраэдр	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$
	5	Тригональная бипирамида	$[\text{CdCl}_5]^{3-}$
		Квадратно-пирамидальная	$[\text{Cd}((\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NCS}_2)_2]_2$
6	Октаэдрическая	$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	

Для Cd характерно усиление ковалентного взаимодействия с элементами – донорами электронных пар в гетероатомных соединениях в результате роста деформируемости электронной оболочки. Проявление специфических эффектов комплексообразования у кадмия является следствием роста поляризационных взаимодействий [21]. Кадмий, как и цинк, имеет заполненную внешнюю d-оболочку и во многом ведет себя, подобно цинку, однако более устойчивые комплексы образует уже с N- и S-донорными, нежели с O-донорными лигандами. Также образует более прочные координационные соединения с галогенид-ионами и  $\text{CN}^-$ ,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  уже не обладает амфотерными свойствами.

Кадмий, подобно цинку, в соединениях встречается исключительно в виде двухвалентного иона  $\text{Cd}^{2+}$ . Ион кадмия больше, чем ион цинка; по размеру он ближе к иону кальция, что позволяет использовать так называемую Ca-пробу [27]. Тем не менее, по характеру комплексообразования кадмий ближе всего к цинку, вследствие этого, по сравнению с цинком число отравлений встречается в намного чаще. Острое отравление кадмием проявляется в виде головной боли, спазмах кишечника, рвоты. Причиной его возникновения может служить даже питьевая вода или другие жидкости, особенно кислые, которые вступали в контакт с кадмий-содержащими объектами. Попав перорально в организм млекопитающих, кадмий связывается с гемоглобином эритроцитов и глутатионом [28]. Он оказывает воздействие на метаболизм нуклеиновых кислот и белков, подавляет синтез РНК, сни-

жает иммунитет [4, 29]. Отравление кадмием в хронической форме разрушает печень и приводит к тяжелейшему нарушению функции почек. При пероральном приеме соединений кадмия, в качестве противоядия применяют альбумин с  $\text{NaHCO}_3$ .

На данный момент отсутствует специальная терапия для лечения отравления кадмием, а хелатирующие агенты ( $\text{CaH}_2\text{ЭДТА} + \text{Na}_2\text{H}_2\text{ЭДТА}$ , 2,3-димеркаптопропанол-1) могут способствовать перераспределению кадмия в почки, что также опасно. Несколько ослабить отравление кадмием может обильный прием фосфатов, витамина D, цинка, кальция и белковая диета. Следует также учитывать, что абсорбированный кадмий из организма выводится очень медленно, и период полувыведения составляет более 10 лет. Поэтому, в течение жизни человека содержание кадмия в почках увеличивается и составляет в среднем от 0 при рождении до порядка 20 мг в преклонном возрасте [1].

Содержание кадмия в питьевых и природных водах, в продуктах питания жестко контролируется аналитическими службами. Предельно допустимые концентрации кадмия установлены в соответствующих законодательных актах и в питьевой воде составляют 0,001 мг/л [30], в морской – 0,01, в рыбохозяйственных водоемах – 0,001 мг/л [31] и в пищевых продуктах 0,02 – 0,05 мг/кг [32].

Обширное распространение кадмия в топливе, рудных отвалах, удобрениях, приводит к постепенному увеличению концентрации данного элемента в окружающей среде. Его изначально низкий уровень может значительно повышаться, в особенности, вблизи от промышленных предприятий, таких, как плавильное производство. В результате чего, работники данного производства, а также население проживающее поблизости страдает от высоких концентраций кадмия, и отравление кадмием в данной области становится главной проблемой. Основные источники поступления кадмия в атмосферу это производство стали, сжигание отходов (кадмиевые пигменты и стабилизаторы, никель-кадмиевые аккумуляторы, пластмассы); в гидросферу – полиметаллические руды и индустрия цветных металлов [33].

Отходы цементного производства, сточные воды, городской мусор, зола, об-



разующаяся при сжигании топлива, все это является основным источником поступления кадмия в почву. Фосфатные удобрения применяемые в сельском хозяйстве также вносят кадмий в пахотные земли. В сущности, он практически не связывается гумусовыми веществами [12], однако, высокую емкость по отношению к кадмию проявляют глина и илестая глина; среднюю емкость - песчаный суглинок; низкую – илистый суглинок, песчаный суглинок, супесь, песок. Содержание его в загрязненных почвах может варьироваться в пределах от 57 мг/кг до 160 мг/кг [34].

В современной промышленности кадмий применяется весьма широко: в производстве люминофоров, металлокерамики, полимеров, пигментов для фарфора и стекла, цветных телевизионных и рентгеновских экранов, искусственной кожи, гальванических покрытий [13]. Несмотря на высокую токсичность элемента, более половины его мирового производства применяется в антикоррозионном покрытии, так как кадмирование стальных изделий предохраняет их от коррозии значительно эффективнее, чем никелирование, цинкование и лужение [26].

Вне производства кадмий в организм человека и животных поступает главным образом посредством пищи и воды. Также одним из средств поступления кадмия может оказаться и табакокурение. Органические вещества содержащиеся в воде снижают доступность кадмия для организма. В тоже время, усвоение элемента водными организмами увеличивают некоторые комплексообразующие вещества, образующие гидрофобные комплексы с тяжелыми металлами, (например, дитиокарбаматы и ксантогенаты). Усвоение и токсичность кадмия увеличивается с повышением температуры, а увеличение жесткости или солености воды – уменьшает. Многие микроорганизмы, водоросли и моллюски легко аккумулируют кадмий; коэффициенты биоконцентрирования которых составляет порядка  $\sim 10^3 - 10^5$  [14, 34].

#### **1.1.4. Свинец**

В периодической системе элементов Д. И. Менделеева свинец находится в главной подгруппе IV группы; его порядковый номер 82. Строение электронных

оболочек –  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 4f^{14} 5s^2 5p^6 5d^{10} 6s^2 6p^2$ . В наружном электронном слое атома свинца расположены четыре электрона, на каждой  $p$ -орбитали в соответствии с правилом Хунда находятся неспаренные электроны, которые относительно легко переходят на орбитали взаимодействующего с ним элемента. На  $6s$ -орбитали с противоположными спинами находятся два  $s$ -электрона. Хотя они тоже являются связевыми электронами, их удаление требует значительно больших энергетических затрат [34].

Для свинца наиболее характерна степень окисления +2:  $PbO$ ,  $PbS$ ,  $PbSO_4$ ,  $PbCO_3$ ,  $PbCrO_4$ ,  $Pb(NO_3)_2$ ,  $PbC_2O_4$  и др. Соединения  $Pb(IV)$  менее устойчивы и немногочисленны:  $PbO_2$ ,  $PbF_4$ ,  $Pb(SO_4)_2$ ,  $Pb(CH_3COO)_4$  [35].

Как  $p$ -элемент IV группы и одного из больших периодов он имеет 18-электронный предвнешний и незавершенный внешний уровни. Следствием этого является его высокая поляризуемость и склонность к комплексообразованию, в том числе к образованию гидроксокомплексов, для растворимых солей свинца значительное светопоглощение в УФ-области. Почти во всех соединениях координационное число свинца превосходит величину степени окисления. Наличие энергетически доступных вакантных  $np$ - и  $nd$ -орбиталей создает условия для проявления различных значений координационного числа вплоть до 12 [36].

Состояние свинца в растворах обусловлено гидролизом и образованием полиядерных гидроксокомплексов, а потому это нужно учитывать при осмысливании полученных результатов и выборе условий проведения анализа [34]. Для иона  $Pb^{2+}$  в водных растворах характерно образование гексааквакомплекса –  $[Pb(H_2O)_6]^{2+}$  [37], однако в последние годы ведутся серьезные дискуссии по поводу акваокружения двухзарядного катиона свинца. Так, авторы в работе [38] указывают на возможность существования внутрисферных комплексов  $[Pb(H_2O)_n]^{2+}$ , где  $n=6...12$ .

Наиболее устойчивые комплексы свинец (II) образует с ионами  $S_2O_3^{2-}$  и  $P_2O_7^{4-}$ , относительно менее устойчивые – с галогенид- и нитрит-ионами. Наименее прочные – фторидные и нитратные комплексы.

Свинец с органическими веществами образует простые и комплексные соединения, которые в большинстве своем более устойчивы, чем неорганические. В качестве реагентов на свинец используют соединения различных классов органических веществ, главное место среди которых занимают азот- и серосодержащие реагенты [35].

Свинец является одним из важных металлов широко применяемых в технике, от которых во многом зависит развитие современной цивилизации. Он занимает четвертое место в группе цветных металлов по объему промышленного производства после алюминия, меди и цинка. Свинец применяется в химической, электротехнической и атомной промышленности. Большое количество металла идет на изготовление аккумуляторных батарей, а также соединений, из которых первое место принадлежит крупнотоннажному продукту – тетраэтилсвинцу. Ежегодно вырабатывается миллионы тонн этого металла призванное удовлетворить существующие потребности мирового производства. Как следствие – в окружающую среду рассеивается внушительное количество свинца с выхлопными газами и другими отходами производства. Практическое применение соединений свинца и многих природных продуктов содержащих свинец приводит к тем же результатам. В результате свинец проникает во все сферы обитания – не только вблизи промышленных центров, но также и в самые отдаленные, почти необитаемые уголки нашей планеты. В конечном итоге он попадает в организм растений, животных и человека [35].

Содержание свинца в питьевых и природных водах, в продуктах питания также контролируется аналитическими службам. Величина ПДК свинца в различных пищевых объектах составляет 0,1 – 10 мг/кг [33], в питьевой воде – 0,03 мг/л [30], в морских – 0,1 мг/л и рыбохозяйственных водоемах – 0,01 мг/л [31].

Свинец известен почти пять тысяч лет, и о его вреде для человека уже знали греческие и арабские ученые. Свинец является сильным токсикантом, оказывающим воздействие на все живые организмы [4]. Ионы этого элемента опасны не только патогенным влиянием, но также кумулятивностью, с высоким коэффициентом накопления в организме [12], малой скоростью и неполнотой выведения [39].

Абсорбированный свинец накапливается в костной ткани, откуда он потом высвобождается по причине остеопороза, становясь причиной «отложенной» токсичности. В среднем в теле современного человека содержится около 120 мг свинца.

Острое свинцовое отравление приводит к рвоте и потере аппетита; хроническое отравление постепенно приводит к анемии, нарушениям в работе почек, отражается работе нервной системы. Его действие усиливается при недостатке кальция и железа в организме. В отличие от кадмия, некоторые формы отравления свинцом эффективно излечиваются препаратами на основе Са-ЭДТА [1, 40, 41].

Токсическое действие свинца не ограничивается угнетением нервной и кровеносной систем, известно также, что он оказывает нефротоксический эффект, воздействует на контроль кровяного давления через ренин-ангиотензиновую систему, влияет на детородную функцию [42,43].

Накопленные в настоящее время данные о токсичности для человека и животных меди, цинка, кадмия, свинца, а также их соединений, указывают на проявление патогенного влияния уже при относительно небольших количествах, в связи с чем нужен надежный контроль содержания этих токсикантов на уровне и ниже ПДК в специфических отраслях производства и объектах окружающей среды.

## **1.2. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в различных объектах окружающей среды**

Большое количество экспериментальные данных по методам концентрирования и разделения обобщены и представлены в монографиях последних лет Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Л.Н. Москвина, Л.Г. Царициной, А. Мицуике [44-46], в том числе и других авторов [47-49]. В этих работах, и для концентрирования, и для разделения в основном используют одни и те же методы. Из них часто практикуемыми являются: сорбционные методы (ионообменная сорбция и хроматография), экстракция, флотация, осаждение и соосаждение, электрохимические, физические, физико-химические и мембранные методы.

При анализе природных и сточных вод на содержание микроэлементов последние предварительно концентрируют и разделяют, используя чаще всего именно сорбционные методы, в которых широко применяются ионообменные и комплексообразующие сорбенты, поэтому поиск эффективных и экономически выгодных сорбентов для аналитических целей является на сегодняшний день актуальной проблемой. Носители, модифицированные функционально-аналитическими группами, нашли широкое применение в аналитической химии: их используют для концентрирования и определения микрокомпонентов.

Высокая эффективность сорбционного концентрирования открывает возможность для определения следов ионов металлов в различных объектах с помощью распространенного лабораторного оборудования (фотометров, атомно-абсорбционных спектрометров с атомизацией в пламени). Одним из наиболее перспективных направлений современной аналитической химии является создание гибридных методов анализа. Сущность этих методов заключается в предварительном концентрировании анализируемого вещества, с последующим детектированием. В качестве последних применяют: фотометрию, люминесценцию, ИК-спектроскопию, рентгеновскую флуоресценцию, ЭПР, рентгенофотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), фотоакустическую спектроскопию и другие методы.

Предварительное сорбционное концентрирование имеет ряд преимуществ перед другими методами концентрирования.

Во-первых, при сорбции происходит концентрирование вещества, что приводит к снижению предела обнаружения.

Во-вторых, пространственное разнесение молекул анализируемого вещества на твердой поверхности должно уменьшать межмолекулярное взаимодействие, приводящие к уменьшению интенсивности и изменению характеристик сигнала.

В-третьих, гибридные методы обладают большой селективностью. Это достигается в результате избирательного поглощения анализируемого вещества и отделение его от мешающих компонентов. Сорбционное концентрирование обеспечивает избирательность выделения микрокомпонентов, высокие значения коэффициентов концентрирования, легкую регулировку параметров процесса. Сорбционное

концентрирование и разделение элементов с помощью хелатообразующих сорбентов может выполняться статическим и динамическим методами [50].

Под термином «хелатообразующие сорбенты» понимают полимерные (как органические, так и неорганические) соединения, в структуру которых входят функциональные группы, способные образовывать с ионами элементов внутрикомплексные (хелатные) соединения [51]. Часто хелатообразующие сорбенты наряду с хелатными группами могут содержать также ионообменные группы. Следствием этого, при сорбции элементов данными сорбентами имеет место, как процесс комплексообразования, так и ионного обмена [52]. Концентрирование микроэлементов с помощью хелатообразующих сорбентов характеризуется простотой и экспрессностью выполнения концентрирования, показывает высокую эффективность извлечения (так коэффициенты распределения могут достигать  $10^5$ – $10^6$ ). Применение для синтеза хелатообразующих сорбентов гидрофильных высокопористых полимерных матриц позволяет достаточно быстро проводить концентрирование из больших объемов растворов, например, скорость пропускания растворов может составлять  $30$ – $50$  мл·мин<sup>-1</sup> [53].

В последнее время, среди методов концентрирования катионов металлов из растворов, все чаще используется сорбционное извлечение с применением хелатообразующих сорбентов [52, 54-63]. Донные отложения, поверхностные воды и почва, руды и горные породы являются типичными объектами химического анализа, для которых с высокой эффективностью применяются методы на основе хелатообразующих сорбентов. В биологических пробах применение сорбционных методов концентрирования и выделения следовых количеств тяжелых металлов слабо развито, хотя в этом есть обоснованная необходимость. Использование хелатообразующих сорбентов в процессе пробоподготовки дает возможность не только выделить микроэлементы, попутно отделив от макрокомпонентов, но и уменьшить объем анализа, существенно сократив количество подготовительных этапов анализа и временных затрат на их выполнение; в отдельных случаях может быть использовано концентрирование микроэлементов непосредственно из пробы.

Необходимо отметить тот факт, что к настоящему моменту единой классификации, которая бы охватывала весь спектр сорбентов, не существует. Данное обстоятельство можно объяснить сложным составом, чрезвычайным многообразием структур и свойств, которые к тому же могут сильно зависеть от внешних условий. Тем не менее, можно выделить отдельные базовые классификационные признаки: природа и строение полимерной матрицы, способ функционализации сорбента. Природу полимерной основы делят, на органическую и неорганическую. Наиболее известные среди неорганических матриц: активные угли, кремнеземы, моноэлементные и полиэлементные оксиды и гидроксиды. В качестве органической полимерной основы для синтеза сорбентов применяют природные полимеры и продукты их переработки (целлюлоза, вискозный шелк, пектины, лигнин, хитин, хитозан и др.) полимеры линейного или пространственного строения, полученные поликонденсацией или полимеризацией (полистирол и его сополимеры, полиметакрилатные, полиэтилениминные, полиакрилонитрильные, поливинилпиридиновые и др) [64].

### **1.3. Сорбционное концентрирование микроколичеств ионов элементов**

#### ***1.3.1. Методы концентрирования ионов металлов на неорганических сорбентах***

Возможности подбора и синтеза неорганических сорбентов с заданными свойствами практически неисчерпаемы. Это объясняется тем, что в качестве сорбентов можно использовать неорганические соединения многих классов (оксиды, гидроксиды, сульфиды, фосфаты, алюмосиликаты, гетерокислоты и их соли, ферроцианиды и др.). Практическое использование этих сорбентов обусловлено прежде всего их высокой селективностью, а также химической, термической и радиационной устойчивостью [65].

Среди неорганических сорбентов наиболее распространенными являются сорбенты на основе активированных углей и соединений кремния (в основном оксида кремния, как гидратированных, так и негидратированных его форм).

### **Сорбенты на основе соединений кремния**

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) широко применяют в аналитической химии, биохимии. Достоинства ХМК – это высокая скорость установления сорбционного равновесия (обусловлено жесткостью каркаса и малой толщиной привитого слоя), механическая прочность и ненабухаемость частиц; легкость и полнота десорбции сорбированных компонентов небольшими объемами элюентов (позволяет значительно сократить время отбора пробы). ХМК получают ковалентной иммобилизацией различных органических соединений, в том числе гидрофобных, на поверхности кремнеземов. Наиболее универсальны аморфные пористые кремнеземы, так как их структурные характеристики можно достаточно просто изменять в процессе синтеза. Например, метод синтеза модифицированных полисилоксанов – «золь-гель» метод, который позволяет модифицировать матрицу сорбента посредством изменения ее общей структуры, для повышения термостойкости и химической устойчивости материала. ХМК различают по типу привитого радикала, типу прививки этого радикала и количеству оставшихся незамещенными силанольных групп [66]. Здесь нужно отметить, что важным параметром, определяющим сорбционную эффективность ХМК, является соотношение количества введенных группировок и остаточных силанольных групп [67,68].

В работе [69] представлены данные синтеза и исследования 6 кремнийорганических сорбентов, из которых наибольшей избирательностью к ионам меди (II) обладают полисилоксаны, содержащие иминодипропионатные и иминофенилпропионатные группы [70].

Авторами [71] получен путем гидролитической поликонденсации тетралкилсиланов с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисиланом ряд аминпропилированных сорбентов, которые проявляют высокие сорбционные характеристики в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ .



В работе [72] показано, что силикагель, модифицированный 2,5-меркапто-1,3,4-тиадиазолом, можно применить для сорбционного концентрирования микрокомпонентов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ . В качестве элюента для меди авторы применяли смесь (9:1) ацетона и хлороводородной кислоты, а для десорбции других катионов использовали этанольный раствор хлороводородной кислоты с концентрацией 0,5 М. Модифицированный сорбент применен для определения следовых количеств ионов в техническом этаноле для разделения смеси Cu–Co, Cu–Ni, Cu–Cd, Cu–Pb.

Описана методика концентрирования микроколичеств Cu, Zn, Cd, Pb и Hg из водных и водно-солевых сред с последующим их количественным определением. Принцип основан на сорбции на силикатной глине при pH 6–8 и последующим элюированием водным раствором винной кислоты с концентрацией 0,5 М. Также авторами исследованы основные термодинамические и сорбционные характеристики сорбента [73].

Авторами [74] изучена сорбция  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  на силикагеле 100 импрегнированном цинконом и аликватом 336, при pH 1 – 9. Десорбцию проводили растворами хлорной и соляной кислот в диапазоне концентраций 0,0001–0,5 М. Сорбент модифицированный цинконом предложено использовать для очистки от свинца, цинка, меди и кадмия водных растворов некоторых солей, а также для разделения и концентрирования элементов перед их определением атомно-абсорбционным методом.

Авторами [75] изучена сорбция на силикагеле с закрепленными на поверхности иминосалицильными группами ионов Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II) из этанольных растворов. Показана эффективность модифицированного сорбента по отношению к перечисленным ионам элементов. Максимальная сорбция достигается уже за 10 мин. Определена емкость сорбента, изучено влияние анионов и температуры, получены изотермы адсорбции. Коэффициент распределения составляет для Fe (III) – 450 мг/г, Co (II) – 140 мг/г, Ni (II) – 110 мг/г, Cu (II) – 360 мг/г, Zn (II) – 300 мг/г, Cd (II) – 220 мг/г. Катионы десорбировали этанольными растворами лимонной кислоты с концентрациями 1,2–2,5 М.

В работе [76] описан сорбент в виде нанесенного на силикагель 3-метил-1-фенил-4-стеароил-5-пиразолон, который использовали для предварительного концентрирования следовых количеств Co (II), Ni (II), Cu (II) из больших объемов пробы для последующего их определения методом ААС. Указанные элементы поглощаются сорбентом количественно из водных растворов с  $\text{pH} > 4$ , а десорбируются раствором соляной кислоты с концентрацией 1 М. Авторы указывают на степень концентрирования порядка 40. После 10 циклов сорбции – десорбции сорбент не теряет своей эффективности. Приведённый сорбент использовался в методике при определении примесей кобальта, никеля, меди в водопроводной воде и в хлориде натрия.

В работе [77] приводится описание использования иммобилизованного на силикагеле 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола для разделения ионов Co (II), Ni (II), Cu (II) и других ионов при концентрировании на уровне 1 мл. Для разделения Cu (II) и Co (II) через колонку пропускают раствор, содержащий по 20 мкг Cu (II) и Co (II) при  $\text{pH} 6$ , вначале десорбируют медь 0,1 М раствором тиомочевины в 0,02 М соляной кислоты, после вымывают кобальт смесью 0,2 М раствора соляной кислоты с ацетоном в соотношении 1 : 4. При десорбции никеля используют 0,2 М хлорной кислоты. Авторами предложено разделять смеси меди с кадмием или марганцем подобным образом. Емкость сорбента составляет  $3,1 \cdot 10^{-6}$  моль/г меди,  $1,8 \cdot 10^{-6}$  моль/г кобальта или никеля. Авторы указывают на степень концентрирования порядка 100.

Авторы в работе [78] представили данные исследования сорбции ионов Mn(II), Fe(III), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) на концентрирующих патронах, заполненных кремнеземом химически модифицированным иминоацетатными группами. Описана методика группового концентрирования микроколичеств указанных металлов из природных вод с последующей десорбцией и определением атомно-абсорбционным и спектрофотометрическим методами.

Предложена методика предварительного концентрирования микроколичеств ионов Cu (II), Cd (II), Co (II), Fe (II), Ni (II), Pb (II) и Zn (II) из водных растворов с

последующим определением атомно-эмиссионным методом анализа с индукционной плазмой или пламенной ААС. Сущность методики заключается в сорбции комплексов элементов с 2-(5-бром-2-пирилизазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропиламино)фенолом на колонке с силикагелем (С18) из водного раствора при pH 5,0. Для элюирования используется 1 М раствор соляной кислоты. Методика использована при определении следовых количеств тяжелых металлов в коммерческих препаратах  $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  и  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  [79].

В работе [80] представлен кремнийорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилсилоксан (ПЭАППС), имеющий в своем составе 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы. Проведена апробация ПЭАППС для сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Ni}$  (II),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Pb}$  (II) в водопроводной воде, которая показала перспективность применения рассматриваемого полисилоксана для анализа реальных объектов.

Кремнезем, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолином-5-сульфокислотой ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin) авторами [81] использован в сорбционно-люминесцентном определении алюминия. Определению алюминия не мешают  $10^2$ – $10^3$  – кратные количества  $\text{Ca}$  (II),  $\text{Mg}$  (II),  $\text{Sr}$  (II),  $\text{Cd}$  (II), 10-кратные –  $\text{Fe}$  (III) – в присутствии 0,01 %-ной аскорбиновой кислоты, кратные количества –  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Co}$  (II). Предложена методика для определения  $\text{Al}$  (III) в питьевой и минеральной воде.

В работе [82] сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin использован в методике сорбционно-атомно-эмиссионного определения содержания  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Co}$  (II),  $\text{Ni}$  (II),  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Fe}$  (III),  $\text{Al}$  (III) и  $\text{Mn}$  (II) в природных водах.

Авторами [83] разработаны тест-методики определения меди, железа и кобальта с пределами визуального обнаружения 0,05, 0,01 и 0,1 мкг соответственно, с использованием тест-средств на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином линейного строения и рядом сульфопроизводных органических реагентов: 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролинсульфоокислоты, 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты, пирокатехин-

3,6-дисульфокислоты, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

В работе [84] изучены химико-аналитические свойства кремнезема модифицированного, аминодифосфоновой кислотой, представлены результаты применения сорбента в сорбционно-атомно-абсорбционном определении Cu (II), Zn (II), Fe (III) в морской, речной и питьевой воде.

Авторами [85] исследован кремнезем, химически модифицированный бензоилфенилгидроксиламинол, для применения в твердофазном спектрофотометрическом определении Fe (III). Определены условия, обеспечивающие практически полное извлечение железа из растворов модифицированным кремнеземом, предложена методика сорбционного концентрирования Fe (III), с последующим измерением диффузного отражения сорбента.

В работе [86] описаны сорбенты на основе кремнезема силохром С-80, химически модифицированного 2-амино-тиазолом и тиазолилазосоединениями – 4-(2'-тиазолилазо)резорцином, 2-(2'-тиазолилазо)-5-диэтиламинофенолом, 1-(2'-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой. Определены оптимальные условия сорбции ионов Cu (II), Zn (II), Ag (I), Pb (II), Pd (II), Bi (III) и In (III) сорбентами: интервалы pH, коэффициенты разделения, время установления сорбционного равновесия в системах сорбент – элемента при оптимальной условиях.

Авторами [87] исследована сорбция ионов Zn (II), Cd (II) и Fe (III) на силикагеле химически модифицированном N-пропил-N''-[1-(2-тиобензтиол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами. Сорбцию проводили в статическом и динамическом режимах. Определены оптимальные условия сорбции ионов указанных элементов: pH раствора, соотношение сорбент – элемент, скорость потока, состав элюента. Показано, что Zn (II) сорбируются на 80 % при  $\text{pH} \geq 6,0$ , Cd (II) – на 85 % при  $\text{pH} \geq 9,0$ , а Fe (III) – 95 % при  $\text{pH} \geq 4,5$ .

В работе [88] описано применение силикагеля в качестве сорбента для концентрирования меди, цинка и кадмия из вод. Приведены результаты исследований по определению оптимальных условий сорбции и десорбции в статическом режиме. Содержание рассматриваемых ионов металлов во фракциях элюента анализируют

методом ААС. Показано, что степень извлечения меди составляет  $99,5\pm 0,3\%$ , кадмия –  $95,4\pm 0,4\%$  и цинка –  $99,3\pm 0,3\%$ .

### **Сорбенты на основе активированных углей**

Характерной особенностью углеродных сорбентов, определяющей некоторые специфические свойства относительно других гидрофобных сорбентов, является то, что их структура сформирована дегидрогенизованными полиароматическими фрагментами с сопряженными системами  $sp^2$ -связей. Отсутствие в этой структуре атомов водорода делает возможным более тесный контакт молекул растворенного вещества с поверхностью сорбента, в отличие от углеводородных цепей полимерных органических сорбентов [89]. Классическим представителем углеродных сорбентов является графитированная термическая сажа (ГТС), которую получают путем прокаливания, без доступа воздуха при температуре  $3000\text{ }^\circ\text{C}$ , саж различного происхождения. Углеродные сорбенты находят применение для концентрирования полярных органических соединений, где они обнаруживают высокую эффективность, например, их часто используют для извлечения из различных природных вод полярных пестицидов [90].

Авторами [91] синтезированы высокопористые активированные угли для сорбционного извлечения тяжелых металлов, полученные из растительного лигно-целлюлозного сырья – кизиловой косточки – путем химического активирования с использованием ортофосфорной кислоты. Исследована сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов, определен сорбционный ряд:  $\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$ .

Из-за высокой летучести соединений рения и малого его содержания в природных материалах аналитическая химия рения представлена небольшим количеством методов и методик, основными недостатками которых являются их невысокая чувствительность и неудовлетворительная воспроизводимость. Авторами [92] предложена методика инверсионного вольтамперометрического определения ре-

ния с предварительным сорбционным отделением перренат-ионов активированным углем. В данной работе показано, что процесс сорбции описывается изотермой Лэнгмюра, характерной для однородных поверхностей.

В работе [93] исследовано сорбционное извлечение микроколичеств палладия (II) природными и синтетическими углями из солянокислых многокомпонентных модельных и технологических растворов и установлено, что палладий (II) полностью и селективно отделяется от ионов сопутствующих тяжелых металлов. Найденный эффект положен в основу разработки сорбционно-каталитического селективного метода определения малых количеств палладия в растворах сложного состава.

Предложена методика концентрирования металлов в виде комплексов с хромазуролом S на активированном угле с последующим определением методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной плазмой в варианте проточно-инжекторного анализа. Изучено влияние  $KNO_3$ , D-глюкозы и сахарозы на полноту сорбции хелатов Cu, Fe и Mg. В работе также приводятся результаты исследований активированных углей различного способа приготовления [94].

Разделительная способность активных углей и модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов исследована в работе [95]. Авторами показано, что ряд селективности при извлечении катионов из водного раствора представлен последовательностью:  $Ag^+ > Cu^{2+} > Pb^{2+}$ . Модифицирование фуллеренами активного угля повышает селективность адсорбции, особенно при извлечении ионов серебра из смеси катионов меди и серебра.

С использованием активированного угля, модифицированного N,N'-диацетил-4-бромо-2,6-ди(аминометил)фенолом, авторы [96] разработали чувствительный, простой и относительно быстрый метод сорбционно-атомно-абсорбционного определения следовых количеств Ni, Cu, Cd, Zn в воде и растительных объектах. Предел обнаружения для анализируемых ионов: 2,5 мкг/мл для Ni, 2,4 мкг/мл для Cu, 1,9 мкг/мл для Cd и 2,1 мкг/мл для Zn.

В работе [97] рассматривается порционный способ удаления ионов меди из питьевой воды с использованием коммерческого сорбента Chemviron CPG-LF. В

статье представлены результаты исследований зависимости степени сорбции от рН, времени контакта фаз, количества активированного угля, начальной концентрации металла. Установлены оптимальные значения: рН – 4 , количество активированного угля – 750 мг, время контакта фаз – 45 мин, начальная концентрации меди – 10 мг/л. На основе полученных данных предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди в питьевых водах.

Авторами [98] приведены результаты исследований извлечения активированным углем микроколичеств элементов. Установлено, что на поверхности угля происходит множество процессов: поверхностное осаждение, ионный обмен, реакции восстановления, неспецифическая сорбция, и образование хелатных комплексов. Приведен ряд элементов, расположенных в порядке увеличения сродства к активированному углю:  $\text{NH}_4^+ < \text{Na}^+ < \text{Rb}^+ \ll \text{Cs}^+ < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Cd}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Co}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Pb}^{2+} < \text{Al}^{3+} \ll \text{Cu}^{2+} \ll \text{Fe}^{3+}$ .

Доступность и дешевизна являются основным аргументом применения активированных углей для концентрирования следовых количеств ионов металлов из природных объектов. Тем не менее, основным недостатком все же остается достаточно низкая избирательность по отношению к отдельным элементам и группам элементов, а применение модификаторов поверхности, всевозможных соосаждителей не приносит ощутимых результатов. Это объясняется высоким сродством к большинству элементов и неспецифическим характером сорбции. Сюда же можно отнести невысокую сорбционную ёмкость и недостаточную полноту восстановления сорбционных свойств после регенерации. В связи с этим целесообразность многократного применения углеродных сорбентов для избирательного извлечения следовых количеств элементов из растворов сложного состава связано с рядом трудноразрешимых задач.

### **1.3.2. Методы концентрирования ионов металлов на органических сорбентах**

#### **Сорбенты из сырья растительного и животного происхождения**

Почти неограниченные запасы сырья растительного и животного происхождения, низкая стоимость, простая технология получения, а также довольно высокие сорбционные и фильтрационные характеристики сорбентов побуждает многих исследователей изучать данные материалы. Следует отметить, что они являются органической частью существующих экосистем и в наибольшей степени соответствуют экологическим требованиям безопасности утилизации отработанных сорбентов. Поэтому последнее время особенно много внимания уделяется отходам пищевой и текстильной промышленности.

Изучены сорбционные свойства азотсодержащих полифункциональных анионитов на основе отходов древесины по отношению к ионам Pt (IV). Определены емкостные характеристики биodeградируемых фитосорбентов в зависимости от концентрации ионов металла в растворе и pH среды. Установлено, что химически модифицированные природные полимеры способны количественно извлекать ионы платины из слабокислых растворов с содержанием Pt 0,1–0,3 г/л [99].

В работе [100] показана возможность применения шерсти и отходов вальновойлочного производства для очистки и сорбционного концентрирования ионов  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ . Исследован процесс сорбции для изучаемых сорбентов по отношению к ионам данных металлов в нейтральной и кислой среде, представлены максимальные значения сорбционной емкости.

Авторами [101] представлено описание получения трех типов целлюлозных фильтров, содержащих группы ЭДТА, 8-гидроксихинолина и 8-гидроксихинолин-5-сульфокислоты. Описанные материалы использованы для группового извлечения микроколичеств элементов из растворов, в состав которых входят щелочные и щелочноземельные металлы. Сорбцию проводят с использованием микроколонок в динамическом режиме, с массой сорбента до 200 мг. Определены оптимальные условия концентрирования Fe, Cu, Zn, U, Cr, Mn, Co, Ni, Al, Cd, Pb. В качестве



элюента используют 3 М азотную кислоту. Десорбированные элементы анализировали методом АЭМС с ИНП. Приведены результаты оценки аналитической эффективности указанных сорбентов.

Авторы [102] разработали сорбционно-рентгенофлуоресцентные методы определения алюминия и урана в водах. Предварительное концентрирование проводили на тонкослойных целлюлозных фильтрах. Предел обнаружения урана составил 0,004 мкг/мл, алюминия – 0,03 мкг/мл. Правильность определения элементов подтверждена при анализе речной, морской, минеральной и водопроводной воды.

Сорбционные свойства природных целлюлозосодержащих материалов – древесных опилок, короткого льняного волокна, стеблей и косточек винограда, свекловичного жома, стеблей топинамбура по отношению к ионам  $\text{Cu (II)}$  для систем: вода –  $\text{CuSO}_4$  и портвейн –  $\text{CuSO}_4$  исследованы авторами [103]. В статье приводятся результаты исследований, которые показали, что из водных растворов данные сорбенты извлекают медь на 65–95 %, однако в алкогольном напитке рассматриваемые субстраты оказались малоэффективными, за исключением стеблей топинамбура, для которых степень извлечения достигала 90 %.

В качестве сорбента на ионы цинка (II) авторы [104] исследовали продукты растительного происхождения, содержащие целлюлозу и белковую составляющие – пшеничные отруби и соевую муку. В работе указываются время достижения сорбционного равновесия и сорбционная емкость в системе сорбент – водный раствор  $\text{ZnSO}_4$ , также приводятся исследования ИК спектров сорбентов, которые свидетельствуют об участии функциональных групп целлюлозных и белковых полимеров в сорбции ионов цинка.

Авторами [105] в работе исследован сорбент на основе агарозы модифицированную 8-гидроксихинолином по отношению к ионам переходных металлов. На его основе разработана и апробирована методика колоночного концентрирования микроколичеств ионов d-элементов из сточных вод, пригодная для дальнейшего использования в методах атомно-эмиссионной спектроскопии с индукционной

плазмой. Данный сорбент позволяет проводить концентрирование при высоких скоростях потока через колонку.

Целлюлозные фильтры, импрегнированные триоктиламином, предлагают авторы [106] для сорбционного концентрирования палладия из хлоридных растворов. Палладий количественно извлекается из модельных растворов, содержащих  $10^5$ -кратные количества породообразующих и сопутствующих элементов, а также из растворов, полученных после кислотного разложения сульфидной руды и некоторых горных пород. Определены термодинамические и кинетические параметры сорбции элемента. Высокие значения коэффициентов распределения и диффузии палладия в фазе сорбента обеспечивают эффективное извлечение элемента в динамических условиях.

Авторами [107] синтезированы и исследованы целлюлозные материалы, с химически иммобилизованными азогидразонными группами. Для данных сорбентов показана возможность как статического, так и динамического извлечения  $\text{Co}^{2+}$  из морской воды и почвенной вытяжки.

Сорбенты, полученные из сырья растительного и животного происхождения, для концентрирования микроэлементов имеют преимущество перед синтетическими из-за невысокой стоимости и доступности. Также нужно отметить, что данные сорбенты невозможно использовать многократно, либо из-за невысокой степени десорбции, либо из-за разрушения матрицы сорбента, поэтому чаще всего после концентрирования материал подвергают термической деструкции. В связи с этим многократное применение сорбентов на основе сырья растительного и животного происхождения для избирательного концентрирования следовых количеств элементов зачастую не рационально.

### **Синтетические органические сорбенты**

Синтетические органические сорбенты отличаются высокой стоимостью и сложностью утилизации, однако высокая поглотительная способность, однородность состава, а также возможность кастомизации свойств определяет широкое

применение во многих сферах деятельности человека, в том числе и в аналитической практике.

В работе [108] исследована сорбция ионов железа, меди и свинца на носителях силохром С-120, энтеросгель, АВ-17, полисорб, нековалентно модифицированных 8-гидроксихинолином, 8-гидроксихинолин-5-сульфокислотой и 5,7-дибром-8-гидроксихинолином. Определены оптимальные условия сорбции. Сорбции не мешают  $10^3$ -кратные избытки натрия, магния, калия, кальция. Авторами разработаны методики определения на пробах воды и почвы г. Саранска. Оценена систематическая погрешность определения с использованием модельных растворов в варианте «введено – найдено». Относительное стандартное отклонение не превышает 0,08 при  $n = 5$ .

Авторами [109] исследованы физико-химические свойства полимерных комплексообразующих сорбентов с о-гидрокси(1-азо-1)о'-гидрокси-функциональной комплексообразующей группировкой. Определены оптимальные условия сорбции Cr (III) и Mn (II) (кислотность среды, температура, время), сорбционная емкость сорбентов, константы устойчивости комплексов. Установлены количественные корреляционные зависимости между константами диссоциации  $pK_a'$  функциональной группы сорбента и  $pH_{50}$  комплексообразования исследуемых элементов, между  $pK_a'$  и устойчивостью образуемых комплексов ( $\lg\beta$ ), а также между  $pK_a'$  и энергией депротонирования ( $E_{депр}$ ) гидроксогруппы сорбентов, находящейся в *пара*-положении к введенному заместителю. Установленные количественные корреляционные зависимости позволяют осуществлять целенаправленный прогноз физико-химических параметров сорбентов, их комплексов и процесса сорбции марганца (II) и хрома (III) с целью выделения и концентрирования данных ионов металлов из объектов различного химического состава.

Для сорбционного концентрирования Ni (II), Zn (II) и Cd (II) из водных растворов авторами [110] предложены полимерные нитроцеллюлозные мембраны модифицированные N-(тио)фосфорилированными (тио)мочевинной и (тио)амидами. Константы связывания ионов металлов с иммобилизованными реагентами в 1,5–

2,5 раза больше, чем с мономерными лигандами в растворе. Коэффициенты концентрирования составляют 1950–3500. Разработан способ сорбционного концентрирования и извлечения Ni(II), Zn(II), Cd(II) в виде комплексных соединений с применением нитроцеллюлозных мембран, модифицированных N-(тио)фосфорилированными тиомочевинами и тиоамидами.

В работе приводится методика [111] сорбционно-атомно-абсорбционного и хроматографического определения Zn (II), Cd (II) и Pb (II) в природных и питьевых водах. В основе лежит предварительное групповое концентрирование ионов металлов полимерным комплексообразующим сорбентом – поли[4-(2окси-3-карбокси-5-нитрофенил-1-азо)стирол]. Извлечение Zn (II), Cd (II) и Pb (II) происходит в статических условиях при pH 5–6. Методом добавок проверена правильность методики. Относительное стандартное отклонение в диапазоне 0,02–0,04.

Результаты исследований физико-химических и аналитических свойств ряда полимерных хелатообразующих сорбентов с о-амино-азо-о'-окси-функциональной группой представлены в работе [112]. Авторами исследована избирательность действия сорбентов при конечном определении Sr методом пламенной фотометрии. Разработана методика пламенно-фотометрического определения Sr в воде с предварительным его извлечением сорбентом полистирол-2-амино-азо-2'-окси-5'-бензолсульфокислота. Методика использована при анализе содержания стронция в природных, питьевых и технологических водах.

В статье [113] представлены результаты исследования поведения платиновых металлов при сорбции волокнистыми «наполненными» сорбентами ПОЛИОРГС в статических условиях в зависимости от концентрации соляной кислоты и времени контакта раствора с сорбентом. Для концентрирования платиновых металлов в динамическом режиме выбран сорбент ПОЛИОРГС 17-н с функциональными группами 1,3(5)-диметилпиразола. С использованием метода динамических выходных кривых определены равновесные и кинетические характеристики процесса сорбции Pt (IV) сорбентом ПОЛИОРГС 17-н из 1 М HCl. Рассчитаны параметры сорбционного концентрирования платины на дисках сорбента ПОЛИОРГС 17-н с ис-

пользованием модели динамики сорбции для линейной изотермы и внешнедиффузионной кинетики. Выбраны условия группового концентрирования Au (III), Pt (IV), Pd (II) (и родия (III) в присутствии SnCl<sub>2</sub>) в динамических условиях для последующего определения металлов в сорбенте. Полученные данные применены для динамического сорбционного концентрирования при определении платины, палладия и золота в модельных растворах, в растворах стандарта на медной основе и в промышленных продуктах.

С использованием имидазолиевых и фосфониевых ионных жидкостей синтезированы новые твердофазные экстрагенты для концентрирования благородных металлов. Выбраны ионные жидкости и определены условия их закрепления на различных твердых матрицах. Изучены сорбционные свойства полученных твердофазных экстрагентов по отношению к платине (IV) в солянокислых растворах. Твердофазные экстрагенты, полученные закреплением бромида 1-гексадецил-3-метилимидазолия и хлорида тригексилтетрадецилфосфония на полимерных матрицах, обладают хорошими кинетическими свойствами и избирательностью в 1 М HCl и могут быть использованы для концентрирования Pt (IV), Pd (II) и Au (III) в комбинированных методах их определения [114].

Работа авторов статьи [115] посвящена сорбционному концентрированию меди (II) из различных растворов на ряде комплексообразующих ионитов и последующему определению Cu (II) в фазе амфотерного ионита на основе производного полиакриламида макросетчатой структуры спектроскопией диффузного отражения. Исследованы сорбционные свойства ионитов и рассчитаны кажущиеся константы устойчивости комплексов меди в фазе ионообменников. Предложен сорбционно-спектроскопический метод определения Cu (II) в водных растворах. Градуировочный график линеен в интервале концентраций 0,05–3 мг/л (объем пробы 25 мл), предел обнаружения составляет 0,03 мкг/мл. Присутствие Ni (II), Co (II), Cr (III), Fe (II, III), Zn (II), а также ионов C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> и PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (100-кратные избытки) не мешает определению Cu (II).

В работе [116] определены оптимальные условия сорбционного концентрирования технеция (VII) волокнистыми "наполненными" сорбентами ПОЛИОРГС-4-н,

-17-н и АВ-17-н из водных сред, в том числе из грунтовых вод. Исследованы спектры диффузного отражения комплексов технеция (IV) с  $\text{SCN}^-$  ионами и тиомочевой, как в отсутствии, так и в присутствии переходных элементов. Показано, что определению  $10^{-3}$  моль/л Tc (VII) в растворе  $10^{-3}$  моль/л  $\text{HNO}_3$  не мешает присутствие даже 100-кратного избытка таких ионов, как  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ . Разработан сорбционно-фотометрический метод определения Tc (VII) в водных растворах с пределом обнаружения  $> 10^{-5}$  моль/л. Показана возможность определения до  $10^{-6}$  г технеция по спектрам диффузного отражения на диске сорбента АВ-17-н диаметром 10 мм в сложных по составу растворах, в том числе и в растворах, моделирующих грунтовую воду близ оз. Карачай (ФГУП "ПО "Маяк").

Авторами [117] изучена система Pb(II) – тиосульфат – ПАНВ-АВ-17 (волоконистый материал наполненный анионообменником АВ-17). Методом спектроскопии диффузного отражения определяли свинец посредством реакции с 4-(2-пиридилазо)-резорцином (ПАР) на твердой фазе. Установлены оптимальные условия сорбции и определения свинца: pH  $4,5 \pm 0,5$  и 10 соответственно, также приведены данные об избирательности определения. Стандартное отклонение приведенной методики определения свинца в пресных водах не более 0,25, предел обнаружения 0,01 мг/л.

В работе [118] приведена методика определения микроколичеств Cd в проточно-инжекционной системе в режиме on-line с применением твердофазной экстракции для предварительного его концентрирования. Авторы исследовали ряд сорбентов, среди которых сорбент Cellex P показал наилучшие характеристики удерживания, фактора концентрирования (260). Регистрацию Cd проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии. Предела обнаружения Cd данной методикой составил 0,7 мкг/л, а относительное стандартное отклонение 0,056.

Разработана высокоэкспрессная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn и Cd в сточных и природных водах. Стадия концентриро-

вания в колонке заполненной сорбентом ДЕТА с диэтилентриаминовыми группами. Изучено воздействие различных факторов на процессы сорбции и элюирования [119].

В работе [120] описан высокоселективный метод позволяющий использовать сорбенты на основе пенополиуретана для группового концентрирования металлов. Показана принципиальная возможность определения ряда ионов металлов на пенополиуретане в виде оксихинолилатных (Hg, Pb) и роданидных (Fe, Co, Hg) комплексов методом рентгенофлуоресцентного анализа (концентрация элементов в пробе воды 0,01 – 10 мкг/мл). Предварительное концентрирование позволяет уменьшить предел обнаружения на 2 – 3 порядка по сравнению с рентгенофлуоресцентным определением элементов в пробах воды без стадии концентрирования.

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение ионов Cr (III), Cu (II), Ni (II), Pb (II) в морской воде предложено авторами [121] с использованием сорбента амберлит-2000. Сущность методики основана на сорбции ионов элементов в виде комплексов с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Десорбируют металлы смесью 1 М HNO<sub>3</sub> – ацетон. Элюат анализируют методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламени. Относительное стандартное отклонение описанной методики составляет 0,09.

В работе [122] исследованы химико-аналитические и физико-химические свойства сорбента полистирол-азо-теофиллина. На основе данного сорбента авторами разработана методика определения Cu, Fe и Zn в природных и питьевых водах, со стадией предварительного концентрирования, методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Относительное стандартное отклонение – 0,02 – 0,04. Правильность методики показана на модельных растворах.

Разработана методика [123] динамического сорбционного концентрирования Fe, Co, Pb, Cd и Cr с сорбентом Ambersorb 563. Показана эффективность использования аммиачно-хлоридной буферной системы (pH 9) для количественного извлечения указанных элементов. Десорбцию проводили 5 мл HNO<sub>3</sub> с концентрацией 0,25 М и со скоростью потока элюента 5 мл/мин. Методика использована для определения ионов Cr, Fe, Co, Cd и Pb в питьевой и морской воде. Степень извлечения

указанных металлов более 95 %. Предел обнаружения составляет для Cd 0,33 мкг/л, а для Pb 72 мкг/л. Относительное стандартное отклонение – менее 0,10.

Авторы [124] получили новые сорбенты на основе нетканого полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионитом АВ-17, модифицировав серосодержащими гетарилформазанами различного строения. В работе изучены свойства данных сорбционных материалов касаясь некоторых ионов тяжелых металлов. Выбраны сорбенты проявляющие селективность по отношению к ионам  $\text{Cu}^{2+}$  в присутствии  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$ .

Описана [125] методика группового концентрирования ионов Al (III), Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Cu (II), Ni (II), Cd (II) и Pb (II), из растворов на микропористом катионообменнике КУ-23 модифицированном пиридил-азо-резорцином и последующим фотометрическим определением данных металлов. Изучено влияние анионов: галогенид-, сульфат-, ортофосфат-, карбонат-, нитрат-ионов в виде натриевых и калиевых солей, а также органических анионов – оксалат, тартрат, ЭДТА на сорбцию элементов. Методика разработана для определения перечисленных ионов металлов в водопроводной воде. Относительное стандартное отклонение методики составило 0,01 – 0,2, при  $n=3$ , предел обнаружения –  $5 \cdot 10^{-6}$  % (масс.).

Полимерные хелатообразующие сорбенты, содержащие в орто-положении к фенольной гидроксильной группе, различные заместители изучены в работе [126]. Установлены физико-химические характеристики сорбционных материалов: полная сорбционная емкость, содержание функционально-аналитических групп, рК ионизации, оптимальный диапазон рН сорбции Mn (II), Fe (III), Cu (II), Zn (II) и Pb (II). Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения указанных элементов в природных и сточных водах с применением сорбента – полистирол-азо-*o*-оксибензилиминодиуксусной кислоты. Методика позволяет определять ионы данных металлов на 1,5 – 3 порядка ниже ПДК.

Новые комплексообразующие сорбенты на основе сополимера полистирола с дивинилбензолом и различными привитыми функционально-аналитическими группами представлены в работе [127]. Исследованы физико-химические характеристики сорбентов, а также их сорбционные свойства по отношению к ряду ионов



тяжелых металлов. Авторами разработаны методики определения Sc V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Ag, Cd, Zr, Nb, Au, Pb и Bi, в почвах, горных породах, природных и сточных водах. Относительные стандартные отклонения методик находятся в пределах 0,02 – 0,1.

Полимерные хелатообразующие сорбенты на основе полистирол-азо-салициловой кислоты с Br-, NH<sub>2</sub>-, NO<sub>2</sub>-, SO<sub>3</sub>H-, AsO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>-заместителями синтезированы авторами работы [128] с целью изучения возможности концентрирования ионов Co (II), Ni (II) и Cu (II). Представлены результаты исследований условий сорбции и десорбции рассматриваемых ионов элементов.

На основе Amberlite XAD-4 синтезирован новый комплексообразующий полимерный сорбент с химически привитыми группами п-трет-бутил-каликс[8]арена [129]. В работе приводятся результаты исследования сорбции ионов Fe (II), Co (II), Ni (II), Cu (II), Zn (II), Cd (II), Pb (II), Th (IV) и U (VI) от pH, продолжительности контакта фаз, присутствия мешающих ионов K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Ca<sup>2+</sup>. Также установлена сорбционная емкость нового сорбента. Разработана методика отделения Th (IV) и U (VI) от остальных ионов переходных металлов при pH 4,5. Ионы Cu (II), Zn (II), и Pb (II) десорбируют раствором уксусной кислоты с концентрацией 0,15 М; а Fe (II), Th (IV) и U (VI) раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 М.

Новый полимерный комплексообразующий сорбент полистирол-азобензол-3,5-диокси-4-метилен-иминодиуксусная кислота использован для концентрирования в методике сорбционно-атомно-абсорбционного определения микроколичеств Co, Zn и Cd и из объектов окружающей среды [130]. Сорбция проводилась при pH 6 – 8, в течение 30 мин. После, раствор отделяли и количественно десорбировали элементы 20 мл раствора соляной кислоты с концентрацией 1 М. В элюате металлы определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пропан-воздушном пламени. Представленные результаты показывают, что определению не мешают  $n \cdot 10^4$  – кратные количества Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup> и HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;  $n \cdot 10^3$  – Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>;  $n \cdot 10^2$  – Al<sup>3+</sup>, Cr<sup>3+</sup>, Mn<sup>2+</sup> и Fe<sup>3+</sup>. Методом добавок проверена правильность методики, относительное стандартное отклонение составляет 0,02 – 0,05.

Полимерные комплексообразующие сорбенты полистирол-азо-тиазан-дितिон-2,4 и полистирол-азо-роданин синтезированы и изучены авторами [131]. Показана возможность группового количественного извлечения железа, меди и цинка в статических условиях в течение 30 мин при pH 8–9. На основе полученных данных разработаны методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения указанных элементов в питьевой и морской воде, основанные на предварительном концентрировании синтезированными сорбентами. Правильность методики показана на модельных растворах, относительное стандартное отклонение составляет 0,02–0,05.

Авторами работы [132] предложена методика сорбционного концентрирования тяжелых металлов (Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb и Tl) с использованием, в присутствии диэтилдитиокарбамината натрия, полимерного тиоэфира для последующего определения следовых количеств металлов методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Показана возможность применения методики при анализе вод и биологических материалов.

На основе Amberlite XAD-4 авторами [133] синтезированы сорбенты с аминифосфоновыми группами. Изучена сорбционная способность материалов в отношении многих ионов элементов. Установлена возможность применения их для извлечения и последующего определения ионов  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  из проб воды в зависимости от pH. В интервале pH 1–14 совершенно отсутствует сродство сорбентов к щелочным металлам. Десорбцию элементов проводят раствором соляной кислоты с концентрацией 3 М, с последующим металлов в элюате определением методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

В работе [134] представлены результаты исследования аналитических свойств полиакрилонитрильного волокна, наполненного катионообменником КУ-2 и модифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом. Показана возможность использования сорбента для определения в кислых растворах ионов меди, серебра, палладия, родия и платины, методом отражательной спектроскопии. Разработана методика определения меди в сточных водах в концентрационном диапазоне  $1 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Относительное стандартное отклонение составляет 0,05 – 0,10.

ПОЛИОРГС 33, ПОЛИОРГС 34 и ПОЛИОРГС 35 с амидоксимными и гидразиновыми группами исследованы в работе [135] по отношению к ионам тяжелых металлов. Указанные сорбенты показали эффективность их использования для сорбционного концентрирования из водных солевых растворов редких, благородных, тяжелых металлов и радионуклидов. Приведены примеры возможного применения указанных сорбционных материалов для динамического концентрирования меди из раствора NaCl с концентрацией 0,5 М при пропускании раствора через колонку с сорбентом.

Обзор по применению в неорганическом анализе сорбентов ПОЛИОРГС приведен в работе [136]. Сорбенты ПОЛИОРГС наиболее часто используются для извлечения драгоценных металлов, при определении их промышленных растворах, в рудах и других продуктах. Данные сорбенты показывают высокую эффективность при их использовании для концентрирования из сточных и природных вод тяжелых и редких металлов.

Для концентрирования микроколичеств тяжелых металлов, таких, как Co, Ni, Cu, Zn, Cd и Pb из природных вод изучена возможность использования комплексообразующих смол с амидоксимными группами [137]. В работе приведены результаты оптимизации, для смол с различным составом, условий экстракции указанных элементов из водных сред. Выделенные металлы элюируют концентрированными водными растворами азотной, хлорной или серной кислот с последующим определением методом атомной абсорбции. Приведенные результаты указывают на то, что в оптимальных условиях исследуемые сорбенты могут выступать в качестве эффективных сорбентов.

Миниколонка, заполненная комплексообразующим полимерным сорбентом на полибутадиеновой основе применяется в методике [138] предварительного концентрирования Cd и Zn. В работе приводятся следующие результаты исследования влияния: pH и объема анализируемого раствора, скорости подачи растворов образца и элюента, состава и матрицы пробы, объема элюента. Методом атомно-абсорбционной спектроскопии в пламенном варианте определены Zn и Cd в элюате. Пределы обнаружения равны для Zn – 17,2 нг/мл, Cd – 15 нг/мл. Разработанная

методика использована для определения указанных элементов в пробах морской воды и в воде, сопутствующей нефти.

В работе [139] приводятся исследования условий извлечения из гидрометаллургических стоков тяжелых металлов с помощью комплексообразующей смолы XFS 4195 (Dow Chemical) на основе сополимера полистирола с дивинилбензолом, где активными группами выступают N-(2-гидроксиэтил)пиколиламин. Извлечение тяжелых металлов проводили в колонке с высотой 950 мм и внутренним диаметром 10,05. Элюирование элементов проводили со скоростью 10 мл/мин растворами серной кислоты с концентрациями 10 – 50 г/л и раствором  $\text{NH}_3$  с концентрацией 2 М.

Авторами [140] изучена комплексообразующая смола с иммобилизованным 4-(2-тиазолилазо)-резорцином. В работе изучена сорбция и определены коэффициенты распределения ионов Mn, La, Yb, Gd, Cd, Co, Ni, Cu и U при значениях pH 2,0, 3,0 и 4,0. Вследствие различия в коэффициентах распределения позволяют отделить U (VI) от группы РЗЭ. Данную смолу можно применять для концентрирования ионов элементов из больших объемов растворов (до 1 л), с последующим элюированием 10 мл 0,5 М раствора азотной кислоты при этом коэффициент концентрирования составляет 100, степень извлечения достигает 97,2–100 %, за исключением марганца (22,3 %) и кобальта (38,9 %).

#### **1.4. Методы синтеза модифицированных сорбентов**

Первые работы в области создания поверхностно модифицированных материалов, которые относятся к концу 30- началу 40-х гг. прошлого столетия [141], были посвящены получению привитых полимеров. В 50–60-е гг. при изучении состава и свойств функциональных групп поверхности, а также пористой структуры твердых тел было обнаружено, что модифицирование путем прививки химических соединений в принципе может быть использовано для направленного изменения физико-химических свойств поверхности. В качестве прививаемых веществ преимущественно применялись спирты и карбоновые кислоты, образующие с гидроксиль-

ными группами поверхности легко гидролизующиеся связи. Систематическое изучение процессов прививочного модифицирования проводится приблизительно с начала 60-х годов прошлого столетия [142-144].

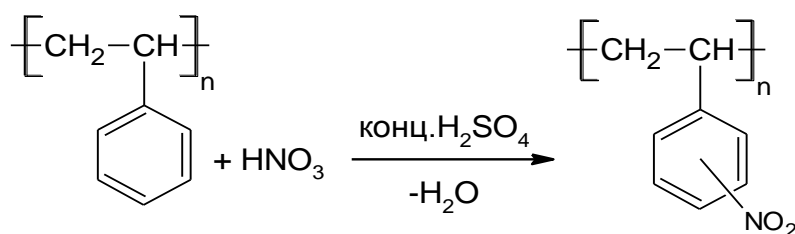
Здесь нужно отметить, что на данный момент не существует единой классификации, которая бы включала весь спектр известных сорбентов. Что, объясняется широким разнообразием структур, сложностью их состава и свойств [45]. Применяемые в аналитической химии сорбенты, модифицированные различными реагентами, можно классифицировать, как по типу модификатора, так и по типу носителя. В качестве носителей применяют различные сорбенты: ионообменные смолы, угли, целлюлоза, волокна, кремнеземы и т. д.) [145,146]. В роли модификаторов широкое распространение получили комплексообразующие органические реагенты, соли металлов, ферменты и даже микроорганизмы [147,148].

#### 1.4.1. Ковалентное модифицирование сорбента

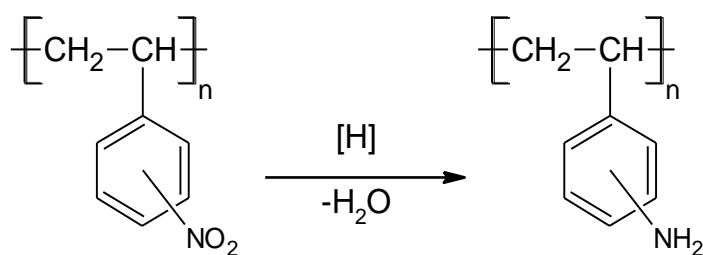
Возможности для направленного изменения химико-аналитических свойств сорбентов, посредством их модификации различными реагентами, почти ничем не ограничены. Для иммобилизации аналитического реагента на неподвижной фазе применяют различные способы. Один из этих способов – синтетический, представляет собой ковалентную прививку модифицирующего реагента к поверхности сорбента, которая характеризуется образованием ковалентных связей между матрицей сорбента и реагентом с ФАГ [149].

Рассмотрим схему модифицирования полистирола.

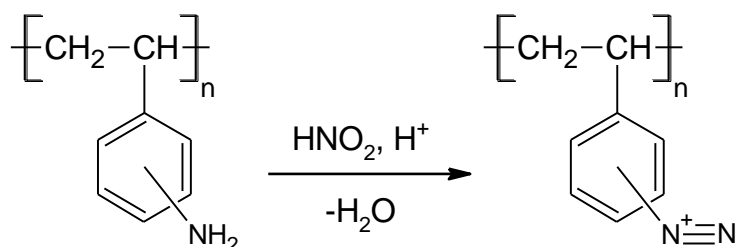
а) На первой стадии совершается внедрение нитрогруппы в бензольное ядро полистирола. Нитропродукт получают действием смеси концентрированных серной и азотной кислот на полистирол.



б) Во второй стадии нитрогруппу переводят в аминогруппу. В качестве реагентов используют водорастворимые восстановители:  $\text{SnCl}_2$  в солянокислой среде [150],  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$  в водно-аммиачной среде,  $\text{Na}_2\text{S}$  в щелочной среде.

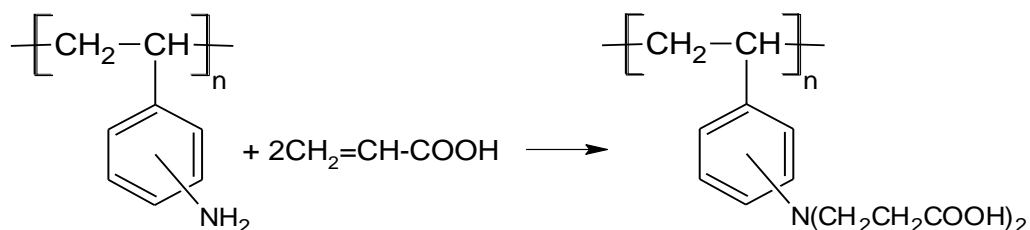


в) На третьей стадии аминогруппу переводят в диазогруппу. Диазосоединение получают при температуре 0–5 °С действием  $\text{NaNO}_2$  на аминополистирол в солянокислой среде.



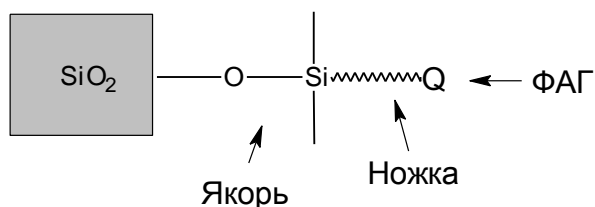
Полученный диазополистирол является, хоть и неустойчивым, но весьма активным промежуточным агентом, с помощью которого можно закрепить на полистирольном носителе широкий спектр реагентов с нужными ФАГ. Так, большое число полимерных хелатных сорбентов на основе полистирола синтезировано (через реакцию с диазополистиролом) и исследовано в работах под руководством Басаргина Н. Н. [112,127,129,151-159].

Аминополистирол также был использован для получения комплексообразующего сорбента [160] с N-арил-3-аминопропионатной группой:



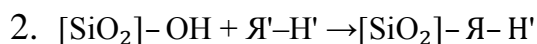
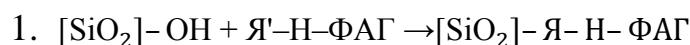
Рассмотрим некоторые часто применяемые схемы ковалентного модифицирования кремнезема.

Схема комплексообразующего химически модифицированного кремнезема:

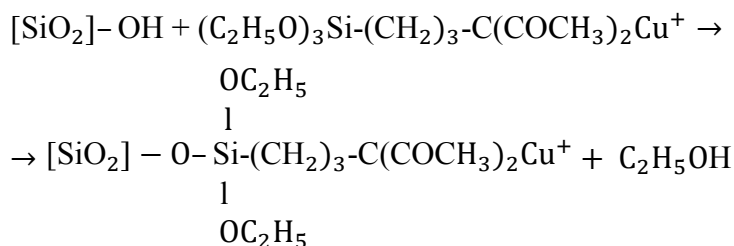


Для закрепления ФАГ на поверхности носителя требуются промежуточные группы – «якорь» и «ножка». В качестве «якоря» используются производные силана –  $\text{RSiX}_3$ , где  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{OCH}_3, \text{OC}_2\text{H}_5$ , то есть модификаторами служат кремнийорганические соединения. Подавляющее большинство модификаторов должно содержать еще и «ножку», которая бы связывала якорь и ФАГ в единое целое:  $[\text{SiO}_2]\text{-Я-Н-ФАГ}$ . Обычно в качестве ножки выступают углеводородные цепи на конце которых располагаются активные группы.

Процессы химического модифицирования могут быть изображены в виде схем:

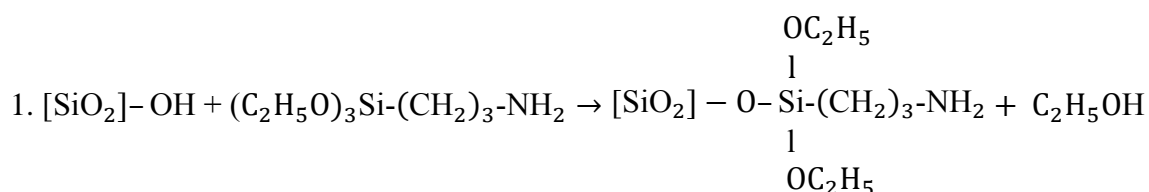


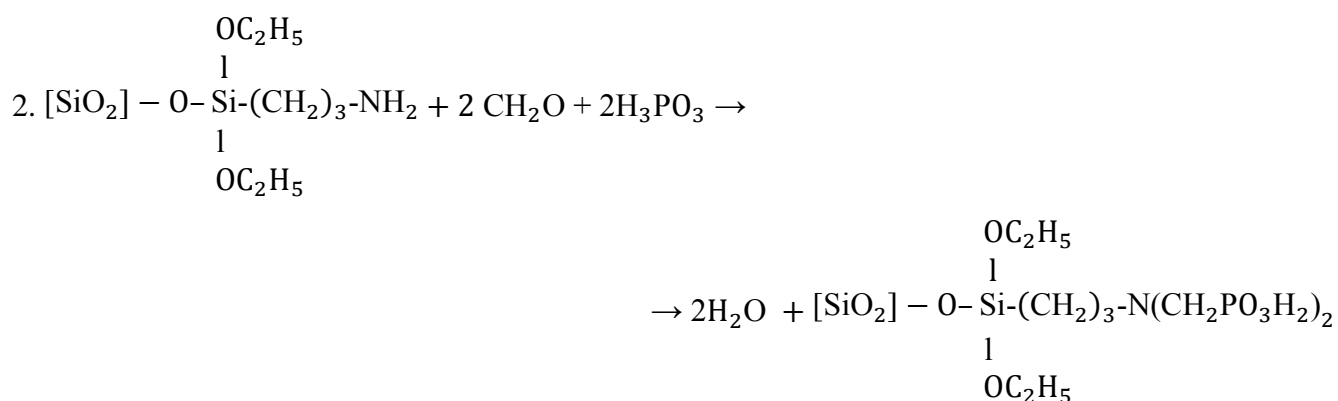
Авторами [161] синтезирован кремнезем с ацетилацетоновой группировкой на поверхности по схеме 1:



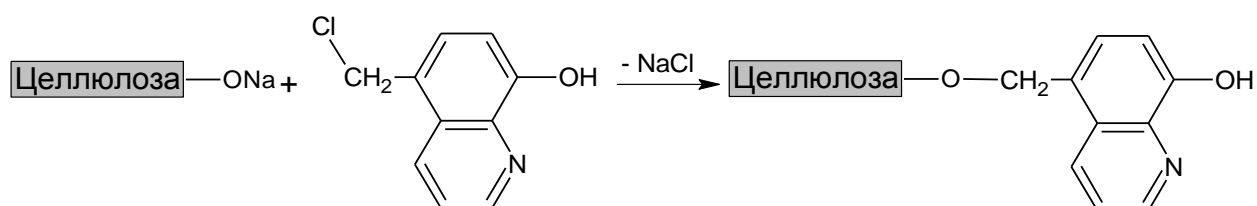
В качестве модификатора выступал 3-(3-этоксисилилпропил)ацетилацетонатный комплекс меди (II). Полученный сорбент обрабатывали серной кислотой для удаления ионов меди.

Синтез кремнезема с закрепленной аминодифосфоновой кислотой (АДФК) проводят [162] по двухстадийной схеме 2 и описывается уравнениями реакций:





Сорбент на основе целлюлозы с иммобилизованным 8-оксихинолином посредством простой эфирной связи [163] синтезирован при взаимодействии щелочной целлюлозы с 5-хлорметил-8-оксихинолином:



Синтезированный эфир использован для разделения смесей (например, Cu (II), Ni (II), Co (II)).

Существенным достоинством сорбентов с иммобилизованными на их поверхности аналитическими реагентами, полученных методом ковалентной прививки, является их относительно высокая механическая и химическая устойчивость. В настоящий момент в продаже имеется широкий выбор модифицированных сорбентов [150]. Метод сборки позволяет конструировать на поверхности сложные молекулярные структуры. Богатые синтетические возможности этого метода связаны с его характерными недостатками. Самый существенный из них вызван тем, что, реакция, протекающая до конца в гомогенных условиях, идет с низким выходом в фазе носителя. В результате, поверхность сорбента оказывается покрытой разными типами функциональных групп. Число их, как правило, возрастает пропорционально числу стадий синтеза, то есть получить однородно модифицированный сорбент методом сборки затруднительно. Вторым минусом этого метода состоит в том, что из-за не высокой устойчивости связей, фиксирующих привитую молекулу, приходится избегать поверхностных реакций, осуществляемых в жестких условиях [164].



### **1.4.2. Нековалентное неионное модифицирование сорбента (импрегнирование)**

Метод нековалентного неионного модифицирования сорбента обеспечивает относительно слабую фиксацию реагентов и, как следствие, возможно частичное смывание их при контакте с раствором, что является основным недостатком этого метода [165]. Сорбенты получаемые этим путем редко применяют для работы в динамических условиях, так как не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов [166]. Однако сорбционные свойства таких материалов в значительной степени определяются комплексообразующими свойствами иммобилизованных органических реагентов [167]. Малорастворимые в воде реагенты в этом случае предпочтительнее, так как образуют более стабильные при хранении адсорбционные формы.

Одним из способов физической иммобилизации реагентов осуществляется путем вымачивания сорбционной матрицы в растворе реагента, с последующим высушиванием. Процесс может быть одностадийным и многостадийным. Многостадийный процесс применяют для создания защитного слоя или для иммобилизации второго реагента. Данный метод широко используется при создании тест-средств, так как он позволяет значительно расширить возможности для разработки простых и эффективных методик определения элементов или веществ [168,169].

Авторы [170] получили сорбент для селективного извлечения и концентрирования Sc (III) посредством нековалентного закрепления бис(дифенилфосфорилметилкарбонил)пентана на макропористой полимерной матрице (Amberchrom CG-71c).

В работе [171] силохром С-60, нековалентно модифицированный 8-оксихинолином, использован для сорбционного определения цинка с последующим флуориметрическим детектированием.

В работе [172] рассмотрена возможность применения тканевых матриц из вискозного и хлопкового волокна с адсорбционно закрепленными фенолкарбонными

кислотами трифенилметанового ряда в химических тест-методах анализа. Для иммобилизации использованы хромазуrol S, сульфохром. Полученные сорбенты применены для тест-определения бериллия и алюминия.

Фенилфлуорон, иммобилизованный на матрице из целлюлозной ткани, использован в качестве реагента для тест-определения молибдена (VI). Для иммобилизации фенилфлуорона выбрана ткань из смесового волокна (вискозы с хлопком), обеспечивающая высокую степень удержания реагента (97 %) и отличающаяся химической стойкостью и механической прочностью [173].

Авторами получены целлюлозные сорбенты с иммобилизованными 2,3,7-триоксифлуоронами и использованы для тест-определения Mo (VI), Ti (IV), Ge (IV), Hf (IV), Nb (V), Ta (V), W (VI), Bi (III), V (IV) и Zr (IV) [174].

Несмотря на отсутствие ионогенных функциональных групп реагенты, нерастворимые в воде, в определенных условиях, могут выступать в качестве модификаторов для стандартных ионообменников например: 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол, дитизон, 1-(2-тиазолилазо)-5-диэтиламинофенол (ТААФ) и иные гетероциклические азосоединения (ПАН, ПААФ, ПАР), [175]. Такие реагенты лучше всего сорбируются в условиях, когда молекула электронейтральна; здесь сорбция обусловлена за счет диполь-дипольных и ван-дер-ваальсовых взаимодействий. Также недиссоциированные карбоксильные и гидроксигруппы нейтральных форм реагентов, могут удерживаются водородной связью с азотом ионогенных групп анионообменника. В щелочных средах может возникать ионная связь оксигрупп с фиксированной функциональной группой анионообменника. Вышеперечисленные формы связи реагента с матрицей относительно слабы и это приводит к тому, что реагенты легко вымываются органическими растворителями. Поэтому сфера применения нековалентного неионного модифицированного сорбента ограничивается только водными растворами.

### **1.4.3. Модифицирование по ионному механизму**

Для получения и использования модифицированных ионообменников большое значение имеет знание механизма сорбции и условий удерживания реагентов,

и комплексов в фазе сорбента. Реализация модифицирования по ионному механизму в структуре реагента и ионита требуется наличие ионогенных групп противоположных по заряду.

Критерием выбора органических реагентов для закрепления на поверхности сорбента является невысокая стоимость, изученность и высокие аналитические характеристики. Содержащие кислотные группы органические реагенты, закрепляются на анионообменниках, в то время как содержащие основные группы – на катионообменниках.

Обзор [176] посвящен развитию тест-методов и сорбционно-спектроскопического определения ионов элементов в твердой фазе ионообменника. Проанализированы работы опубликованные за последние годы, отмечены преимущества и недостатки ионообменных материалов.

Сорбция реагентов, содержащих сульфогруппы: ализарина С, ализаринсульфокислоты, тайрона, хинализарина, 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (ТАН-3,6S), хромотроповой кислоты, соответствует их ионному состоянию и обусловлена ионным обменом. Но, при повышении концентрации органических реагентов в растворе, начиная с некоторых пороговых значений, наблюдается такое явление, как «сверхэквивалентная» сорбция, при которой не выделяются противоионы из анионообменника. В данной ситуации сорбционная емкость по иону металла, которая ожидается из стехиометрии комплексообразования и количества реагента в фазе сорбента, оказывается меньшей [177].

Многие авторы считают, что, помимо сорбции органических реагентов по ионному механизму, также имеют место дополнительные взаимодействия между ароматическими ядрами органических реагентов и матрицей ионообменника. Прочность удерживания модификатора сорбентом тем выше, чем сильнее такое взаимодействие. С ростом числа конденсированных колец, для равнозаряженных ионов органических реагентов (нитрозо-R-соли, тайрона, ализарина, феррона) константа обмена возрастает. При понижении температуры органические вещества сорбируются преимущественно как однозарядные ионы, независимо от числа диссоциированных групп в молекуле реагента. В процессе сорбции также может иметь место

агрегация молекул, а увеличение размера сорбируемой молекулы часто приводит к снижению сорбции, т. е. имеет место «ситовый эффект». Чем более пористую и разрыхленную структуру имеет ионит, тем больше скорость и величина сорбции реагентов.

Авторами [178] изучена сорбция 1,8-дигидрокси-2-(пиразол-5-илазо)нафталин-3,6-дисульфокислоты анионообменниками Дауэкс 1-х8 и Дауэкс 2-х8. Исследование проводилось спектрофотометрическим методом водных растворах с рН 1-10. Подобраны условия модифицирования анионообменников с заданной емкостью по азосоединению. Исследованы спектры диффузного отражения систем сорбент – сорбат. В результате выяснено, что для иммобилизованного реагента характерны те же цветовые характеристики, что и для раствора. Изучена зависимость степени сорбции от времени контакта фаз, а также механизм сорбции в статических условиях при температурном интервале 0 – 25 °С.

Полиакрилонитрильный волокнистый материал, наполненный ионитами, авторы [179] модифицировали формазановыми группировками различного строения. Формазановые функционально-аналитические группы закрепляли следующими способами: бромметилированные формазаны – методом ковалентной иммобилизации, сульфосодержащие формазаны – методом ионного обмена и с помощью физической адсорбции – гетарилформазаны различного строения.

Авторы [180] получили новые комплексообразующие сорбенты путем полимераналогичных превращений. Также в работе исследованы их сорбционные характеристики по отношению к ионам металлов. Показана перспективность применения сорбента для селективного извлечения меди из смеси.

Касательно модифицирования по ионному механизму можно обозначить основные рекомендации для получения сорбента с максимально предсказуемыми свойствами:

- в качестве носителя должен выступать высокоосновный ионообменник
- молекула модификатора должна содержать сильнодиссоциирующую группу, не влияя существенным образом на его комплексообразующую способность

Например, для модифицирования высокоосновного анионита из реагентов,

близких по своей структуре: 8-оксихинолин и 8-оксихинолинол-3-сульфоновая кислота, дитизон и его сульфопроизводное, предпочтительнее взять сульфопроизводные.

Получение сорбентов методом модифицирования по ионному механизму является компромиссом между ковалентным модифицированием и импрегнированием. И несет такие достоинства, как простота синтеза и достаточная прочность удерживания модификатора носителем.

В литературном обзоре обсуждена проблема присутствия микроколичеств меди, кадмия, свинца и цинка в абиотических и биологических объектах окружающей среды и их влияние на физиологию человека. Рассмотрены и систематизированы основные методы выделения и концентрирования микроколичеств исследуемых нами и ряда других элементов из различных объектов окружающей среды с целью дальнейшего определения их известными физико-химическими методами. Приведённые аналитические характеристики наиболее перспективных способов выделения и концентрирования исследуемых элементов из водных растворов сложного состава не являются универсальными. В отдельных случаях малая избирательность вместе с низкой сорбционной емкостью требует многократного концентрирования и усложнения анализа из-за дополнительных операций маскирования. Также, в некоторых случаях, к недостаткам можно причислить продолжительность неполноту процессов сорбции и десорбции.

Особое внимание уделено задаче создания новых высокоизбирательных хорошо прогнозируемых сорбентов, систематизированы основные способы иммобилизации ФАГ на носителе, рассмотрены их преимущества и недостатки.

Необходимо отметить, что исследования и разработка новых экспрессных, надежных и высокочувствительных способов концентрирования, определения элементов с помощью полимерных комплексообразующих сорбентов для анализа сложных по составу природных объектов, по-прежнему актуальна. Одним из широко используемых способов получения комплексообразующих сорбентов явля-

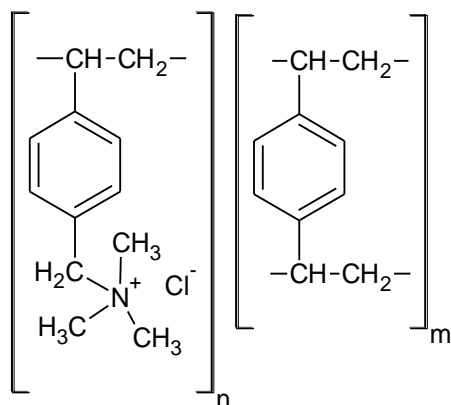
ется модифицирование ионообменников, которое позволяет закрепить модификатор на неподвижной фазе, не сильно теряя при этом изначальные аналитические характеристики реагента.

Хромотроповая кислота и ее производные хорошо изученные реагенты для ряда ионов тяжелых металлов, в том числе и на Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II). Сульфогруппы входящие в состав данных реагентов позволяют прочно удерживать модификатор в фазе анионита, а пространственная удаленность от функционально-аналитических групп оказывает слабое влияние на комплексообразующую способность реагента в иммобилизованном состоянии. В качестве носителя для хромотроповой кислоты и ее производных следует выбирать высокоосновный анионит, который обеспечивает фиксацию молекул за счет ионного механизма взаимодействия.

## ГЛАВА II. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1. Реактивы и аппаратура

В качестве твердофазной матрицы использован зарубежный аналог АВ-17-8 – Amberlite IRA-400 (амберлит, АМБ). Отечественный анионит несколько уступает по объемной емкости набухшей смолы (1,15 мг-экв/мл), вследствие этого выбор сделан в пользу зарубежного аналога. Амберлит представляет собой высокоосновный анионит полистирольного типа, который получают методом полимеризации, он содержит четвертичные аминогруппы и имеет следующее строение элементарной ячейки:



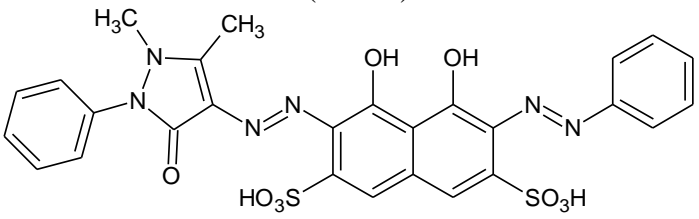
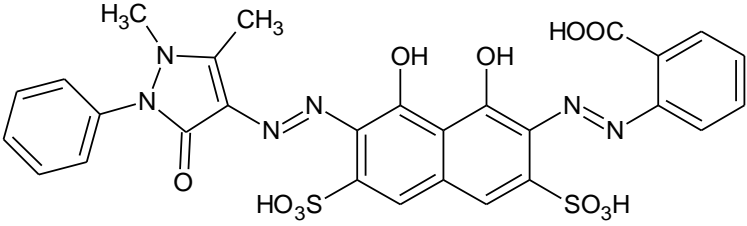
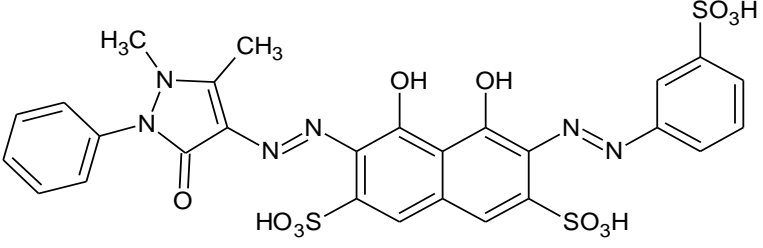
В таблице 2.1 приведены некоторые характеристики используемого в работе анионита.

Таблица 2.1 – Характеристика анионита

Марка смолы	Тип полимера	Функциональная группа	Степень сшивки, %	Обменная емкость набухшей смолы, мг-экв/мл	Содержание воды, %	Максимальная рабочая температура, °С
Amberlite IRA-400	Полимеризационный	$-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$	8	1,4	42 – 48	60 (OH <sup>-</sup> форма) 77 (Cl <sup>-</sup> форма)

Для модифицирования анионита использовали 2,7-бисазопроизводные хромотроповой кислоты. Данные реагенты хорошо изучены в работах [181, 182], структура и формы существования в растворах представлены в таблице 2.2. Растворы реагентов для модификации анионита – 3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповая кислота (**Ant-Б**), 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота (**Ant-2COOH**) и 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповая кислота (**Ant-3SO<sub>3</sub>H**) – готовили растворением точных навесок препаратов в дистиллированной воде.

Таблица 2.2 – Структура модификаторов и их формы существования в растворах

Название реагента и формула	Форма	Область существования
3-[(4-антипирин)азо]-6-(фенилазо)-хромотроповая кислота ( <b>Ant-Б</b> ) 	$H_2R^{2-}$	1,5 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – pH 8,8
	$HR^{3-}$	pH 8,8 – pH 13
	$R^{4-}$	pH 13
3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота ( <b>Ant-2COOH</b> ) 	$H_3R^{2-}$	1 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – pH 2,8
	$H_2R^{3-}$	pH 2,8 – pH 11,0
	$HR^{4-}$	pH 9,5 – pH 13
	$R^{5-}$	pH 13 – 9 М NaOH
3-[(4-антипирин)азо]-6-[(3-сульфофенил)азо]-хромотроповая кислота ( <b>Ant-3SO<sub>3</sub>H</b> ) 	$H_3R^{2-}$	4 М H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> – pH 2,5
	$H_2R^{3-}$	pH 2,5 – pH 9,5
	$HR^{4-}$	pH 9,0 – pH 13,5
	$R^{5-}$	pH 13,5 – 5 М NaOH



В качестве исходных растворов брали ГСО 7836–2000 Cu (II), ГСО 7874–2000 Cd (II), ГСО 7837–2000 Zn (II), ГСО 7877–2000 Pb (II) с концентрацией 1 г/л. Серии рабочих растворов и растворов сравнения готовили последовательным разбавлением исходных дистиллированной водой в день использования.

Растворы, содержащие ионы  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , с концентрацией 1–10 г/л готовили из их солей квалификации ч. д. а. и х. ч. растворением точных навесок в дистиллированной воде и подкисляли с учетом гидролитических свойств ионов. Рабочие растворы готовили из исходных путем последовательного разбавления.

Для создания в исследуемых системах определенной концентрации ионов водорода использовали 0,1 М растворы HCl, KOH. Растворы 0,1 М KCl применяли для установления ионной силы раствора.

Для измерения массы веществ применяли аналитические весы ГОСМЕТР «ВЛ-120». Значения pH исследуемых растворов контролировали универсальным иономером «Эксперт 001-3». В качестве электрода сравнения применяли хлорсеребряный электрод ЭВЛ-1МЗ, в качестве измерительного – стеклянный электрод ЭСЛ-43-07. Перемешивание растворов осуществляли на механическом встряхивателе MLW THYS 2.

Равновесные концентрации реагентов, используемых для модификации, определяли фотометрическим методом на спектрофотометре СФ-102 при соответствующих длинах волн.

Определение содержания меди, цинка, кадмия и свинца в анализируемых растворах проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрофотометре, при резонансных длинах волн для каждого элемента, ContrAA 700 в пламени воздух-ацетилен.

### ***2.1.1. Подготовка анионита к исследованию***

Амберлит размельчали в ступке и при помощи сит с размерами отверстий 0,16, 0,25 мм разделяли по фракциям. В работе была использована фракция  $0,16 \div 0,25$

мм. Для очистки сорбент помещали в стакан с насыщенным раствором хлорида калия и оставляли на 24 ч для набухания. Затем перемешивали и сливали раствор декантацией. Эту операцию повторяли до получения прозрачной и бесцветной промывной жидкости. Набухший сорбент переносили в делительную воронку и обрабатывали 2 %-ным раствором HCl (заранее очищенной от  $\text{Fe}^{3+}$  пропусканием ее через колонку с катионитом КУ-2) до полного удаления ионов  $\text{Fe}^{3+}$ , загрязняющих сорбент (проба с роданидом). Затем сорбент промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции по универсальному индикатору.

## 2.2. Влияние кислотности среды на сорбцию реагента амберлитом

Готовили серию растворов, содержащих  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л реагента и  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, устанавливали значения pH от 1 до 10. Навеску 100 мг амберлита замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший анионит переносили в исследуемый раствор и доводили объем дистиллированной водой до 100 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане 4 часа при температуре 20 °С. Затем раствор отделяли от сорбента, измеряли pH фильтрата. Готовили растворы сравнения с близкими значениями кислотности к элюату и по величинам оптических плотностей строили градуировочные графики, которые использовали для нахождения концентраций реагентов в растворах после сорбции. Измеряли оптические плотности растворов при 560, 550 и 545 нм для Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H соответственно в кювете с толщиной 1 см относительно нулевого раствора. Эффективность сорбции оценивали через значение количества модификатора в фазе сорбента, которую находили по уравнению (2.1).

$$a = \frac{V}{m} \cdot (C_{\text{исх}} - C) \quad (2.1)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация реагента, моль/л;  $C$  – концентрация реагента после сорбции, моль/л.

### **2.3. Определение времени достижения равновесия в системе реагент-амберлит**

Для установления времени достижения равновесия в системе реагент-амберлит, готовили серию растворов, содержащих  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л реагента,  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl и доводили pH до 10. Навеску 50 мг амберлита замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший анионит переносили в исследуемый раствор и доводили объем дистиллированной водой до 50 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане в течение определенного промежутка времени (от 1 до 7 ч). Раствор отделяли от сорбента, измеряли pH фильтрата. Готовили растворы сравнения с близкими значениями кислотности к элюату и по величинам оптических плотностей строили градуировочные графики, которые использовали для нахождения концентрации реагентов в растворах после сорбции. Измеряли оптические плотности растворов при 560, 550 и 545 нм для Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H соответственно в кювете с толщиной 0,5 см относительно нулевого раствора. Для каждой точки было поставлено три параллельных эксперимента, значения которых усреднялись.

### **2.4. Изотермы сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO<sub>3</sub>H**

Изотермы сорбции амберлитом для всех реагентов были изучены в статическом режиме при pH 10. Кислотность среды контролировали растворами KOH и HCl.

Готовили серию растворов, содержащих  $4 \cdot 10^{-5}$  М –  $3,2 \cdot 10^{-4}$  М реагента и  $4 \cdot 10^{-2}$  М KCl, устанавливали оптимальную кислотность раствора. Навеску 50 мг амберлита замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший анионит переносили в исследуемый раствор и доводили дистиллированной водой до объема 50 мл, затем перемешивали в термостатируемой водяной бане

в течение 6 часов. Раствор доводили до первоначального объема и отделяли от сорбента, измеряли рН фильтрата. Готовили растворы сравнения с близкими значениями кислотности к элюату и по величинам оптических плотностей строили градуировочные графики, которые использовали для нахождения равновесных концентраций реагентов в растворах после сорбции. Измеряли оптические плотности растворов при 560, 550 и 545 нм для Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H соответственно в кювете с толщиной 1 см относительно нулевого раствора. Для каждого реагента сорбцию проводили при температурах 20 °С, 30 °С, 40 °С, 50 °С. Для каждой температуры было поставлено три параллельных эксперимента, значения которых усреднялись.

Количественно сорбцию  $a$  (моль/г) Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H амберлитом вычисляли, исходя из выражения (2.1).

## 2.5. Модели изотерм сорбции

Для количественного описания равновесия сорбции нами были использованы две модели (табл. 2.3) [183-185].  $K_L$ ,  $K_F$  – константы равновесия по уравнениям Ленгмюра и Фрейндлиха соответственно;  $C_{\text{равн}}$  – равновесная концентрация реагента в растворе, моль/л;  $\Gamma_{\infty}$  – максимальная емкость сорбента, моль/г;  $n$  – константа изотермы Фрейндлиха, показывающая интенсивность сорбции.

Таблица 2.3 – Модели изотерм сорбции

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Ленгмюр	$a = \Gamma_{\infty} \frac{C_{\text{равн}} K_L}{1 + C_{\text{равн}} K_L}$	(2.2)
	$\frac{1}{a} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} K_L} \cdot \frac{1}{C_{\text{равн}}}$	(2.3)
Фрейндлих	$a = K_F \cdot C_{\text{равн}}^{1/n}$	(2.4)
	$\ln a = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_{\text{равн}}$	(2.5)

Для определения значений констант, входящих в уравнения изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха по методу наименьших квадратов, использовали линейные формы данных моделей (уравнения (2.3) и (2.5) соответственно табл. 2.3). Расчеты проводили при помощи функции ЛИНЕЙН офисного пакета Microsoft Excel 2010, которая ведет обработку данных по методу наименьших квадратов с возвращением статистики в форме коэффициента детерминации ( $R^2$ ). Адекватность модели проверяли по F-критерию путем сравнения значения  $F_{\text{эксп}}$ , полученного из уравнения (2.6), с  $F_{\text{крит}}$ . F-критерий характеризует рассеяние результатов эксперимента относительно подобранного уравнения регрессии.

$$F_{\text{эксп}} = \frac{nS_0^2}{S_{\text{воспр}}^2} \quad (2.6)$$

где  $S_0^2$  – остаточная дисперсия;

$S_{\text{воспр}}^2$  – дисперсия воспроизводимости;

$n$  – количество параллельных экспериментов.

Значение  $F_{\text{крит}}$  получали из функции F.ОБР[ $P$ ,  $f_1=m-2$ ,  $f_2=m \cdot (n-1)$ ] офисного пакета Microsoft Excel 2010, где  $m$  – количество точек прямой. Далее сравниваются значения  $F_{\text{эксп}}$  и  $F_{\text{крит}}$  и делается вывод об адекватности данного уравнения.

## 2.6. Термодинамические параметры сорбции

Различие в сорбции при разных температурах позволяет рассчитать условные термодинамические потенциалы сорбции: изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) (2.7, 2.8) в процессе сорбции. Величины условных  $\Delta H$  и  $\Delta S$  рассчитывали методом наименьших квадратов (с помощью функции ЛИНЕЙН офисного пакета Microsoft Excel 2010) по формуле Вант-Гоффа:

$$\ln K_{\text{л}} = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.7)$$

где  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – термодинамическая температура (К).

Параметры условных  $\Delta H$  и  $\Delta S$  сорбции в изученном температурном диапазоне принимаются величинами постоянными [186].

Значение  $\Delta G$  рассчитано по формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S. \quad (2.8)$$

## 2.7. Кинетика сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO<sub>3</sub>H

Готовили серию растворов, содержащих  $4 \cdot 10^{-4}$  моль/л реагента,  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, и доводили pH до 10, прогревали в водяной бане до нужной температуры. Навеску 25 мг амберлита замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший анионит переносили в исследуемый раствор и доводили объем нагретой до нужной температуры дистиллированной водой до 50 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане в течение определенного промежутка времени (5, 10, 15, 20, 30, 50 и 70 мин.). Раствор доводили до первоначального объема и отделяли от сорбента, измеряли pH фильтрата. Готовили растворы сравнения с близкими значениями кислотности к элюату и по величинам оптических плотностей строили градуировочные графики, которые использовали для нахождения концентрации реагентов в растворах после сорбции. Измеряли оптические плотности растворов при 560, 550 и 545 нм для Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H соответственно в кювете толщиной 1 см относительно нулевого раствора. Для каждого реагента сорбцию проводили при температурах 20 °C, 30 °C, 40 °C, 50 °C. Для каждой температуры было поставлено три параллельных эксперимента, значения которых усреднялись.

Количественно сорбцию  $a$  (моль/г) Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H амберлитом вычисляли, исходя из выражения:

$$a = \frac{V}{m} \cdot (C_0 - C_{\tau}), \quad (2.9)$$

где  $V$  – объем раствора, в котором проводили сорбцию (л),  $m$  – масса сорбента (г),  $C_0$  – исходная концентрация реагента (моль/л),  $C_\tau$  – концентрация реагента в растворе, оставшегося за время  $\tau$  (моль/л).

По полученным данным строили зависимости количества сорбированного реагента  $a$  (моль/г) от времени  $t$  (мин.) для различных температур.

## 2.8. Кинетическая модель сорбции

Обработка полученных экспериментальных данных проведена с применением моделей, позволяющих исследовать вклад химической стадии кинетики в адсорбции. К таким моделям относятся модели псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и Еловича (табл. 2.4) [187,188].

Таблица 2.4 – Модели кинетики сорбции

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Псевдо-первого порядка	$a_\tau = a_\infty(1 - e^{-k_1\tau})$	(2.10)
	$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\tau - k_1\tau$	(2.11)
Псевдо-второго порядка	$a_\tau = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 a_\infty^2} + \frac{\tau}{a_\infty}}$	(2.12)
	$\frac{1}{a_\tau} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty^2 k_2} \cdot \frac{1}{\tau}$	(2.13)
Еловича	$\frac{da_\tau}{d\tau} = \alpha \exp(-\beta a_\tau)$	(2.14)
	$a_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau)$	(2.15)

Для определения значений параметров моделей (2.10), (2.13), (2.14) применили метод наименьших квадратов (с помощью функции ЛИНЕЙН офисного пакета Microsoft Excel 2010) используя линейные формы (2.11), (2.13) и интегральное

решение (2.15) данных уравнений. Адекватность модели оценивали по значениям коэффициентов детерминации ( $R^2$ ) и F-критерию, как описано в главе 2.5.

## 2.9. Энергия активации сорбции

На основании полученных псевдо-констант скорости при разных температурах, используя уравнение Аррениуса в линейной форме (2.16), методом наименьших квадратов находили энергии активации сорбции ( $E_{\text{акт}}$ ).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{\text{акт}}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (2.16)$$

где  $A$  – константа Аррениуса,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – температура, К.

## 2.10. Устойчивость модифицированных сорбентов в различных средах

Одним из основных требований, предъявляемых к модифицированным сорбентам, является их химическая устойчивость. Полученные сорбенты должны быть пригодны для работы как в статических, так и в динамических условиях, отличаться высокой стабильностью, обеспечивать воспроизводимость аналитических результатов.

Исследование устойчивости новых модифицированных сорбентов в различных реакционных средах (щелочь, минеральные кислоты, полярные органические растворители, ЭДТА) проводили в статическом режиме при температуре  $25 \pm 2$  °С. Для этого навески модифицированного сорбента массой 50 мг перемешивали в течение 2 ч с испытуемым раствором (элюентом) объемом 50 мл. Затем раствор (элюат) отделяли от сорбента и находили концентрацию методом сравнения. Раствор с известной концентрацией готовили, разбавляя исходный,  $4 \cdot 10^{-5}$  моль/л реагента, элюентом; степень разбавления подбирали с учетом визуальной близости к элюату.



Исходя из известной величины сорбции  $a$  (моль/г), объема элюента  $V$  (л), навески модифицированного сорбента  $m$  (г) и концентрации десорбированного реагента  $C$  (моль/л), рассчитывали степень десорбции  $d$  (%) реагентов.

$$d\% = \frac{V \cdot C}{a \cdot m} \cdot 100. \quad (2.17)$$

## **2.11. Зависимость сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами от pH**

Интервалы значений pH, при которых происходит наиболее полное извлечение элемента сорбентом из раствора ( $pH_{\text{опт}}$ ), определяли экспериментальным путем по графикам зависимости количества сорбированного элемента от кислотности среды в интервале pH 1 – 10. В серию растворов содержащих 20 мг/л элемента и  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, устанавливали значения pH от 1 до 10. Навеску 25 мг модифицированного сорбента замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший сорбент переносили в исследуемый раствор и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане 2 часа при температуре 20 °С. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0,001 М HCl и дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом относительно стандартных растворов. Оптимальным значением кислотности принимали pH, при которой степень сорбции превышает 90 %.

## 2.12. Определение времени достижения равновесия в системе «элемент – сорбент»

Готовили серию растворов, содержащих элементы с концентрацией 20 мг/л и  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, устанавливали pH 8,0. Навеску 25 мг модифицированного сорбента замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший сорбент переносили в исследуемый раствор и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане течение определенного промежутка времени (5, 10, 20, 30, 60, 90, 120, 150 мин.). Затем раствор фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0,001 М HCl и дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом по предварительно построенным градуировочным графикам. Для каждой точки поставлено три параллельных эксперимента, значения которых усреднялись.

## 2.13. Изотермы сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами

Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами AMB-Ant-B, AMB-Ant-2COOH и AMB-Ant-3SO<sub>3</sub>H были изучены в оптимальных условиях в статическом режиме.

Для изучения взаимодействия иона элемента с модифицированными сорбентами, готовили серию растворов с концентрациями от  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-3}$  моль/л Cu (II), от  $6 \cdot 10^{-4}$  до  $9 \cdot 10^{-4}$  моль/л Zn (II), от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  моль/л Cd (II) и от  $0,5 \cdot 10^{-4}$  до  $3,8 \cdot 10^{-4}$  моль/л Pb (II); каждая серия содержала по  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, устанавливали pH 8,0. Навеску 50 мг модифицированного сорбента замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший сорбент переносили в исследуемый раствор и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане 6 часов. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0,001 М HCl и дистиллированной водой.

Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом по предварительно построенным градуировочным графикам. Для каждой системы модифицированный сорбент – ион металла эксперимент проводили при температурах 20 °С, 30 °С, 40 °С, 50 °С. Для каждой температуры было поставлено три параллельных опыта, значения которых усреднялись.

## **2.14. Кинетика сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами**

Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов сорбентами АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H изучена в статическом режиме.

Готовили серию растворов с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л для Cu(II) и Zn(II),  $2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л для Cd(II),  $1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л для Pb(II); каждая серия содержала по  $4 \cdot 10^{-2}$  моль/л KCl, устанавливали pH 8,0, нагревали на водяной бане до нужной температуры. Навеску 30 мг модифицированного сорбента замачивали в 1 – 2 мл дистиллированной воды в течение 10 мин. Затем набухший сорбент переносили в исследуемый раствор и доводили объем нагретой (до соответствующей температуры) дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане в течение определенного промежутка времени (5, 10, 15, 20, 30, 50 и 70 мин.). Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0,001 М HCl и дистиллированной. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом по предварительно построенным градуировочным графикам. Для каждой системы модифицированный сорбент – ион металла эксперимент проводили при температурах 20 °С, 30 °С, 40 °С, 50 °С. Для каждой температуры было поставлено три параллельных опыта, значения которых усреднялись.

## 2.15. Подбор элюента для десорбции исследуемых элементов

Десорбция является одним из важных этапов при проведении анализа сорбционно-атомно-абсорбционным методом и дает возможность повторного использования сорбента. Выбор элюента основан на исследовании устойчивости модифицированных сорбентов в различных реакционных средах (глава 2.10). Десорбцию микроколичеств меди, кадмия, цинка и свинца после концентрирования на исследуемых сорбентах проводили путем промывания сорбатов 5–20 мл 0,5 М раствора HCl и 0,05–0,2 М ЭДТА. Содержание исследуемых ионов металлов в элюате определяли атомно-абсорбционным методом.

## 2.16. Избирательность процесса сорбции меди (II), кадмия (II), цинка (II) и свинца (II) полимерными модифицированным сорбентами

Высокая избирательность сорбента по отношению к ионам исследуемых элементов является критерием надежности полученных результатов, так как при низкой избирательности влияние посторонних элементов зачастую может исказить результаты эксперимента.

Избирательность действия исследуемых сорбентов оценивали экспериментально по допустимым кратным массовым количествам сопутствующих соединений, не мешающих количественной сорбции изучаемых элементов. Этот параметр расценивали как способность сорбента выделять и концентрировать при оптимальных условиях не менее 95 % исследуемых элементов из растворов сложного матричного состава.

При изучении избирательности действия модифицированных сорбентов оценивали в первую очередь влияние макрокомпонентов ряда природных объектов, таких как  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ , а также,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ .

Мешающие элементы вводили в виде аликвот стандартных растворов или соответствующих навесок солей. Для этого готовили серию растворов с постоянной

концентрацией исследуемого элемента и переменным кратным массовым избытком сопутствующих элементов (1:1, 1:10, 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:10000). Исследования проводили в оптимальных условиях сорбции соответствующих элементов. Параллельно проводили и контрольный опыт. После концентрирования рассчитывали степени извлечения исследуемых элементов. По полученным данным, задаваясь практической величиной степени извлечения  $R = 95 \%$ , определяли допустимые соотношения концентраций исследуемых и мешающих ионов в растворе.

## ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Среди реагентов, к которым не ослабевает интерес в практике анализа, можно выделить класс соединений, в состав которых входит азогруппа. Эти реагенты специфически изменяют окраску при взаимодействии с ионами металлов, а повышения селективности добиваются, например, изменением природы растворителя, рН среды, используя ряд приемов. Иммобилизация хелатных реагентов на твердой матрице делает известные методы анализа с теми же реагентами лучше по чувствительности и селективности, сокращает продолжительность анализа.

При иммобилизации реагента-модификатора на поверхности носителя необходимо, чтобы получаемые сорбенты отличались высокой стабильностью. Иммобилизованные реагенты должны прочно удерживаться (не десорбироваться) матрицей, т. е. модифицированные сорбенты должны быть пригодны для аналитического использования.

### 3.1. Влияние кислотности среды на модификацию сорбента

Кислотность среды, будучи одним из основных факторов, определяющих формы существования 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты в растворе, оказывает существенное влияние на иммобилизацию реагентов на амберлите.

Экспериментальные данные, полученные по методике, описанной в гл. 2.2, приведены в рис. 3.1.

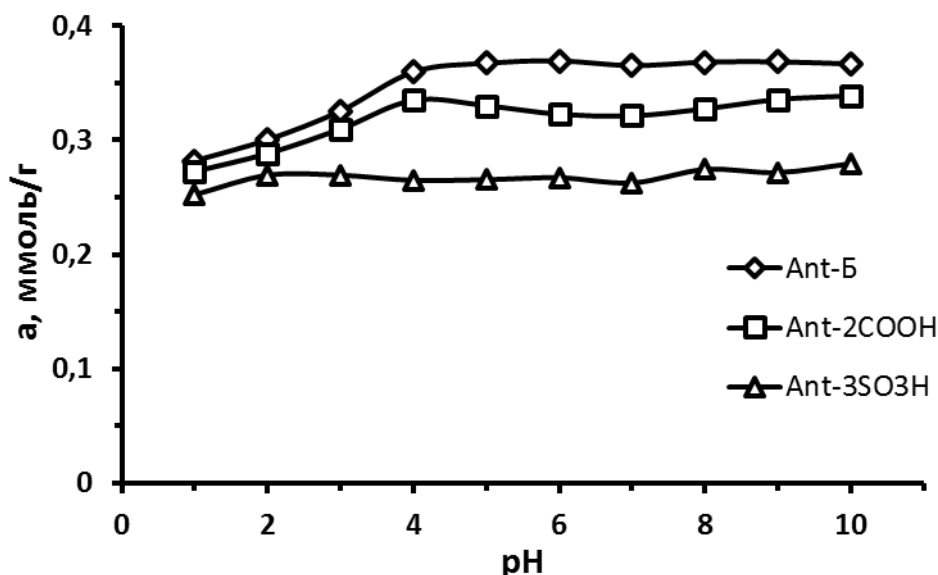


Рисунок 3.1 – Зависимость количества реагента в фазе амберлита от кислотности среды ( $C_{\text{реаг}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $m_{\text{АМБ}} = 0,1$  г,  $t = 2$  ч,  $V = 100$  мл)

Анализ рис. 3.1 показывает, что наибольшая сорбция Ant-3SO<sub>3</sub>H наблюдается в интервале рН 2 – 10, а Ant-Б и Ant-2COOH при рН 4–10. Сульфогруппы реагентов в указанном диапазоне находятся практически в диссоциированном состоянии, к тому же Ant-3SO<sub>3</sub>H, имеющий в составе молекулы три сульфогруппы, поглощается анионитом почти на 90 % уже при рН 1. Оптимальным значением кислотности среды, в исследуемом диапазоне, для синтеза сорбента выбран рН 10, так как в этой среде модификаторы находятся в наиболее ионизированной форме, а степень сорбции остается максимальной.

### 3.2. Определение времени достижения равновесия в системе «реагент – амберлит»

Предварительно перед изучением изотерм сорбции реагентов амберлитом необходимо установить максимальное время достижения равновесия. По зависимости количества сорбированного модификатора от времени контакта фаз (рис. 3.2) определили время достижения равновесия в системе «реагент – сорбент».

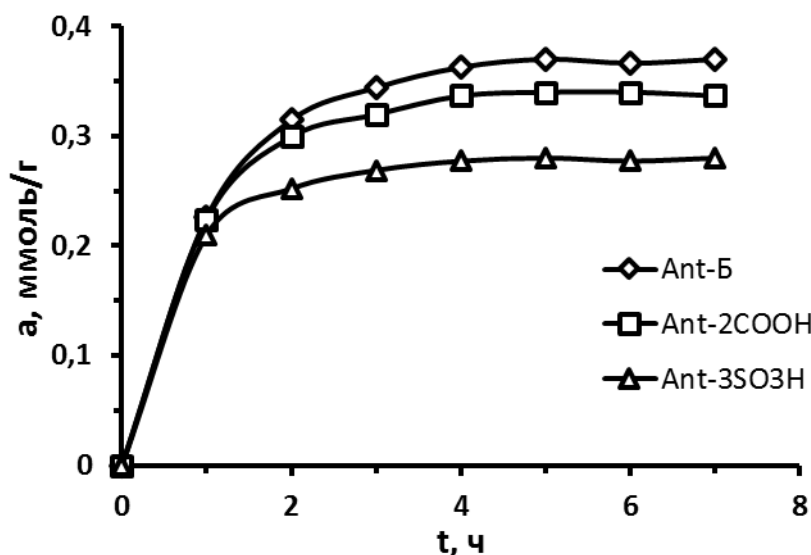


Рисунок 3.2 – Зависимость количества реагента в фазе амберлита от времени ( $C_{\text{реаг}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $m_{\text{АМБ}} = 50 \text{ мг}$ ,  $V = 50 \text{ мл}$ ,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

Как видно из рисунка максимальной степени сорбции реагенты достигают за 4 часа.

### 3.3. Изотермы сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO3H

Достаточно информативным подходом к исследованию сорбции является изучение изотерм сорбции. Исходя из полученных значений  $a$  и  $C_{\text{равн}}$ , были построены изотермы сорбции для различных температур (рис. 3.3 – 3.5).

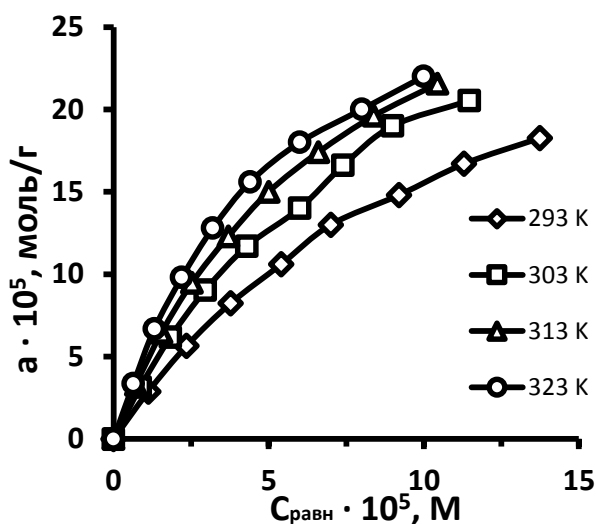


Рисунок 3.3 – Изотермы сорбции Ant-Б сорбентом Амберлит IRA-400 при различных температурах ( $m_{\text{АМБ}} = 50 \text{ мг}$ ,  $t = 6 \text{ ч}$ ,  $V = 50 \text{ мл}$ ,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

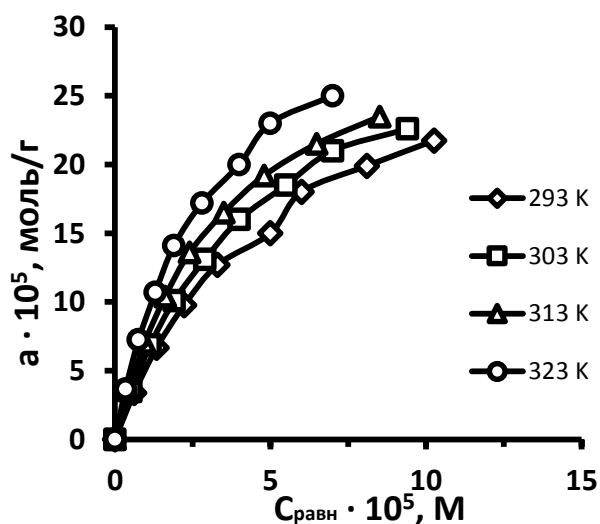


Рисунок 3.4 – Изотермы сорбции Ant-2COOH сорбентом Амберлит IRA-400 при различных температурах ( $m_{\text{АМБ}} = 50 \text{ мг}$ ,  $t = 6 \text{ ч}$ ,  $V = 50 \text{ мл}$ ,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )



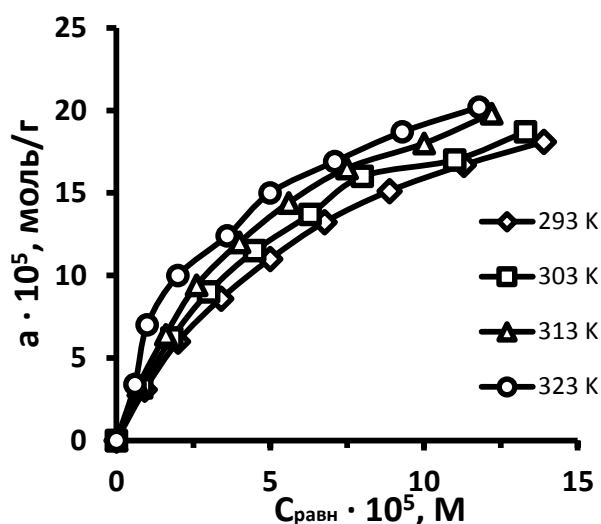


Рисунок 3.5 – Изотермы сорбции Ant-3SO<sub>3</sub>H сорбентом Амберлит IRA-400 при различных температурах ( $m_{\text{АМБ}} = 50$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

Результаты обработки полученных данных по методике, описанной в гл. 2.5, представлены в табл. 3.1.

Таблица 3.1 – Коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) и  $F_{\text{эксп}}$  для моделей сорбции реагентов амберлитом ( $F_{\text{крит.}} = 2,74$ ,  $P = 0,95$ ,  $f_1 = 6$ ,  $f_2 = 16$ )

Реагент	Т, К	Модель Ленгмюра		Модель Фрейндлиха	
		$R^2$	$F_{\text{эксп}}$	$R^2$	$F_{\text{эксп}}$
Ant-Б	293	0,990	0,49	0,988	1,86
	303	0,989	0,63	0,982	2,79
	313	0,991	0,34	0,977	3,52
	323	0,985	1,23	0,975	3,83
Ant-2COOH	293	0,988	0,78	0,981	2,96
	303	0,991	0,30	0,976	3,83
	313	0,990	0,48	0,974	4,00
	323	0,987	0,86	0,978	3,74
Ant-3SO <sub>3</sub> H	293	0,993	0,04	0,985	2,69
	303	0,990	0,40	0,977	3,94
	313	0,992	0,19	0,975	3,80
	323	0,986	1,08	0,941	8,93

Значения коэффициентов детерминации и  $F_{\text{эксп}}$  (табл. 3.1) показывают, что сорбция исследованных реагентов при данных температурах наилучшим образом

описывается моделью Ленгмюра. Эта модель предполагает образование мономолекулярного сорбционного слоя на поверхности твердой фазы, а сорбционные центры обладают равной энергией сорбции. Константы изотерм сорбции модификаторов амберлитом по модели Ленгмюра при разных температурах представлены в таблице 3.2.

Таблица 3.2 – Константы изотерм сорбции реагентов амберлитом по модели Ленгмюра

Реагент	$T, K$	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5, \text{ моль/г}$	$K_L \cdot 10^{-4}, \text{ л/моль}$
Ant-Б	293	$36,6 \pm 2,7$	$0,8 \pm 0,1$
	303	$37,5 \pm 3,2$	$1,1 \pm 0,1$
	313	$37,3 \pm 1,2$	$1,3 \pm 0,1$
	323	$40,1 \pm 3,1$	$1,4 \pm 0,3$
Ant-2COOH	293	$33,7 \pm 3,3$	$1,8 \pm 0,2$
	303	$34,4 \pm 1,3$	$2,2 \pm 0,1$
	313	$35,3 \pm 2,1$	$2,6 \pm 0,2$
	323	$35,8 \pm 2,6$	$3,3 \pm 0,2$
Ant-3SO <sub>3</sub> H	293	$27,2 \pm 1,4$	$1,4 \pm 0,1$
	303	$27,8 \pm 1,5$	$1,6 \pm 0,1$
	313	$28,2 \pm 1,4$	$1,9 \pm 0,1$
	323	$29,6 \pm 2,9$	$2,3 \pm 0,4$

Как видно из полученных данных (табл. 3.2), рассчитанная максимальная емкость сорбента ( $\Gamma_{\infty}$ ) для Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H растет с повышением температуры, что свидетельствует об увеличении диффузии молекул реагентов не только к поверхности, но и в макропористую структуру амберлита. Доступ к дополнительным реакционным центрам молекул модификатора облегчается с увеличением степени набухания ионита, которая, в свою очередь, зависит от температуры.

По зависимости констант сорбционного равновесия от температуры построены зависимости (рис. 3.6) и рассчитаны (уравнения 2.7 и 2.8) условные термодинамические параметры сорбции – изменения энтальпии ( $\Delta H$ ), изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) (табл. 3.3).

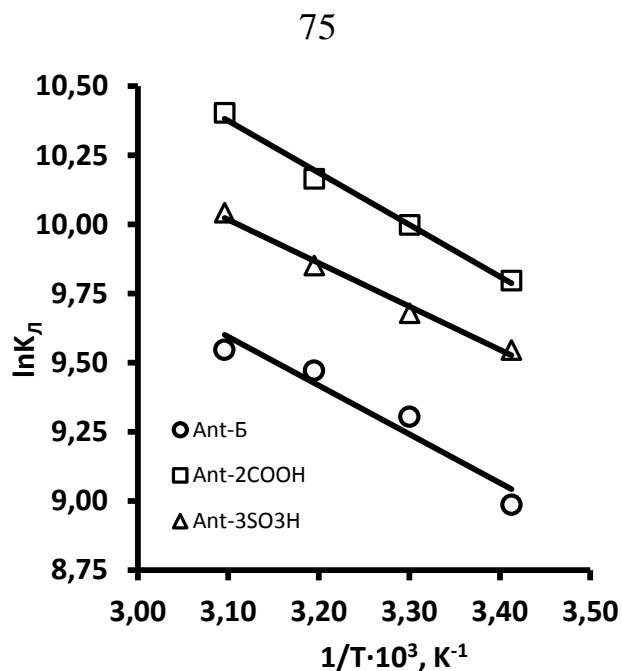


Рисунок 3.6 – Влияние температуры на константу сорбционного равновесия для реагентов амберлитом ( $m_{\text{АМБ}} = 50$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

Таблица 3.3 – Условные термодинамические параметры сорбции реагентов амберлитом при 293 К

Реагент	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
Ant-Б	$17 \pm 5$	$133 \pm 26$	$-22 \pm 5$
Ant-2COOH	$16 \pm 4$	$135 \pm 14$	$-24 \pm 4$
Ant-3SO <sub>3</sub> H	$13,5 \pm 4,5$	$125 \pm 15$	$-23 \pm 4$

За счет близости значений условных термодинамических потенциалов и широких интервалов погрешности сделать однозначный вывод о большем средстве амберлита к какому-либо из реагентов не представляется возможным. Сорбция Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H амберлитом характеризуется положительными значениями энергетической и структурной составляющих сорбционного процесса, свидетельствующими о том, что во всех трех случаях движущей силой адсорбции является выигрыш в энтропии, обусловленный разрушением структурированных слоев жидкости вокруг молекул реагента и макромолекул полимерного ионита при их взаимодействии. Можно полагать, что полярные группы реагентов участвуют в ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействиях, создавая серию новых энер-

гетических уровней. Часть молекул растворителя при этом также принимает участие в образовании подобных ассоциатов и, теряя предпочтительность первоначальной ориентации, увеличивает энтропию системы [189].

### 3.4. Кинетика сорбции Ant-Б, Ant-2COOH, Ant-3SO<sub>3</sub>H

Исследования кинетики сорбции позволяют установить вклад химической стадии сорбции для определенного состава раствора и заданной температуры, механизм взаимодействия модификатора с сорбентом.

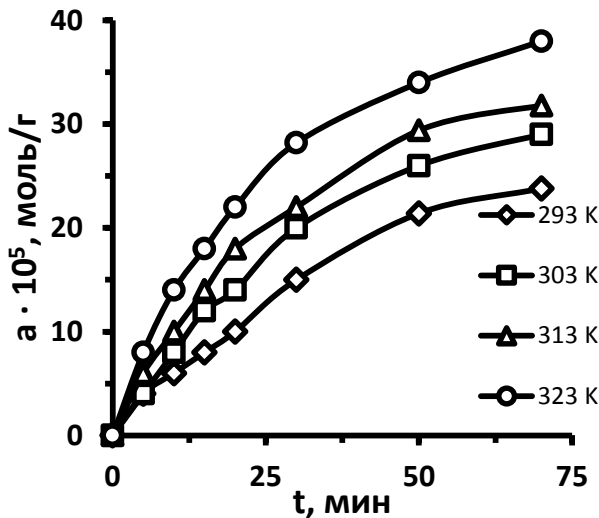


Рисунок 3.7 – Зависимость количества Ant-Б в фазе амберлита от времени при различных температурах ( $C_{\text{реар}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $m_{\text{АМБ}} = 25$  мг,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

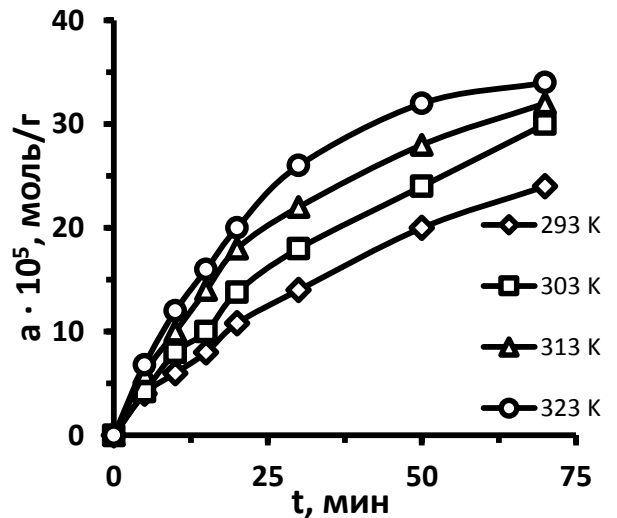


Рисунок 3.8 – Зависимость количества Ant-2COOH в фазе амберлита от времени при различных температурах ( $C_{\text{реар}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $m_{\text{АМБ}} = 25$  мг,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

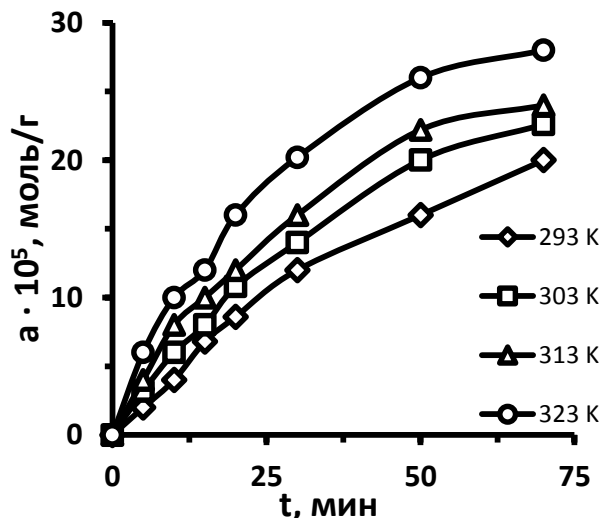


Рисунок 3.9 – Зависимость количества Ant-3SO<sub>3</sub>H в фазе амберлита от времени при различных температурах ( $C_{\text{реар}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $m_{\text{АМБ}} = 25$  мг,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

Зависимости количества иммобилизованного реагента от времени при различных температурах, полученные по методике гл. 2.7, представлены на рис. 3.7–3.9.

Полученные данные обрабатывали согласно гл. 2.8. Значения коэффициента детерминации и F-критерия, рассчитанные для уравнения 2.11, представлены в табл. 3.4.

Таблица 3.4 – Коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) и  $F_{\text{эксп}}$  для моделей кинетики сорбции реагентов амберлитом ( $F_{\text{крит.}} = 2,96$ ,  $P = 0,95$ ,  $f_1 = 5$ ,  $f_2 = 14$ )

Реагент	Т, К	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Модель Еловича	
		$R^2$	$F_{\text{эксп}}$	$R^2$	$F_{\text{эксп}}$	$R^2$	$F_{\text{эксп}}$
Ant-Б	293	0,988	0,74	0,970	4,50	0,935	10,53
	303	0,991	0,41	0,966	4,74	0,979	3,60
	313	0,992	0,15	0,978	4,26	0,981	2,34
	323	0,995	0,14	0,961	5,00	0,980	3,71
Ant-2COOH	293	0,990	0,59	0,975	3,21	0,940	9,28
	303	0,984	1,35	0,977	4,44	0,956	7,45
	313	0,988	0,86	0,980	2,13	0,985	2,90
	323	0,989	0,72	0,976	3,16	0,987	2,42
Ant-3SO3H	293	0,996	0,07	0,979	3,09	0,963	5,29
	303	0,992	0,16	0,990	1,78	0,963	5,05
	313	0,992	0,13	0,985	3,22	0,973	3,71
	323	0,995	0,17	0,989	2,62	0,977	4,40

Из данных (табл. 3.4) можно сделать вывод, что сорбция реагентов амберлитом при изученных условиях наилучшим образом описывает модель псевдо-первого порядка, так как  $F_{\text{эксп}}$  меньше  $F_{\text{крит}}$  во всех температурных режимах, а  $R^2$  наиболее близко к единице. Следует отметить, что уравнение модели псевдо-первого порядка идентично уравнению для пленочной диффузии. Однако в случае диффузии в пленке скорость процесса зависит от размера частиц сорбента и толщины пленки. Если же лимитирующей является стадия химической реакции, то скорость сорбции зависит не от вышеперечисленных факторов, а только от концентрации ионов и температуры.

Таким образом, в том случае, когда кинетика процесса описывается моделью псевдо-первого порядка, сорбции предшествует диффузия. По уравнению псевдо-первого порядка рассчитаны псевдо-кинетические константы (табл. 3.5).

Данные показывают, что увеличение температуры повышает эффективность сорбции амберлитом: при 50 °С время, требуемое для 90 %-ного насыщения амберлита всех трех реагентов, сокращается более чем в 2 раза относительно 20 °С. Таким образом, наиболее оптимальной температурой сорбции в изученном интервале является 50 °С.

Таблица 3.5 – Константы кинетики сорбции реагентов амберлитом по модели псевдо-первого порядка

Реагент	T, К	$k_1 \cdot 10^2, \text{мин}^{-1}$
Ant-Б	293	1,554
	303	2,171
	313	2,801
	323	4,084
Ant-2COOH	293	1,756
	303	2,792
	313	3,293
	323	4,391
Ant-3SO <sub>3</sub> H	293	1,888
	303	2,439
	313	2,793
	323	4,177

Зависимость псевдо-кинетических констант от температуры (рис. 3.10) позволяют рассчитать (уравнение 2.16) условную энергию активации сорбции в условиях эксперимента. Полученные значения (табл. 3.6) указывают на то, что в данных условиях, появления дополнительной ионизированной группы (–COOH, –SO<sub>3</sub>H) в молекулах реагентов, в среднем, приводит к понижению энергетического барьера сорбции.

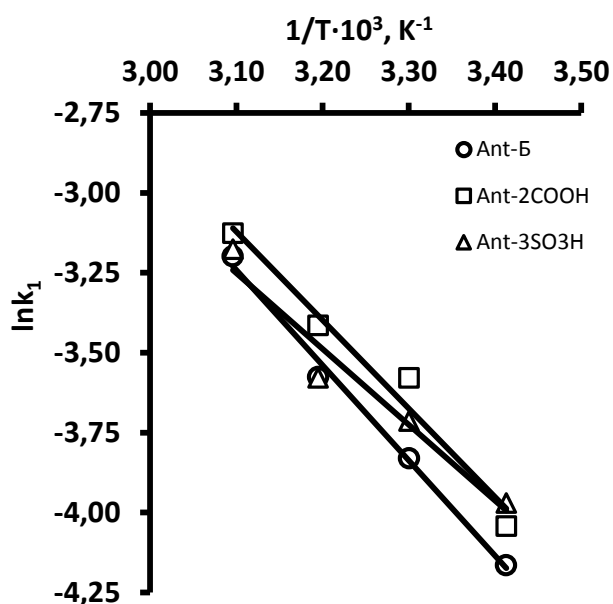


Рисунок 3.10 – Влияние температуры на константу псевдо-первого порядка для реагентов амберлитом ( $C_{\text{реак}} = 4 \cdot 10^{-4}$  М,  $m_{\text{АМБ}} = 25$  мг,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} = 10 \pm 0,5$ )

Таблица 3.6 – Условная энергия активации и значения логарифма константы Аррениуса для модели псевдо-первого порядка

Реагент	$E_{\text{акт.}}$ , кДж/моль	$\ln A$
Ant-Б	$24,8 \pm 1,5$	$6,0 \pm 1,9$
Ant-2COOH	$23,0 \pm 2,8$	$5,5 \pm 3,6$
Ant-3SO <sub>3</sub> H	$19,7 \pm 3,0$	$4,1 \pm 3,9$

### 3.5. Устойчивость модифицированных сорбентов в различных средах

Полученные модифицированные сорбенты устойчивы в различных реакционных средах: Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H не десорбируются в интервале pH 1÷10 в водных растворах, ацетоном, этанолом, динатриевой солью этилендиамин-тетрауксусной кислоты, что важно в аналитических целях.

Изучено поведение модифицированных сорбентов в более жестких условиях – растворах HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH с концентрациями от 0,5 до 6 моль/л. Значения степени десорбции модификаторов в зависимости от концентрации элюента представлены в табл. 3.7.

Таблица 3.7 – Зависимость степени десорбции модификаторов от концентрации элюента

Элюент	Концентрация элюента, моль/л	Степень десорбции d, %		
		Ant-Б	Ant-2COOH	Ant-3SO <sub>3</sub> H
HCl	0,5	0	0	0
	1	11	14	0
	2	21	35	5
	4	53	57	16
	6	82	93	40
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,5	8	1	0
	1	26	13	0
	2	49	52	10
	4	77	90	21
	6	95	94	38
KOH	0,5	0	0	0
	1	11	18	0
	2	28	47	12
	4	58	95	25
	6	89	96	45
ЭДТА	0,05	0	0	0
	0,1	0	0	0
	0,2	0	0	0

Результаты свидетельствуют, что анионитом прочнее всего удерживается Ant-3SO<sub>3</sub>H, в то время как Ant-Б и Ant-2COOH хотя и устойчивы в органических растворителях, в концентрированных растворах динатриевой соли этилендиамина тетрауксусной кислоты, но заметно десорбируются слабыми растворами кислот или щелочи, что нежелательно при аналитическом использовании сорбентов. Переход модификаторов в водную фазу под действием раствора щелочи можно объяснить солевым эффектом, а растворами сильных кислот и переводом реагента в протонированную форму.



### 3.6. Синтез комплексобразующих сорбентов АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H

Опираясь на проведенные исследования, нами разработан способ модифицирования амберлита реагентами – Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H.

Оптимальные области pH сорбции Ant-Б (4–10), Ant-2COOH (3–10) и Ant-3SO<sub>3</sub>H (1–10) перекрываются в диапазоне от 4 до 10, но максимальное значение степени сорбции модификаторов достигается при pH 10.

Из табл. 3.2 видно, что с повышением температуры максимальная емкость сорбента и псевдо-константа скорости сорбции увеличивается, следовательно 50 °C является оптимальной температурой модифицирования амберлита.

По рис. 3.2 видно, что оптимальное время контакта фаз для трех реагентов примерно одинаково, и с учетом небольшого запаса необходимое время модифицирования составляет не менее 60 мин при 50 °C.

Учитывая полученные значения максимальной сорбционной емкости по реагентам (табл. 3.2) при 50 °C, можно определить, что для модифицирования 1 грамма амберлита раствор должен содержать не менее  $4 \cdot 10^{-4}$  моль (Ant-Б),  $3,6 \cdot 10^{-4}$  моль (Ant-2COOH) и  $3 \cdot 10^{-4}$  моль (Ant-3SO<sub>3</sub>H) модификатора.

В мерной колбе на 250,0 мл в бидистилляте растворяли навеску модификатора (260 мг для Ant-Б, 250 мг для Ant-2COOH, 215 мг для Ant-3SO<sub>3</sub>H) и 745 мг KCl, раствором KOH устанавливали pH 10 и доводили до метки. Раствор переливали в колбу с механической мешалкой и помещали в термостатируемую водяную баню при 50 °C. После достижения нужной температуры в раствор вносили 1 г амберлита и перемешивали в течение 60 мин. Затем сорбент отделяли и промывали бидистиллятом до нейтральной реакции по универсальному индикатору, высушивали при комнатной температуре.

### 3.7. Термогравиметрический анализ модифицированного сорбента на примере АМБ-Ant-2COOH

Проведен термогравиметрический анализ анионита – амберлит IRA-400 без модификатора и с модифицированным Ant-2COOH, результаты которого представлены на рис. 3.11 (а, б).

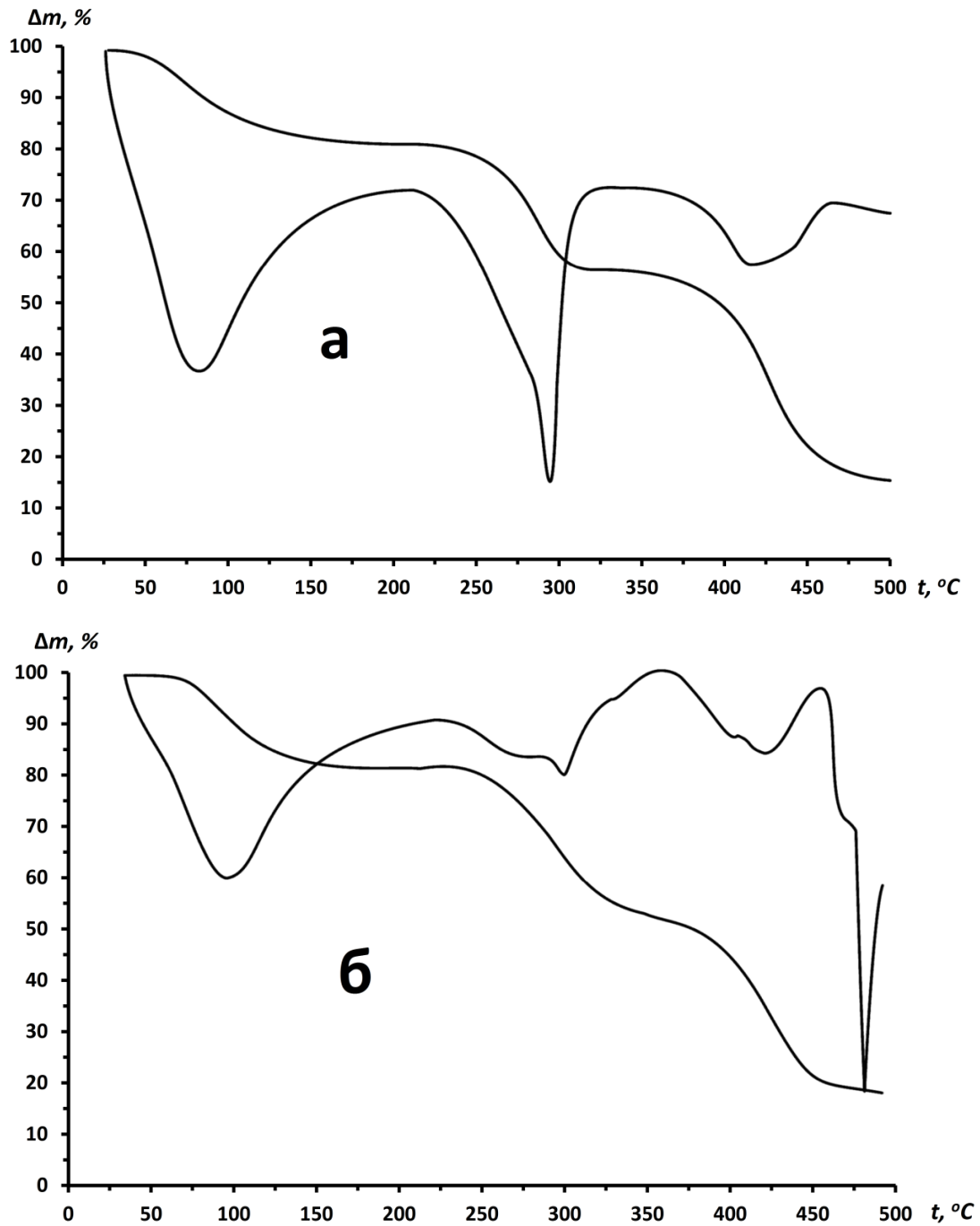
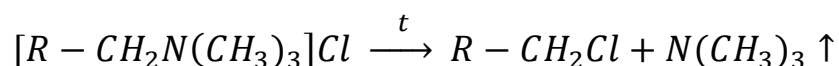


Рисунок 3.11 – Интегральные и дифференциальные зависимости величины изменения массы АМБ (а) и АМБ-Ant-2COOH (б) от температуры

Расшифровка термогравиграмм для АМБ и его модифицированного аналога АМБ-Ant-2COOH показала, что температурный интервал дегидратации для обоих сорбентов идентичен, а потеря массы воды у чистого анионита в 1,5 раза больше, чем у модифицированного.

Здесь следует отметить, что содержание влаги в воздушно-сухих модифицированных сорбентах (АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H) в среднем на 5–6% ниже, чем в исходном амберлите в хлоридной форме.

Термическая деструкция АМБ в Cl<sup>-</sup> форме начинается при 203,3 °С; уменьшение его массы на 70,63 % в интервале температур 203,3–499,4 °С обусловлены необратимыми структурными изменениями в результате разрыва полимерной цепи и протекания реакции дезаминирования [190]:



Нагревание анионита до 220 °С приводит к появлению специфического запаха и к понижению обменной ёмкости в 1,4 раза.

Изменение массы в интервале температур 25,9–100,2 °С показывает, что содержание несвязанной воды в амберлите выше, чем для образцов, содержащих иммобилизованный Ant-2COOH.

Полученные результаты указывают на влияние иммобилизованного АНТ-2COOH на гидратационные характеристики сорбента АМБ-Ant-2COOH (табл. 3.8). Присутствие Ant-2COOH в анионите снижает общее содержание воды и вызывает её перераспределение.

Таблица 3.8 – Данные термогравиметрического анализа

Исследуемый образец	Темп. интервал дегидратации, H <sub>2</sub> O °С	Потеря массы, %	Темп. интервал деструкции, °С	Потеря массы, %	Суммарные потери массы, %	Остаточная масса, %
АМБ	25,9-100,2	12,20	203,3-499,4	70,63	82,83	17,17
АМБ-Ant-2COOH	25,9-100,2	7,74	236-498,2	50,66	61,41	38,59

Следовательно, введение комплексообразующего реагента в полимерную матрицу амберлита способствует смещению температурного интервала деструкции в область более высоких температур с одновременным снижением потерь массы.

Изученный образец применим для анализа в температурном режиме не выше 200 °С.

### 3.8. Зависимость сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами от pH

Изучена зависимость сорбции элементов от кислотности и представлена в графическом варианте на рис. 3.12–3.14.

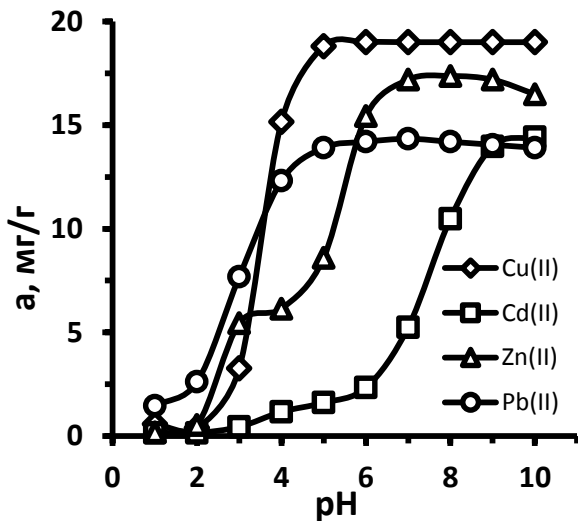


Рисунок 3.12 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Ant-B от кислотности среды ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $t = 2$  ч,  $V = 25$  мл)

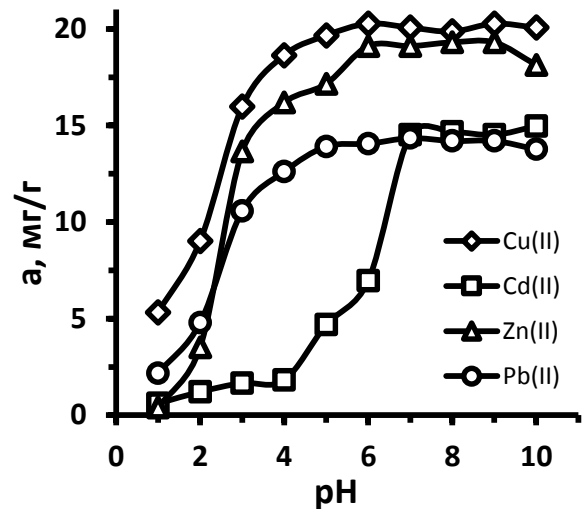


Рисунок 3.13 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH от кислотности среды ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $t = 2$  ч,  $V = 25$  мл)

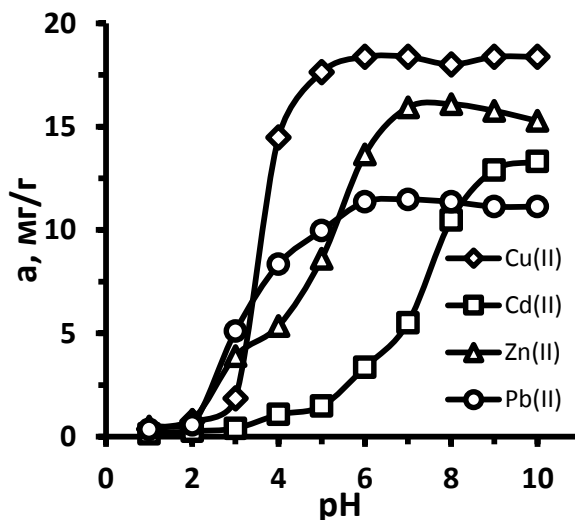


Рисунок 3.14 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H от кислотности среды ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $t = 2$  ч,  $V = 25$  мл)

Анализ графических зависимостей показал, что с увеличением pH раствора увеличивается и количество сорбированного элемента в фазе сорбента. Область pH оптимальной сорбции металлов модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH смещена в сторону меньших значений кислотности по сравнению с другими. Это может быть объяснено вовлечением карбоксильной группы реагента в формирование внутренней сферы координационного соединения с ионом металла, и как следствие – образованием комплекса в более кислой среде. Для исследования и сравнения сорбционных возможностей АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H по отношению к Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II), выбран pH 8,0, где критерием выбора выступало максимальное групповое извлечение элементов.

Таблица 3.9 – Области оптимальной pH сорбции элементов модифицированными сорбентами

Элемент	АМБ-Ant-Б	АМБ-Ant-2COOH	АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H
Cu (II)	5–10	4–10	5–10
Cd (II)	8–10	7–10	8–10
Zn (II)	7–10	6–10	7–10
Pb (II)	5–10	5–10	6–10

### 3.9. Определение времени достижения равновесия в системе «элемент – сорбент»

Результаты установления времени достижения сорбционного равновесия в системе «элемент – сорбент» представлены на рис. 3.15–3.17.

По экспериментальным данным установлено, что время достижения равновесия в изученных условиях для Cu (II) и Zn (II) составляет 20–30 мин, Cd (II) – 60 мин и Pb (II) – 120 мин.

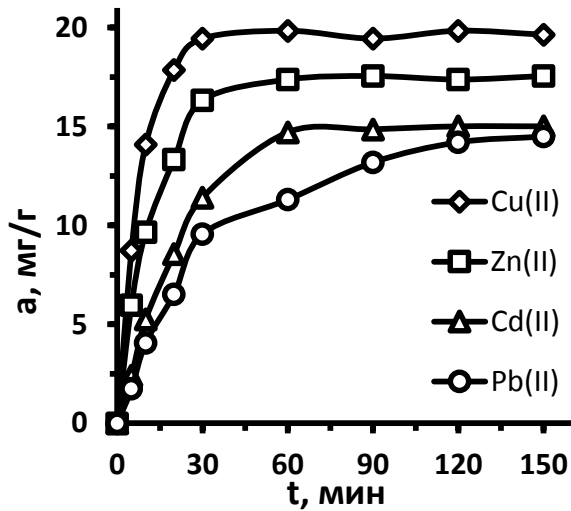


Рисунок 3.15 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-Б от времени ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

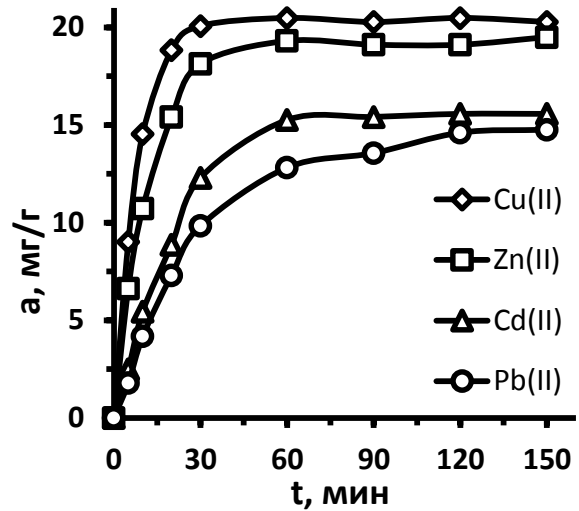


Рисунок 3.16 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-2COOH от времени. ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

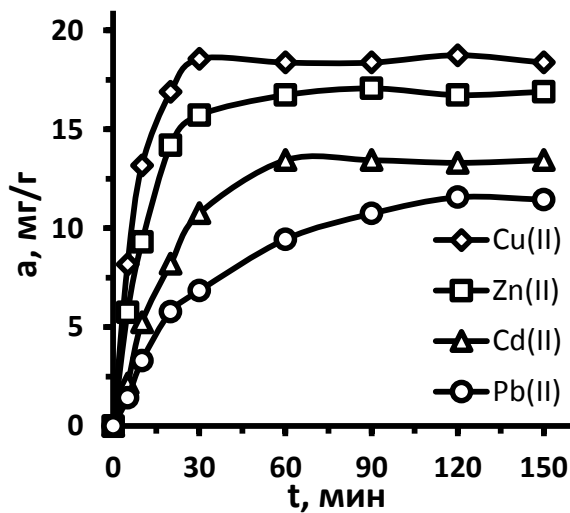


Рисунок 3.17 – Зависимость количества сорбированных элементов модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-3SO<sub>3</sub>H от времени ( $C_{Me} = 20$  мг/л,  $m_{сорб} = 25$  мг,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

### 3.10. Изотермы сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами

На рис. 3.18–3.29 представлены изотермы сорбции исследуемых элементов модифицированными сорбентами, полученные по методике гл. 2.13.

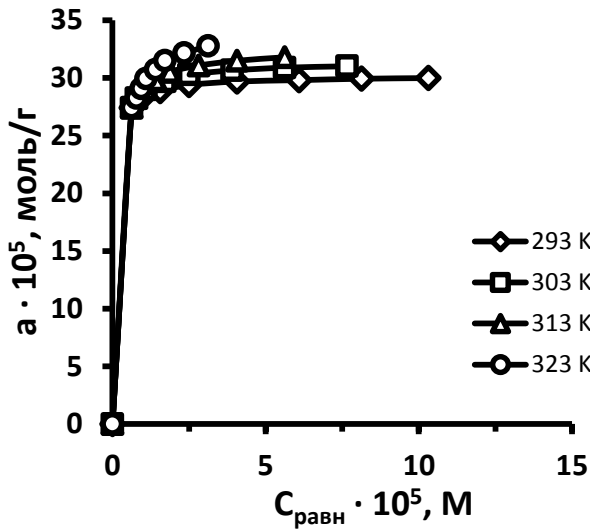


Рисунок 3.18 – Изотермы сорбции Cu (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ант-Б при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

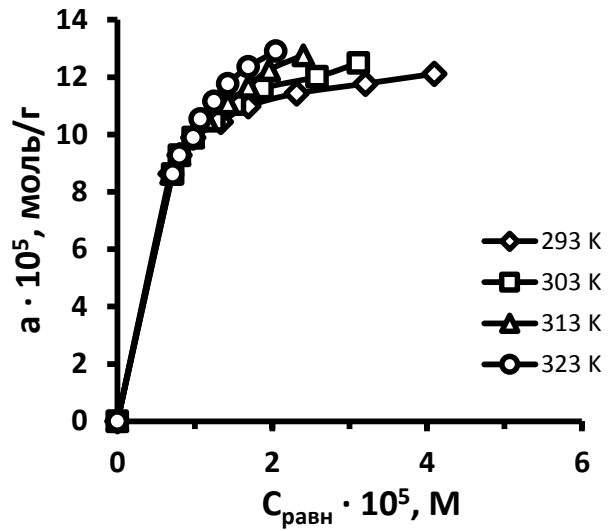


Рисунок 3.19 – Изотермы сорбции Cd (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ант-Б при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

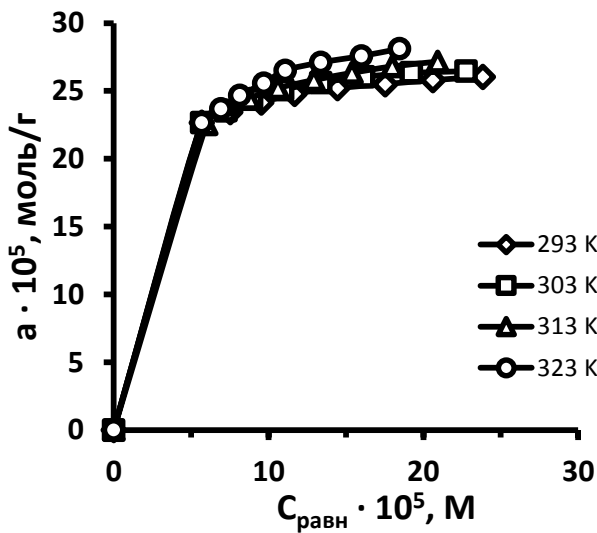


Рисунок 3.20 – Изотермы сорбции Zn (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ант-Б при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

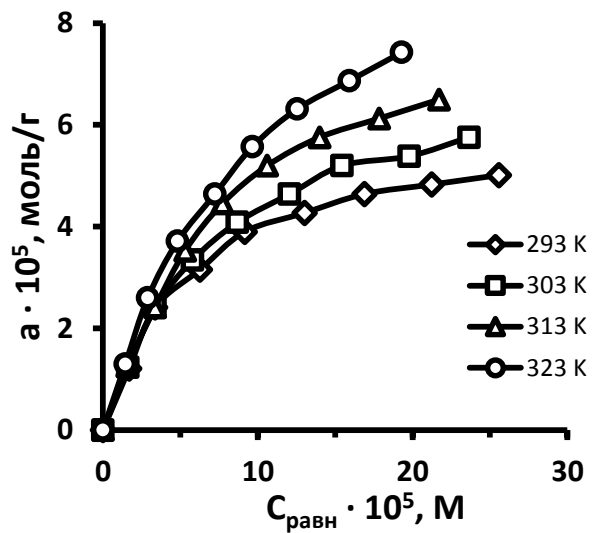


Рисунок 3.21 – Изотермы сорбции Pb (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ант-Б при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

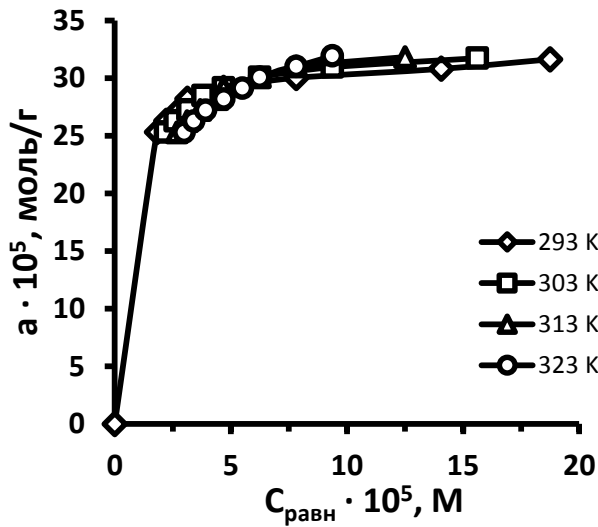


Рисунок 3.22 – Изотермы сорбции Cu (II) модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-2СООН при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

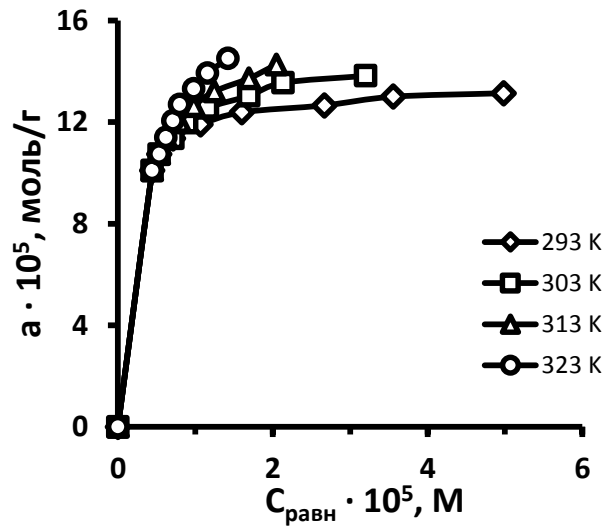


Рисунок 3.23 – Изотермы сорбции Cd (II) модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-2СООН при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

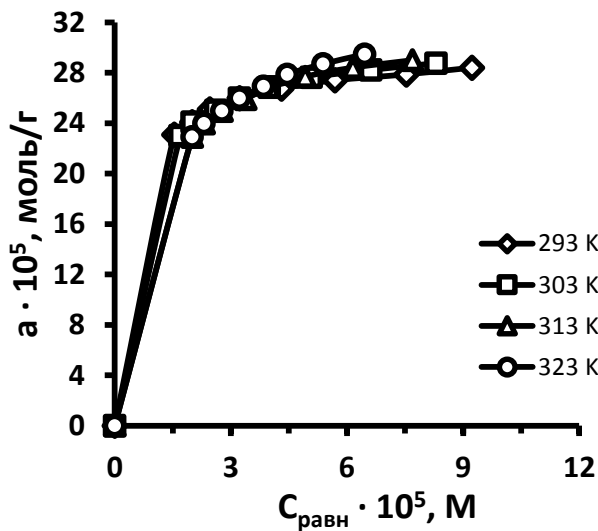


Рисунок 3.24 – Изотермы сорбции Zn (II) модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-2СООН при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

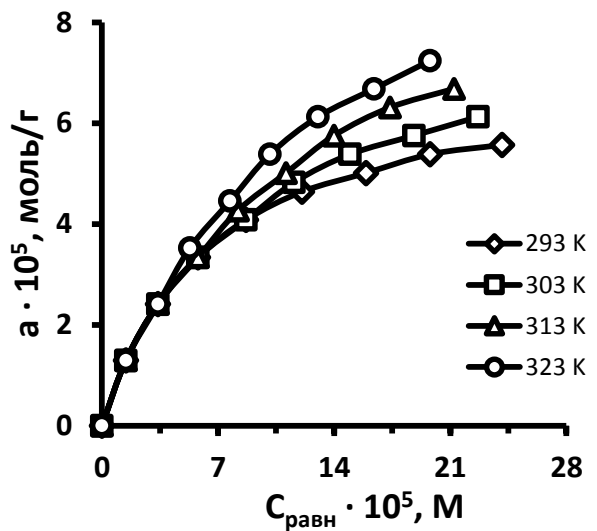


Рисунок 3.25 – Изотермы сорбции Pb (II) модифицированным сорбентом АМБ-Аnt-2СООН при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )



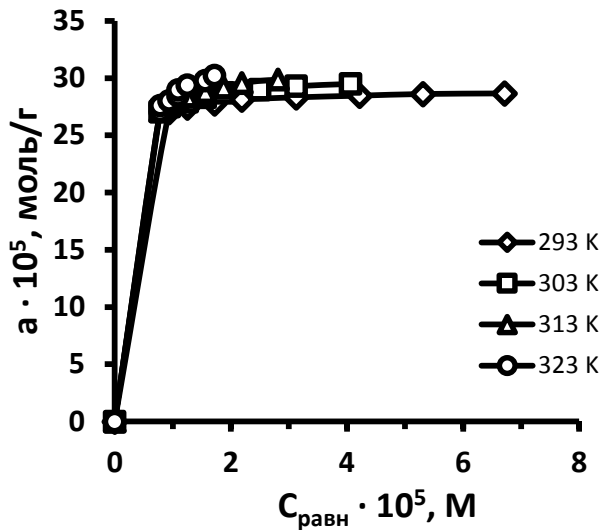


Рисунок 3.26 – Изотермы сорбции Cu (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

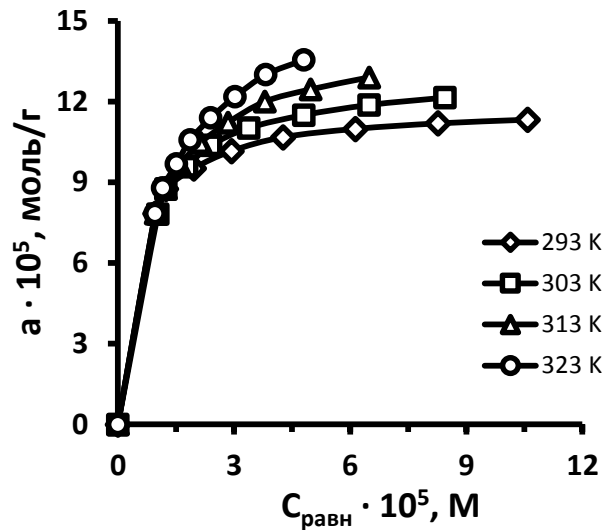


Рисунок 3.27 – Изотермы сорбции Cd (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

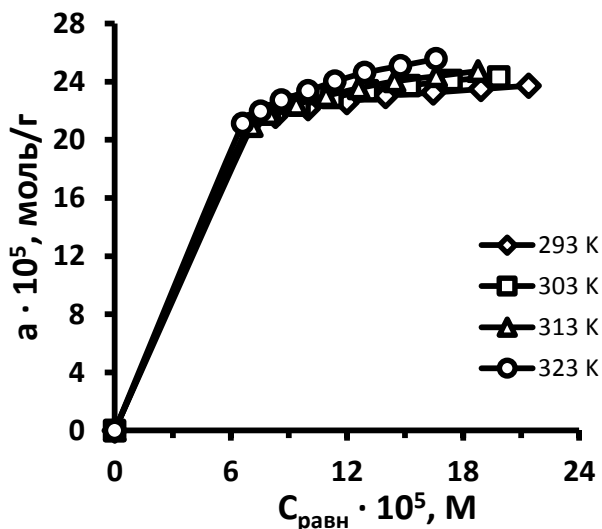


Рисунок 3.28 – Изотермы сорбции Zn (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

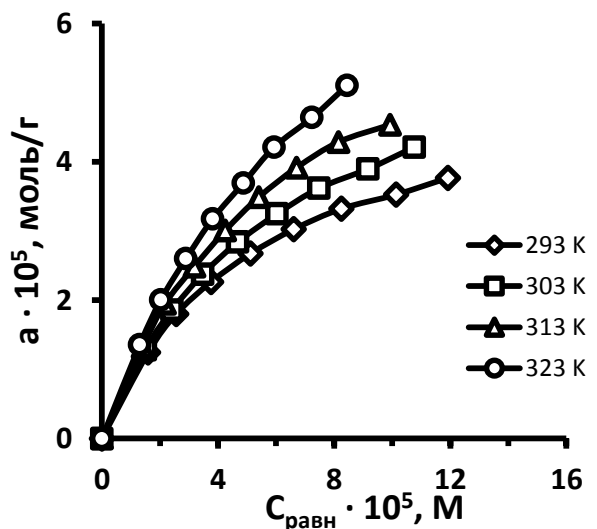


Рисунок 3.29 – Изотермы сорбции Pb (II) модифицированным сорбентом АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H при различных температурах ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $\text{pH} = 8,0 \pm 0,5$ )

Экспериментальные данные далее обрабатывали так, как описано в главе 2.4. Полученные результаты обработаны согласно, моделям Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 3.10).

Таблица 3.10 – Коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) и  $F_{\text{эксп}}$  для моделей сорбции ионов металлов сорбентами ( $F_{\text{крит.}} = 2,74$ ,  $P = 0,95$ ,  $f_1 = 6$ ,  $f_2 = 16$ )

Элемент	Сорбент		АМБ-Ant-Б				АМБ-Ant-2COOH				АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H			
	Т, К		293	303	313	323	293	303	313	323	293	303	313	323
Cu	Модель Ленгмюра	$R^2$	0,989	0,996	0,991	0,990	0,988	0,980	0,989	0,986	0,989	0,988	0,993	0,991
		$F_{\text{эксп}}$	0,63	0,09	0,31	0,40	0,77	1,92	0,61	1,07	0,55	0,79	0,52	0,33
	Модель Фрейндлиха	$R^2$	0,913	0,920	0,946	0,969	0,926	0,912	0,929	0,981	0,980	0,974	0,985	0,984
		$F_{\text{эксп}}$	13,23	12,26	8,32	4,96	11,47	13,57	10,92	2,97	3,19	4,36	2,55	2,62
Cd	Модель Ленгмюра	$R^2$	0,991	0,991	0,989	0,990	0,992	0,990	0,995	0,993	0,992	0,990	0,993	0,994
		$F_{\text{эксп}}$	0,60	0,61	0,91	0,76	0,49	0,73	0,02	0,28	0,40	0,74	0,33	0,16
	Модель Фрейндлиха	$R^2$	0,944	0,961	0,981	0,981	0,917	0,952	0,974	0,984	0,923	0,932	0,963	0,979
		$F_{\text{эксп}}$	8,71	6,32	2,83	2,50	12,38	7,34	4,29	2,79	11,62	10,11	5,44	3,52
Zn	Модель Ленгмюра	$R^2$	0,990	0,986	0,993	0,994	0,987	0,989	0,990	0,991	0,987	0,993	0,992	0,991
		$F_{\text{эксп}}$	0,61	1,24	0,21	0,04	1,09	0,83	0,68	0,52	1,13	0,16	0,32	0,46
	Модель Фрейндлиха	$R^2$	0,978	0,958	0,976	0,973	0,967	0,972	0,969	0,989	0,977	0,977	0,978	0,988
		$F_{\text{эксп}}$	3,84	6,62	4,65	5,21	5,40	4,67	5,28	1,96	4,20	4,54	3,60	2,99
Pb	Модель Ленгмюра	$R^2$	0,987	0,990	0,993	0,985	0,994	0,989	0,993	0,988	0,994	0,986	0,992	0,976
		$F_{\text{эксп}}$	1,07	0,65	0,23	1,39	0,04	0,77	0,19	0,98	0,05	1,23	0,36	2,79
	Модель Фрейндлиха	$R^2$	0,930	0,956	0,961	0,973	0,966	0,984	0,992	0,979	0,946	0,980	0,984	0,953
		$F_{\text{эксп}}$	10,77	6,71	6,03	4,26	5,46	2,54	1,68	3,48	8,34	3,23	2,90	7,29

В данных условиях сорбция ионов металлов модифицированными сорбентами лучше всего подчиняется уравнению Ленгмюра, о чем свидетельствуют коэффициенты детерминации и значения  $F_{\text{эксп}}$  не превышающие  $F_{\text{крит}}$ . Это указывает на образование монослоя адсорбата на твердой поверхности, а также на то, что все адсорбционные места обладают в среднем равной энергией адсорбции.

Таблица 3.11 – Константы изотерм сорбции элементов модифицированными сорбентами по модели Ленгмюра

Элемент	Т, К	АМБ-Ant-Б		АМБ-Ant-2COOH		АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	
		$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	К <sub>л</sub> , л/моль	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	К <sub>л</sub> , л/моль	$\Gamma_{\infty} \cdot 10^5$ , моль/г	К <sub>л</sub> , л/моль
Cu (II)	293	30,1±0,1	(15,9±1,0)·10 <sup>5</sup>	32,0±0,5	(21,3±2,6)·10 <sup>5</sup>	28,9±0,1	(15,0±1,2)·10 <sup>5</sup>
	303	31,3±0,1	(11,3±0,7)·10 <sup>5</sup>	33,4±1,3	(14,6±3,5)·10 <sup>5</sup>	30,0±0,2	(11,8±1,5)·10 <sup>5</sup>
	313	32,3±0,3	(8,8±0,8)·10 <sup>5</sup>	34,8±0,8	(10,0±1,2)·10 <sup>5</sup>	31,2±0,3	(8,6±0,9)·10 <sup>5</sup>
	323	34,3±0,5	(6,1±0,6)·10 <sup>5</sup>	36,3±0,2	(7,7±0,2)·10 <sup>5</sup>	33,0±1,3	(6,2±1,9)·10 <sup>5</sup>
Cd (II)	293	13,2±0,4	(29,1±3,8)·10 <sup>4</sup>	13,5±0,2	(70,1±7,1)·10 <sup>4</sup>	11,9±0,3	(20,9±2,5)·10 <sup>4</sup>
	303	14,3±0,6	(22,2±3,2)·10 <sup>4</sup>	14,7±0,2	(49,4±3,1)·10 <sup>4</sup>	13,2±0,5	(14,7±2,1)·10 <sup>4</sup>
	313	15,5±0,5	(18,2±1,6)·10 <sup>4</sup>	15,9±0,2	(39,1±2,3)·10 <sup>4</sup>	14,6±0,2	(12,0±0,5)·10 <sup>4</sup>
	323	18,1±1,1	(12,9±1,9)·10 <sup>4</sup>	18,3±0,6	(27,1±2,4)·10 <sup>4</sup>	16,3±0,5	(9,8±0,8)·10 <sup>4</sup>
Zn (II)	293	27,2±0,3	(8,5±0,7)·10 <sup>4</sup>	29,6±0,2	(22,7±1,4)·10 <sup>4</sup>	25,2±0,1	(7,2±0,3)·10 <sup>4</sup>
	303	28,3±0,2	(6,9±0,3)·10 <sup>4</sup>	30,6±0,3	(17,9±1,2)·10 <sup>4</sup>	26,6±0,2	(5,5±0,3)·10 <sup>4</sup>
	313	29,5±0,2	(5,4±0,2)·10 <sup>4</sup>	32,1±0,3	(12,6±0,5)·10 <sup>4</sup>	27,8±0,4	(4,4±0,4)·10 <sup>4</sup>
	323	31,7±0,6	(4,4±0,4)·10 <sup>4</sup>	33,7±0,4	(10,5±0,5)·10 <sup>4</sup>	29,6±0,3	(3,8±0,1)·10 <sup>4</sup>
Pb (II)	293	7,2±2,1	(12,3±4,9)·10 <sup>3</sup>	7,1±0,1	(15,5±0,3)·10 <sup>3</sup>	5,5±0,3	(18,5±1,5)·10 <sup>3</sup>
	303	8,5±1,5	(10,7±2,6)·10 <sup>3</sup>	7,8±0,5	(13,8±1,4)·10 <sup>3</sup>	6,6±0,1	(16,2±0,4)·10 <sup>3</sup>
	313	11,3±1,6	(8,0±1,4)·10 <sup>3</sup>	8,8±1,1	(11,8±2,1)·10 <sup>3</sup>	8,1±0,8	(14,1±2)·10 <sup>3</sup>
	323	13,5±4,3	(7,5±2,7)·10 <sup>3</sup>	10,7±1,7	(9,4±2,0)·10 <sup>3</sup>	10,1±0,8	(11,9±1,2)·10 <sup>3</sup>

Рассчитанная максимальная емкость сорбента ( $\Gamma_{\infty}$ ) (табл. 3.11), как и в случае с сорбцией Ant-Б, Ant-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H амберлитом, с повышением температуры увеличивается, что указывает на особенности самой матрицы сорбента. Это можно объяснить ростом степени набухания амберлита с увеличением температуры, а следовательно, и доступ к более глубоким слоям гранул сорбента также увеличивается.

Зависимость константы сорбционного равновесия от температуры (рис. 3.30 – 3.33) позволяет рассчитать (уравнения 2.7 и 2.8) условные термодинамические

параметры, которые были найдены способом, описанным в главе 2.5, и представлены в табл. 3.12.

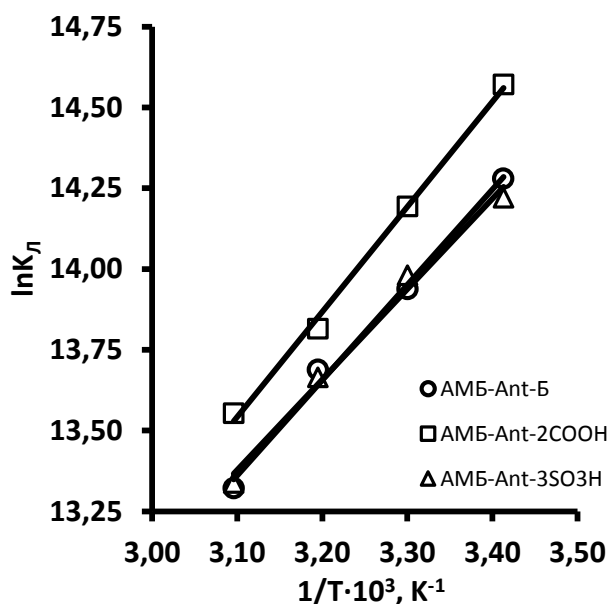


Рисунок 3.30 – Влияние температуры на константу сорбционного равновесия для Cu (II) модифицированными сорбентами ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

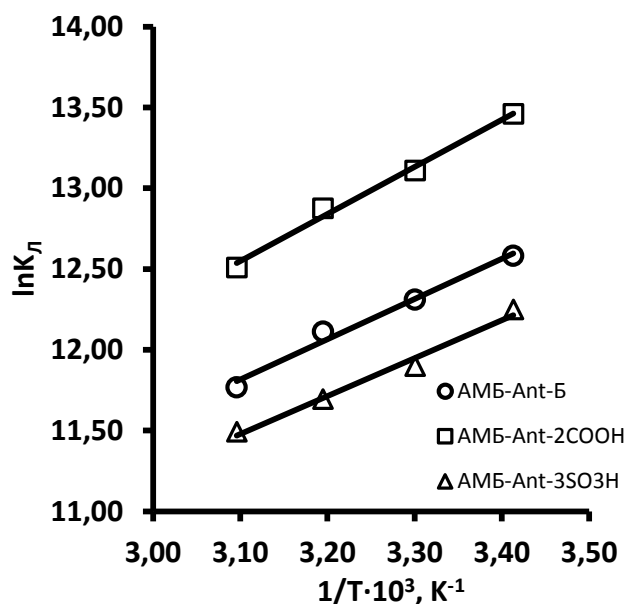


Рисунок 3.31 – Влияние температуры на константу сорбционного равновесия для Cd (II) модифицированными сорбентами ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

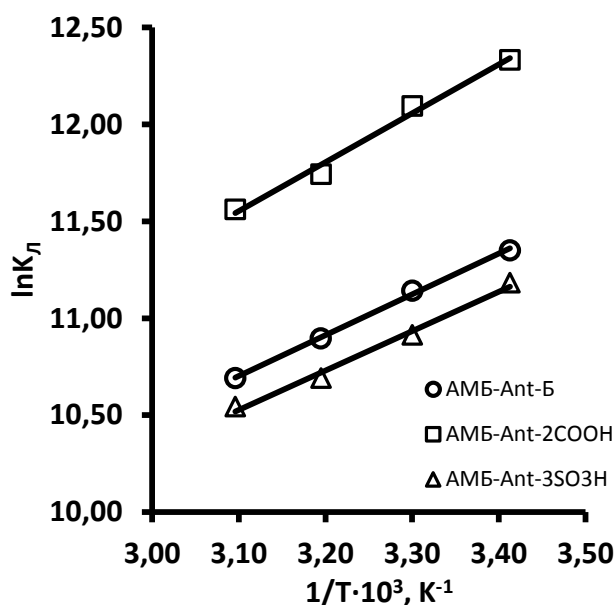


Рисунок 3.32 – Влияние температуры на константу сорбционного равновесия для Zn (II) модифицированными сорбентами ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

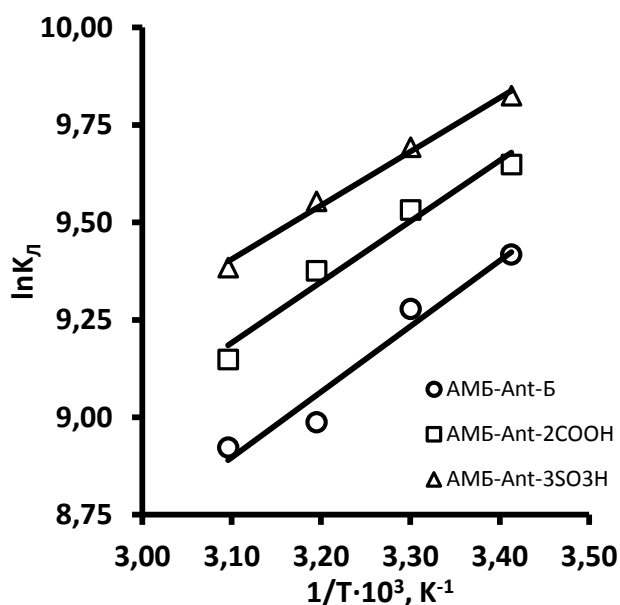


Рисунок 3.33 – Влияние температуры на константу сорбционного равновесия для Pb (II) модифицированными сорбентами ( $m_{\text{сорб}} = 25$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

Таблица 3.12 – Условные термодинамические параметры сорбции элементов сорбентами при 293 К

Сорбент	Элемент	$\Delta H$ , кДж/моль	$\Delta S$ , Дж/моль·К	$\Delta G$ , кДж/моль
АМБ-Ant-Б	Cu (II)	-24±4	36±12	-35±4
	Cd (II)	-21±4	34±13	-31±5
	Zn (II)	-18±2	34±7	-28±2
	Pb (II)	-14±3	30±10	-23±6
АМБ-Ant-2COOH	Cu (II)	-27±4	29±12	-36±3
	Cd (II)	-24±4	29±14	-33±4
	Zn (II)	-21±5	31±15	-30±4
	Pb (II)	-13±5	37±15	-24±4
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	Cu (II)	-23±4	39±12	-35±4
	Cd (II)	-20±4	35±13	-30±4
	Zn (II)	-17±2	35±7	-27±3
	Pb (II)	-12±3	43±10	-24±2

Сделать однозначный вывод о сравнительном сродстве сорбентов к элементам сложно из-за достаточно больших доверительных интервалов. Но условная энтальпия сорбции определенно указывает на преимущество АМБ-Ant-2COOH при сорбции Cu (II), Cd (II) и Zn (II). Также нужно отметить, что полученные значения условной  $\Delta G$  сорбции отрицательны для всех изученных систем, что свидетельствует о протекании самопроизвольного процесса. Значения условной энтальпии сорбции также отрицательны, это указывает на процесс, идущий с выделением тепла. Сульфогруппа, выступающая в качестве заместителя бензольного ядра в Ant-3SO<sub>3</sub>H, располагается относительно азо-группы в мета-положении. Данное обстоятельство не позволяет SO<sub>3</sub>H – группе участвовать в формировании внутрикомплексных хелатов, но не препятствует вхождению в состав внешнесферных комплексных соединений. Карбоксильная группа, входящая в состав иммобилизованного Ant-2COOH, располагается относительно азогруппы в орто-положении, что способствует ее участию в образовании внутрикомплексных хелатных соединений и отражается на повышении сродства иона металла к модификатору. Это видно из рассчитанных значений условных энтальпии и

энергии изобарно-изотермического потенциала (табл. 3.12) сорбции модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH, данные, которого выше чем у АМБ-Ant-Б и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H.

Энтропийная составляющая изобарно-изотермического потенциала – статическая величина, зависящая от числа несвязанных в системе молекул. Положительное значение условной энтропии сорбции, способствует комплексообразованию, и связано с разупорядочением системы – увеличением числа частиц в результате высвобождения молекул растворителя из сольватных оболочек ионов металлов и реагентов при их координации [191].

### 3.11. Кинетика сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами

Результаты исследований кинетики сорбции элементов по методике 2.14 представлены на рис. 3.34–3.45.

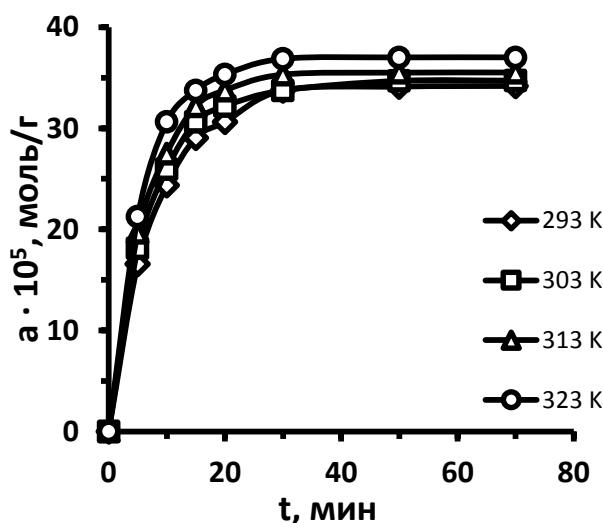


Рисунок 3.34 – Зависимость количества Cu (II) в фазе АМБ-Ant-Б от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

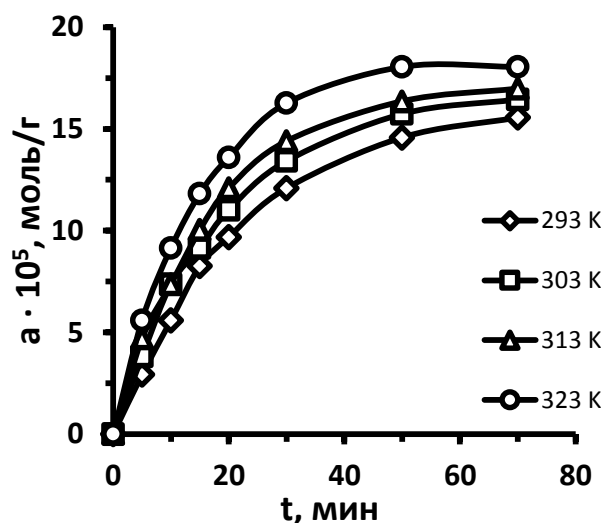


Рисунок 3.35 – Зависимость количества Cd (II) в фазе АМБ-Ant-Б от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

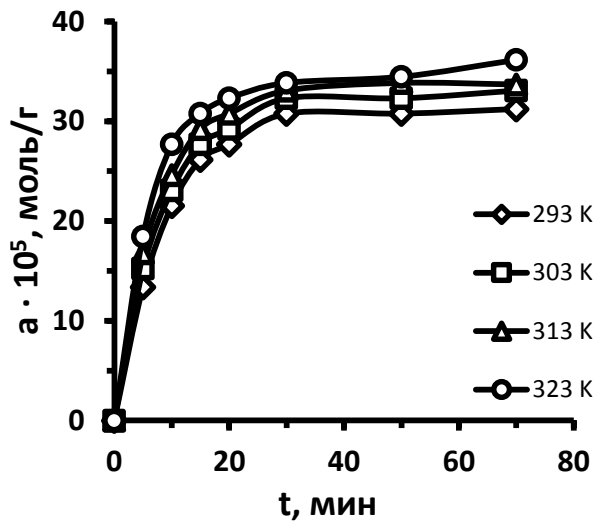


Рисунок 3.36 – Зависимость количества Zn (II) в фазе АМБ-Ант-Б от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

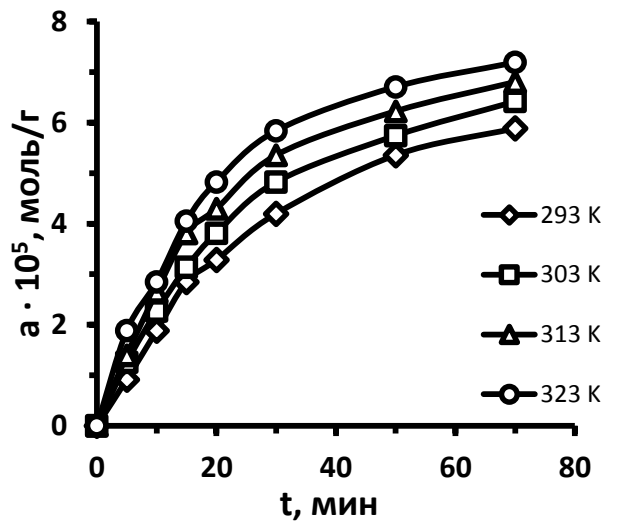


Рисунок 3.37 – Зависимость количества Pb (II) в фазе АМБ-Ант-Б от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

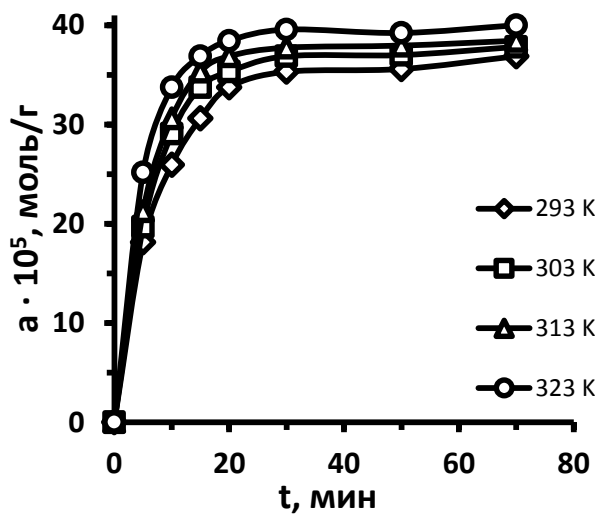


Рисунок 3.38 – Зависимость сорбции Cu (II) сорбентом АМБ-Ант-2СООН от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

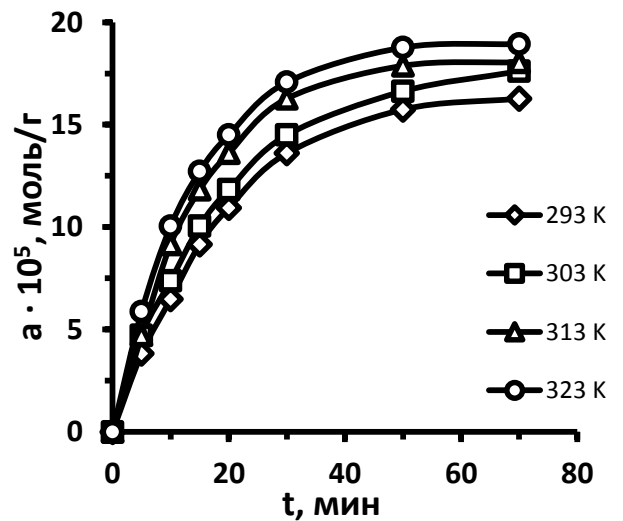


Рисунок 3.39 – Зависимость сорбции Cd (II) сорбентом АМБ-Ант-2СООН от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

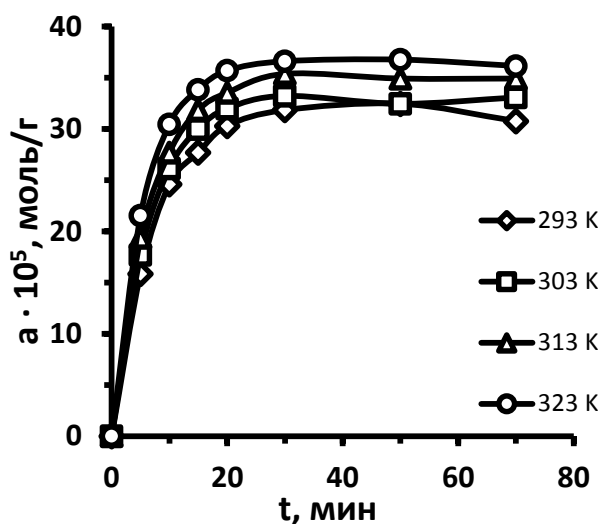


Рисунок 3.40 – Зависимость количества Zn (II) в фазе АМБ-Ant-2COOH от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

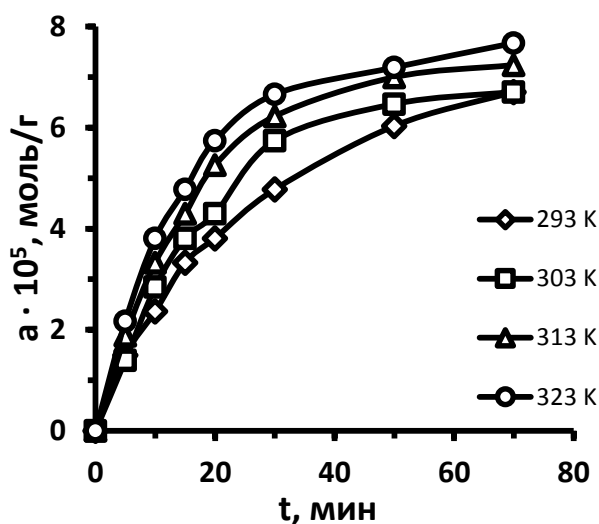


Рисунок 3.41 – Зависимость количества Pb (II) в фазе АМБ-Ant-2COOH от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

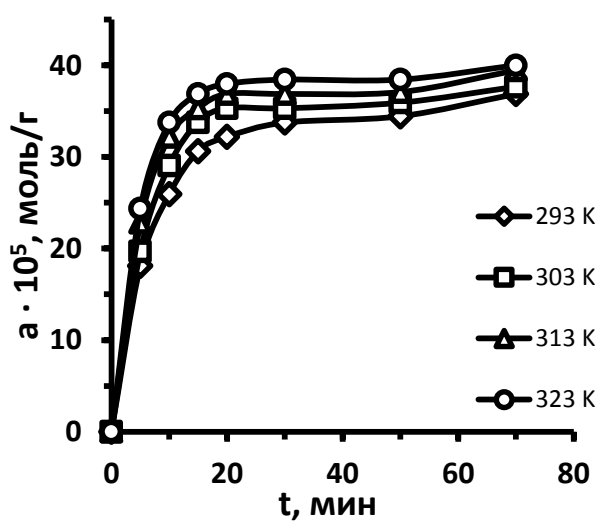


Рисунок 3.42 – Зависимость количества Cu (II) в фазе АМБ-Ant-3SO3H от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

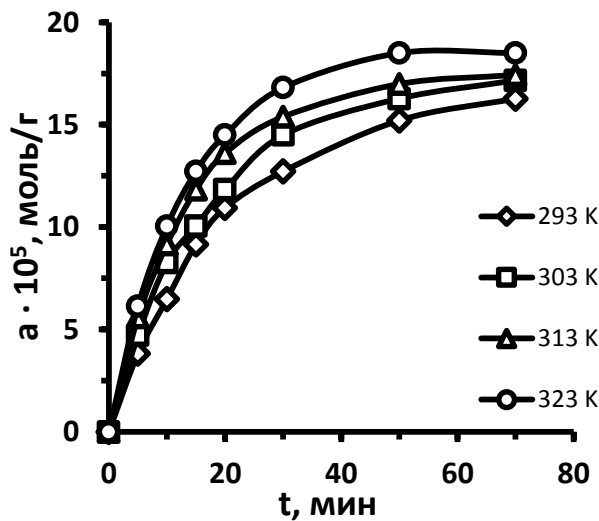


Рисунок 3.43 – Зависимость количества Cd (II) в фазе АМБ-Ant-3SO3H от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )



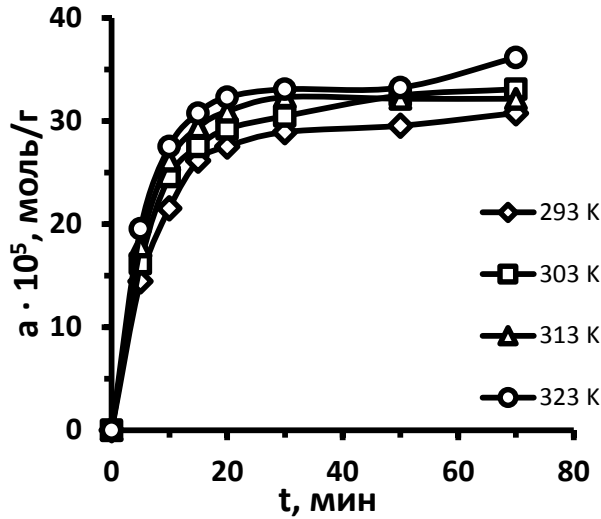


Рисунок 3.44 – Зависимость количества Zn (II) в фазе АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

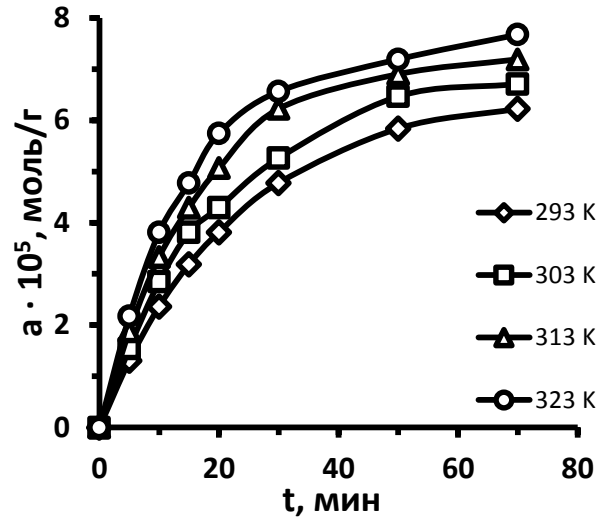


Рисунок 3.45 – Зависимость количества Pb (II) в фазе АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H от времени при различных температурах ( $C_{Me} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

Результаты графических зависимостей обработаны с применением моделей кинетики сорбции (глава 2.8.) и представлены в табл. 3.13.

Таблица 3.13 – Коэффициенты детерминации ( $R^2$ ) и  $F_{\text{эксп}}$  для моделей кинетики сорбции ионов металлов сорбентами $(F_{\text{крит.}} = 2,96, P = 0,95, f_1 = 5, f_2 = 14)$ 

Элемент	Сорбент		АМБ-Ant-Б				АМБ-Ant-2COOH				АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H			
	Т, К		293	303	313	323	293	303	313	323	293	303	313	323
Cu	Модель псевдо-первого порядка	$R^2$	0,990	0,993	0,988	0,991	0,986	0,976	0,991	0,989	0,993	0,981	0,978	0,991
		$F_{\text{эксп}}$	0,71	0,25	0,92	0,45	1,22	2,67	0,56	0,85	0,18	2,09	2,35	0,55
	Модель псевдо-второго порядка	$R^2$	0,984	0,979	0,972	0,958	0,984	0,966	0,958	0,962	0,986	0,955	0,951	0,947
		$F_{\text{эксп}}$	1,82	3,72	3,92	5,65	3,31	5,23	6,99	5,90	2,16	7,26	8,18	7,19
	Модель Еловича	$R^2$	0,876	0,851	0,814	0,787	0,877	0,817	0,780	0,778	0,899	0,797	0,788	0,761
		$F_{\text{эксп}}$	19,18	22,88	28,45	32,10	19,42	27,03	33,55	34,12	15,24	29,52	32,48	35,03
Cd	Модель псевдо-первого порядка	$R^2$	0,987	0,993	0,989	0,979	0,993	0,992	0,987	0,988	0,985	0,992	0,990	0,989
		$F_{\text{эксп}}$	0,99	0,04	0,66	1,95	0,10	0,23	0,85	0,74	1,29	0,29	0,45	0,57
	Модель псевдо-второго порядка	$R^2$	0,983	0,990	0,981	0,924	0,988	0,977	0,983	0,974	0,977	0,968	0,962	0,981
		$F_{\text{эксп}}$	3,15	1,45	3,72	11,04	1,38	2,77	1,85	4,51	3,64	4,50	5,52	3,17
	Модель Еловича	$R^2$	0,924	0,862	0,913	0,890	0,894	0,881	0,905	0,898	0,928	0,921	0,910	0,878
		$F_{\text{эксп}}$	11,60	20,57	12,15	15,81	15,87	17,21	13,75	15,01	11,59	12,21	13,43	18,07
Zn	Модель псевдо-первого порядка	$R^2$	0,976	0,982	0,991	0,984	0,986	0,979	0,986	0,990	0,981	0,993	0,991	0,986
		$F_{\text{эксп}}$	2,51	1,70	0,45	1,49	1,17	2,27	1,24	0,54	2,01	0,14	0,52	1,13
	Модель псевдо-второго порядка	$R^2$	0,848	0,849	0,984	0,971	0,978	0,966	0,977	0,970	0,966	0,980	0,970	0,969
		$F_{\text{эксп}}$	23,57	23,17	3,35	3,76	3,84	4,92	2,98	4,57	6,09	3,62	3,69	4,84
	Модель Еловича	$R^2$	0,867	0,879	0,862	0,863	0,779	0,768	0,788	0,747	0,873	0,896	0,777	0,860
		$F_{\text{эксп}}$	20,45	17,22	20,82	21,49	32,21	35,59	31,01	37,73	18,36	16,20	32,75	21,01
Pb	Модель псевдо-первого порядка	$R^2$	0,992	0,989	0,990	0,986	0,982	0,990	0,991	0,991	0,979	0,990	0,983	0,991
		$F_{\text{эксп}}$	0,24	0,62	0,42	1,03	1,65	0,50	0,38	0,38	2,07	0,47	1,60	0,28
	Модель псевдо-второго порядка	$R^2$	0,987	0,980	0,991	0,982	0,980	0,990	0,976	0,985	0,942	0,974	0,963	0,985
		$F_{\text{эксп}}$	2,85	3,73	1,93	3,35	3,59	3,37	3,94	2,86	7,94	4,36	5,90	2,58
	Модель Еловича	$R^2$	0,939	0,915	0,910	0,904	0,927	0,893	0,901	0,897	0,933	0,907	0,886	0,879
		$F_{\text{эксп}}$	10,57	13,50	14,34	15,56	12,36	17,26	15,91	16,82	11,47	14,90	18,47	19,15

Во всех изученных температурных режимах наилучшим образом описывает кинетику сорбции Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами модель псевдо-первого порядка, которой соответствуют критерию  $F_{\text{эсп.}} < F_{\text{крит.}}$ , а коэффициенты детерминации ближе к единице. Таким образом как и в случае с кинетикой сорбции реагентов амберлитом, сорбции ионов металлов предшествует диффузия, и здесь основную роль в процессе продолжает играть структура ионообменной смолы, которая вследствие модифицирования не претерпела значительных изменений.

Константы кинетики сорбции по модели псевдо-первого порядка представлены в табл. 3.14.

Таблица 3.14 – Константы кинетики сорбции ионов металлов модифицированными сорбентами по модели псевдо-первого порядка

Сорбент	Т, К	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_1 \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	$k_1 \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>
		Cu (II)	Cd (II)	Zn (II)	Pb (II)
АМБ-Ant-Б	293	0,120	4,661	0,089	3,571
	303	0,145	5,184	0,098	4,031
	313	0,159	6,226	0,121	4,542
	323	0,175	6,741	0,125	5,837
АМБ-Ant-2COOH	293	0,138	5,094	0,133	4,216
	303	0,159	5,756	0,144	5,136
	313	0,174	6,662	0,164	5,954
	323	0,189	7,297	0,194	6,713
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	293	0,144	5,370	0,131	4,372
	303	0,158	6,303	0,142	5,477
	313	0,181	6,763	0,161	5,849
	323	0,193	7,885	0,179	6,678

В целом время насыщения модифицированных сорбентов ионами металлов с увеличением температуры системы сокращается. В то же время, присутствие кислотных групп в иммобилизованных реагентах свидетельствует о сравнительном уменьшении времени насыщения, при этом эффективность варьируется от 8,2 % до 34,6 % относительно АМБ-Ant-Б.

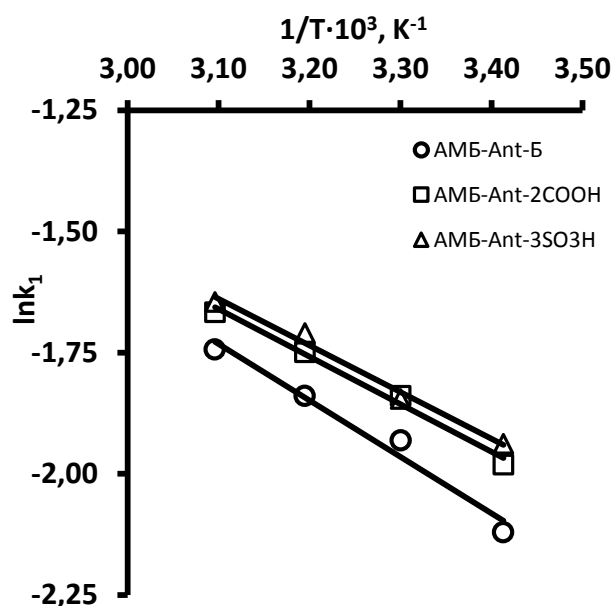


Рисунок 3.46 – Влияние температуры на константу псевдо-первого порядка для Cu (II) модифицированными сорбентами ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

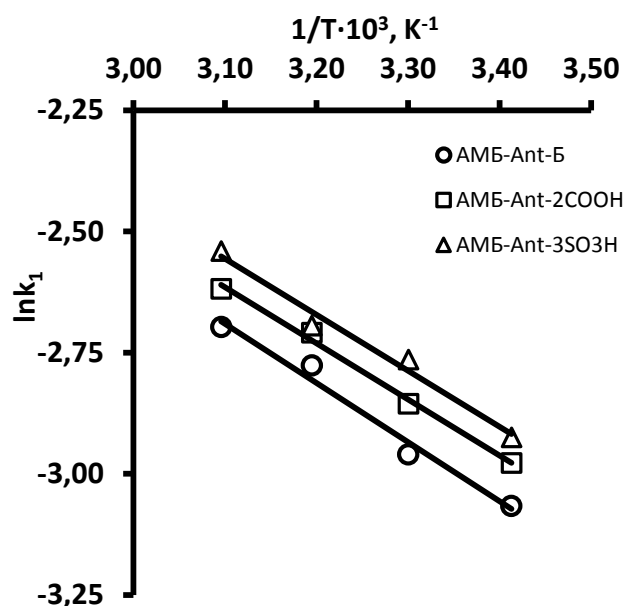


Рисунок 3.47 – Влияние температуры на константу псевдо-первого порядка для Cd (II) модифицированными сорбентами ( $C_{Me} = 2,5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

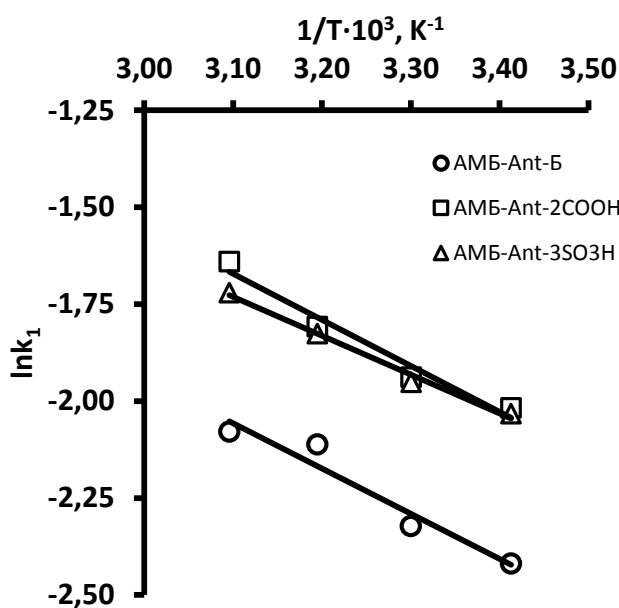


Рисунок 3.48 – Влияние температуры на константу псевдо-первого порядка для Zn (II) модифицированными сорбентами ( $C_{Me} = 5 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

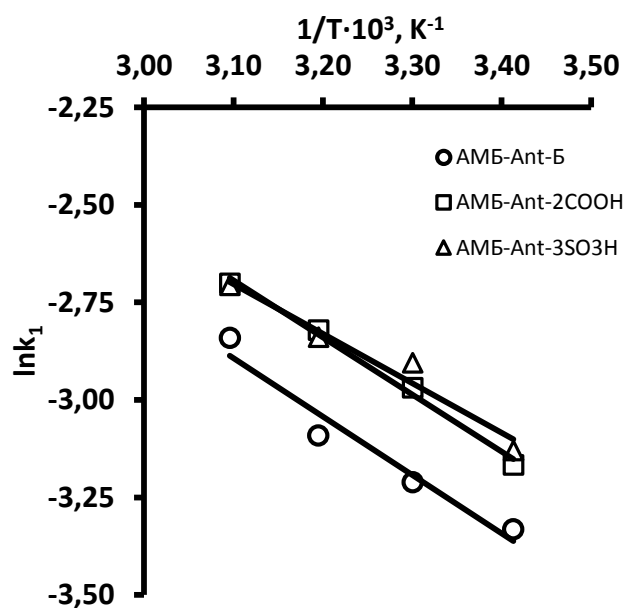


Рисунок 3.49 – Влияние температуры на константу псевдо-первого порядка для Pb (II) модифицированными сорбентами ( $C_{Me} = 1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $m_{сорб} = 30$  мг,  $t = 6$  ч,  $V = 25$  мл,  $pH = 8,0 \pm 0,5$ )

На основании констант скорости псевдо-первого порядка при разных температурах построены зависимости (рис. 3.46 – 3.49), применяя уравнение Аррениуса в линейной форме (уравнение 2.16), рассчитана условная энергия активации сорбции ( $E_{\text{акт}}$ , кДж/моль) ионов Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) модифицированными сорбентами (табл. 3.15).

Таблица 3.15 – Условная энергия активации и значения логарифмов констант Аррениуса для сорбции Cu(II), Cd(II), Zn(II) и Pb(II) модифицированными сорбентами

Элемент	АМБ-Ant-Б		АМБ-Ant-2COOH		АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	
	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	lnA	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	lnA	$E_{\text{акт}}$ , кДж/моль	lnA
Cu (II)	9,7±1,1	1,9±1,4	8,2±0,5	1,4±0,6	8,1±0,7	1,4±0,9
Cd (II)	10,2±1,0	1,1±1,3	9,6±0,5	1,0±0,6	9,6±0,9	1,0±1,2
Zn (II)	9,7±1,6	1,6±1,2	9,8±1,2	1,9±0,8	8,3±0,6	1,4±0,8
Pb (II)	12,5±1,9	1,8±1,5	12,2±0,7	1,8±0,9	10,5±1,5	1,2±2,0

Значения энергии активации сорбции свинца, в данных условиях, модифицированными сорбентами, в среднем выше, чем у других элементов. Возможным объяснением является больший радиус иона и атомная масса элемента. Из модифицированных сорбентов энергия, необходимая для преодоления энергетического барьера, ниже у АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H. Это можно объяснить тем, что – сульфогруппа, как и карбоксильная группа являются дополнительными реактивными центрами. Однако, сульфогруппа не может участвовать в формировании внутрисферных хелатных комплексов (наряду с нафтольной и азогруппами), а следовательно, не требует дополнительной энергии на переориентацию, в отличие от карбоксильной, которая расположена в орто-положении к азогруппе и участвует в образовании хелатов. Как следствие – энергия активации сорбции для АМБ-Ant-2COOH более высокая по сравнению с АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H.

Выводы по кинетическим кривым сорбции элементов модифицированными сорбентами, возможно, распространяются и на область более низких концентраций элементов.

### 3.12. Подбор элюента для десорбции исследуемых элементов

Экспериментально установлено, что количественная десорбция ионов Cu (II), Cd (II), Zn (II) и Pb (II) достигается промыванием концентрата 10 мл 0,05–0,2 М раствора динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты. Использование 0,5 М соляной кислоты не дает удовлетворительных результатов, а увеличение концентрации влечет десорбцию реагентов.

### 3.13. Избирательность процесса сорбции Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) полимерными модифицированными сорбентами

Мешающее влияние ионов металлов обусловлено конкуренцией с целевыми ионами за возможность образовать связь с функционально-аналитическими группами сорбента. Для устранения влияния сопутствующих компонентов в аналитической практике часто используют маскирующие агенты, для выбора которых важно оценить воздействие на сорбцию целевых элементов мешающих ионов и маскирующих веществ.

Результаты по исследованию избирательности действия сорбентов АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH, АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H по отношению к Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) в присутствии маскирующих лигандов, макро- и микрокомпонентов представлены в табл. 3.16 – 3.19.

Таблица 3.16 – Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов и маскирующих агентов при сорбции Cu (II) сорбентами АМБ-Ant-Б, АМБ-2COOH и Ant-3SO<sub>3</sub>H

Сорбент	[M]:[Cu (II)]				
	1	50	1·10 <sup>2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>
АМБ-Ant-Б	ЭДТА	Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-2COOH	ЭДТА	Ni <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	ЭДТА	Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Ba <sup>2+</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

Таблица 3.17 – Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов и маскирующих агентов при сорбции Cd (II) сорбентами АМБ-Ant-Б, АМБ-2СООН и Ant-3SO<sub>3</sub>H

Сорбент	[M]:[Cd (II)]					
	1	10	50	1·10 <sup>2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>
АМБ-Ant-Б	ЭДТА	Ni <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-2СООН	ЭДТА	Ni <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	ЭДТА	Ni <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

Таблица 3.18 – Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов и маскирующих агентов при сорбции Zn (II) сорбентами АМБ-Ant-Б, АМБ-2СООН и Ant-3SO<sub>3</sub>H

Сорбент	[M]:[Zn (II)]					
	1	10	50	1·10 <sup>2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>
АМБ-Ant-Б	ЭДТА, Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>		Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-2СООН	ЭДТА, Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Mn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup>		Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	ЭДТА, Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup>	F <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

Таблица 3.19 – Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов и маскирующих агентов при сорбции Pb (II) сорбентами АМБ-Ant-Б, АМБ-2СООН и Ant-3SO<sub>3</sub>H

Сорбент	[M]:[Pb (II)]					
	1	10	50	1·10 <sup>2</sup>	1·10 <sup>3</sup>	1·10 <sup>4</sup>
АМБ-Ant-Б	ЭДТА, Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Al <sup>3+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-2СООН	ЭДТА, Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Лимонная к-та	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
АМБ-Ant-3SO <sub>3</sub> H	ЭДТА, Mn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup> , Al <sup>3+</sup>		Ca <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Лимонная к-та	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , F <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>

Избирательность комплексообразующих сорбентов к отдельным ионам металлов обусловлена свойствами функционально-аналитических групп и проявляется в определенных условиях. Так, влияние ионов  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$  в данных условиях на сорбцию изучаемых металлов оказывается значительным, в качестве средства маскировки ионов хорошо зарекомендовал себя  $\text{KF}$ , присутствие которого позволяет извлекать изучаемые ионы при 1000-кратном избытке  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Al}^{3+}$ . Мешающее влияние ионов  $\text{Cr}$  (III) и  $\text{Mn}$  (II) в анализируемом растворе устраняется действием  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , который переводит ионы в  $\text{CrO}_4^{2-}$  и  $\text{MnO}_2$ . Ионы  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Ni}^{2+}$  конкурируют с изучаемыми элементами в условиях эксперимента, и добавление натриевой соли лимонной кислоты позволяет проводить сорбцию  $\text{Cu}$  (II) при 1000-кратном,  $\text{Cd}$  (II),  $\text{Pb}$ (II) и  $\text{Zn}$  (II) – при 500-кратном избытке мешающих ионов.

### **3.14. Оптимальные условия группового концентрирования ионов $\text{Cu}$ (II), $\text{Cd}$ (II), $\text{Zn}$ (II) и $\text{Pb}$ (II)**

Аналитическая ценность полученных комплексообразующих сорбентов определялась по следующим показателям: оптимальный диапазон значений pH ( $\text{pH}_{\text{опт}}$ ), сорбционная емкость ( $\Gamma_{\infty}$ ), кинетические характеристики ( $\tau_{\text{опт}}$ ), избирательность по отношению к изучаемым элементам. Учитывались также физико-химические характеристики полученных сорбентов, в частности, устойчивость модифицированного сорбента при элюировании.

Сравнивая указанные свойства, все три сорбента – АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2COOH и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H имеют близкие характеристики. Тем не менее, в отношении к  $\text{Cu}$  (II),  $\text{Zn}$  (II),  $\text{Cd}$  (II) и  $\text{Pb}$  (II) сорбент АМБ-Ant-2COOH имеет превосходство по таким параметрам, как ширина области  $\text{pH}_{\text{опт}}$ , предельная емкость ( $\Gamma_{\infty}$ ), константа сорбционного равновесия ( $K_{\text{л}}$ ), энтальпия сорбции ( $\Delta H$ ), сродство к элементам ( $\Delta G$ ), избирательность.



Для группового концентрирования цинка, меди, кадмия и свинца выбран сорбент АМБ-Ant-2COOH. Проверку правильности определения микроколичеств цинка, меди, кадмия и свинца групповым концентрированием проводили с помощью модельных растворов по следующей методике:

К 100 мл воды содержащей по 50 мкг/л Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) добавляли 2 мл 5 %-го раствора фторида калия и 0,5 мл 1%-го натрия лимоннокислого. Затем устанавливали pH  $8,0 \pm 0,5$ . К раствору добавляли 25 мг сорбента и перемешивали на магнитной мешалке в течение 60 мин. Затем сорбент отделяли, пропуская через хроматографическую колонку со стекловатой, промывали дистиллированной водой. Определяемые элементы десорбировали, промывая сорбент 10 мл 0,05 М раствора ЭДТА. Определение концентраций Cu, Zn, Cd и Pb проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных условиях их анализа. Градуировочную зависимость строили по растворам элементов в 0,05 ЭДТА. Результаты представлены в табл. 3.20.

Таблица 3.20 – Правильность сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn, Cd и Pb в модельных растворах (n=10, P=0,95)

Сорбент	Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	R, %	S <sub>r</sub>
АМБ-Ant-2COOH	Cu	50,0	49,5±1,1	99,02	0,03
	Zn	50,0	49,6±1,4	99,14	0,04
	Cd	50,0	49,5±0,7	98,94	0,02
	Pb	50,0	49,4±1,0	98,86	0,03

### 3.15. Предполагаемая схема комплексообразования в фазе сорбента АМБ-Ant-2COOH

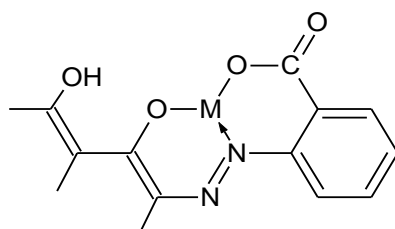
При сравнении табл. 3.3 и табл. 3.12 обращает на себя внимание условная энтальпия сорбции, которая положительна при сорбции реагентов амберлитом и отрицательна при сорбции ионов металлов модифицированным сорбентом. Реа-

гент в фазе анионита удерживается в основном за счет сил ион-ионного взаимодействия и в процессе формирования этой связи происходит поглощение теплоты. Отрицательное значение условной энтальпии сорбции ионов элементов указывает на иной характер связи с сорбентом.

Сравнение условных термодинамических параметров сорбции в главе 3.11 показывает, что значения условных энтальпии и изобарно-изотермического потенциала сорбции модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH, выше чем у АМБ-Ant-Б и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H. Это указывает на возможное участие карбоксильной группы в образовании комплексного соединения в фазе сорбента.

В главе 3.9 показана, что область рН оптимальной сорбции металлов модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH смещена в сторону меньших значений кислотности по сравнению с другими. Это свидетельствует о способности к образованию более устойчивого комплексного соединения.

В совокупности указанные выше замечания позволяют предположить структуру комплекса с привлечением литературных данных [181, 182]:



### **3.16. Разработка методики группового концентрирования и атомно-абсорбционного определения Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb(II) в объектах окружающей среды**

Водные ресурсы речных систем Республики Дагестан являются основным источником водоснабжения, орошения, гидроэнергетики, рыбоводства. В связи с этим необходим постоянный контроль качества вод. Все крупные реки имеют истоки в высокогорье, большинство из них питаются за счет ледников. Химический состав воды в основном обусловлен составом ледниковых систем

и структурой хребтов, с которых они стекают. Однако источниками локального загрязнения водных объектов Республики Дагестан выступают отрасли промышленности, жилищно-коммунального хозяйства, мелиоративные системы, ливневые стоки и прочие хозяйственные объекты, имеющие локальные выпуски сточных вод, которые приводят к бактериальному и химическому загрязнению природных вод.

Удельный вес проб питьевой воды, не соответствующих гигиеническим нормативам по санитарно-химическим показателям, составил в среднем по республике 29,8 %, по микробиологическим показателям – 21,1 % [192].

Основными причинами неудовлетворительного качества питьевой воды являются:

- загрязнение источников водоснабжения (из 1368 эксплуатирующихся источников централизованного водоснабжения каждый четвертый не имеет зоны санитарной охраны);
- отсутствие на более 60 % городских и 80 % сельских водопроводов необходимого комплекса сооружений для очистки и обеззараживания воды; количество объектов социальной инфраструктуры, оснащенных системами доочистки воды, составляет 45 единиц, или 10–15 % от необходимого;
- высокая изношенность водопроводов и разводящих сетей, вследствие чего имеются утечки и аварии.

Как показывает опыт эксплуатации, действующие водопроводные станции, работающие по традиционной технологии и рассчитанные в основном на очистку воды от загрязнений природного происхождения, не всегда могут обеспечить удаление из воды химических загрязнений. В связи с этим контроль качества воды является необходимым условием обеспечения безопасности для здоровья населения.

### ***3.18.1. Предварительная подготовка проб объектов к анализу***

Природные воды представляют собой сложные солевые растворы, в которых, наряду с минеральными макрокомпонентами содержатся органические соединения. Микроэлементы могут находиться в пробе в катионных, анионных, коллоидных формах, в виде нейтральных комплексов, а также могут адсорбироваться на взвешенных частицах. Для количественного извлечения следовых количеств меди, цинка, кадмия и свинца перед процессом концентрирования необходимо перевести их в подвижные катионные формы, которые могут сорбироваться хелатообразующим сорбентом в оптимальных условиях. Для разрушения комплексов определяемых элементов с органическими веществами и растворения гидролизованых форм элементов пробу природной воды кипятят с добавлением подкисленного раствора персульфата калия от 10 до 15 мин. Далее пробу оставляют на 1 час, затем избыток кислоты нейтрализуют водным раствором КОН до pH 1–2.

### ***3.18.2. Разработка методики сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, меди, кадмия и свинца в анализе питьевых и природных вод***

Новая методика концентрирования группы элементов полимерным хелатообразующим сорбентом с последующей десорбцией и определением их в концентрате методом атомно-абсорбционной спектроскопии, включает в себя следующие процедуры:



### ***3.18.3. Методика группового концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца полимерным хелатообразующим сорбентом АМБ-Ant-2COOH***

К 1 л анализируемой воды добавляли 5 мл разбавленной  $H_2SO_4$  (1:1) и 1 г персульфата калия. Пробу кипятили 10–15 мин и отстаивали в течение 1 ч. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 0,1 М-ного раствора КОН по универсальному индикатору. Добавляли 2 мл 5 %-го раствора фторида калия и 0,5 мл 1%-го натрия лимоннокислого. Затем устанавливали рН  $8,0 \pm 0,5$ . К пробе добавляли 0,25 г сорбента, раствор перемешивали механической мешалкой в течение 60 мин. Затем сорбент отфильтровывали, пропуская через хроматографическую колонку со стекловатой, промывали дистиллированной водой. Десорбировали определяемые элементы, промывая сорбент 10 мл 0,05 М раствора ЭДТА. Определение концентраций Cu, Zn, Cd и Pb проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных условиях их анализа.

Для исключения влияния примесей Zn, Cu, Cd и Pb, возможно находящихся в сорбенте, стекловате и ЭДТА, проводили холостой опыт, для чего в хроматографическую колонку помещали такое же количество стекловаты, затем вводили 0,25 г используемого сорбента и пропускали 10 мл 0,05 М раствора ЭДТА и проверяли на наличие примесей определяемых элементов методом ААС.

### 3.18.4. Практическое апробирование методики концентрирования и определения меди, цинка, кадмия и свинца в природных водах

Правильность и воспроизводимость атомно-абсорбционного определения Cu, Zn, Cd и Pb с предварительным концентрированием на сорбенте АМБ-Ant-2COOH проверяли методом «введено-найдено». Апробацию проводили на реальных образцах: питьевая вода г. Махачкалы, вода Каспийского моря в районе городского парка г. Каспийск и вода канала имени Октябрьской революции (г. Махачкала). Отбор проб вод проводился в июле 2013 года. Результаты исследования приведены в табл. 3.21.

Таблица 3.21 – Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn, Cd и Pb в водах с использованием АМБ-Ant-2COOH (n=5, P=0,95)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Sr
Питьевая вода г. Махачкалы			
Cu	0	9,4±0,5	0,05
	10	18,7±0,6	0,03
	20	30,2±0,7	0,02
Zn	0	11,8±0,5	0,04
	10	22,1±0,8	0,03
	20	31,7±1,1	0,03
Cd	0	-*	-
	10	9,7±0,3	0,03
	20	19,5±0,4	0,02
Pb	0	-	-
	10	9,8±0,6	0,05
	20	19,3±0,9	0,04
Вода канала им. Октябрьской революции (в черте города Махачкалы)			
Cu	0	18,1±0,6	0,03
	10	27,8±0,6	0,02
	20	38,8±0,4	0,01
Zn	0	24,7±0,3	0,01
	10	34,1±0,8	0,02
	20	45,3±0,5	0,01
Cd	0	7,9±0,6	0,06
	10	18,0±0,8	0,04
	20	28,0±0,6	0,02

Pb	0	11,1±0,6	0,04
	10	20,9±0,5	0,02
	20	31,8±0,7	0,02
Вода Каспийского моря (г. Каспийск, район городского парка)			
Cu	0	13,9±0,3	0,02
	10	24,4±0,6	0,02
	20	34,5±0,4	0,01
Zn	0	15,2±0,3	0,02
	10	24,6±0,8	0,03
	20	35,5±0,8	0,02
Cd	0	2,7±0,2	0,07
	10	12,3±0,7	0,05
	20	23,6±0,8	0,03
Pb	0	6,4±0,5	0,06
	10	16,8±0,8	0,04
	20	26,3±0,9	0,03

\*- концентрация ниже предела обнаружения

Результаты проверки методом «введено-найдено» (табл.3.21) показали хорошую воспроизводимость ( $s_r = 0,01-0,07$ ) и правильность новой методики. Превышение значения ПДК меди в анализируемой пробе питьевой воды не отмечено. Содержание кадмия и свинца ниже предела обнаружения данного метода. В пробах морской воды и воды канала содержание исследуемых ионов металлов несколько выше. Наиболее загрязнена вода канала в черте города. Вероятно, это связано с постоянным накоплением бытового мусора вокруг и в самом канале.

Параллельно эти же образцы вод были исследованы методом прямого определения элементов ААС с электротермическим атомизатором. Результаты исследования приведены в табл. 3.22.

Сравнение распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами, при помощи F-критерия Фишера свидетельствует ( $F_{\text{эксп}} < F_{\text{табл}}$ ) об одинаковой воспроизводимости прямого определения методом ААС с электротермическим атомизатором и сорбционно-ААС с пламенным атомизатором «воздух – ацетилен». Применение t-распределения показывает, что  $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ , следовательно расхождение между средними двух серий незначи-

тельно и результаты сорбционно-ААС с пламенным атомизатором и ААС с электротермическим атомизатором можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность ( $t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$ ).

Таблица 3.22 – Сравнение результатов определения меди, цинка, кадмия и свинца прямым непламенным ААС и пламенным ААС с предварительным концентрированием на АМБ-Ant-2COOH ( $n_1=5, n_2=5, P=0,95$ )

Элемент	Происхождение анализируемых образцов воды	ААС с пламенной атомизацией «воздух – ацетилен» после предварительного концентрирования		ААС с электротермической атомизацией без предварительного концентрирования		$F_{\text{эксп}}$ ( $F_{\text{табл}}=6,4$ )	$t_{\text{эксп}}$ ( $t_{\text{табл}}=2,78$ )
		Найдено, мкг/л	$S_r$	Найдено, мкг/л	$S_r$		
Cu	Питьевая вода г. Махачкалы	9,4±0,5	0,05	9,3±0,5	0,04	1,9	0,67
	Вода канала им. Октябрьской революции	18,1±0,6	0,03	18,3±0,7	0,03	1,4	0,77
	Вода Каспийского моря	13,9±0,3	0,02	14,1±0,4	0,02	2,1	0,43
Zn	Питьевая вода г. Махачкалы	11,8±0,6	0,04	12,4±0,5	0,03	2,3	0,17
	Вода канала им. Октябрьской революции	24,7±0,3	0,01	24,5±0,3	0,01	1,5	0,14
	Вода Каспийского моря	15,2±0,3	0,02	15,4±0,2	0,01	3,9	0,35
Cd	Питьевая вода г. Махачкалы	_*	-	-	-	-	-
	Вода канала им. Октябрьской революции	7,9±0,6	0,06	8,0±0,5	0,05	1,7	0,74
	Вода Каспийского моря	2,7±0,2	0,07	3,0±0,2	0,06	1,1	0,15
Pb	Питьевая вода г. Махачкалы	-	-	-	-	-	-
	Вода канала им. Октябрьской революции	11,1±0,6	0,04	11,4±0,5	0,04	2,1	0,21
	Вода Каспийского моря	6,4±0,5	0,06	6,6±0,3	0,04	2,4	0,35

\*- концентрация ниже предела обнаружения



Сравнение пределов обнаружения металлов пламенным (ацетилен – воздух) ААС со стадией предварительного концентрирования на АМБ-Ant-2COOH, рассчитанных по 3S-критерию для 0,25 г сорбента и объема аналита в 1 л, и норм ПДК принятых для питьевых вод и рыбохозяйственных водоемов представлены в таблице 3.23.

Таблица 3.23 – Метрологические характеристики новой методики определения Cu, Zn, Cd и Pb и их предельно допустимые концентрации

( $m_{\text{АМБ-Ant-2COOH}} = 0,25 \text{ г}$ ,  $V = 1000 \text{ мл}$ ,  $t = 60 \text{ мин}$ )

Определяемый элемент	ПДК [30], для питьевых вод мг/л	ПДК [31] для вод рыбохозяйственных водоемов, мг/л	Пламенный ААС со стадией предварительного концентрирования на АМБ-Ant-2COOH	
			Предел обнаружения, мг/л	Диапазон определяемых содержаний, мг/л
Cu	1,0	0,001	0,0002	0,001-0,1
Zn	5,0	0,01	0,0009	0,002-0,1
Cd	0,001	0,005	0,0005	0,001-0,1
Pb	0,03	0,006	0,0005	0,001-0,1

Разработанная методика с применением сорбента АМБ-Ant-2COOH для группового концентрирования ионов меди, цинка, кадмия и свинца, с последующим атомно-абсорбционным детектированием, позволяет определять содержание ионов элементов с концентрациями порядка  $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$  мг/л в больших объемах проб вод сложного фонового состава, с хорошей воспроизводимостью ( $s_r = 0,01-0,07$ ). Установлено, что применение сорбента АМБ-Ant-2COOH в разработанной методике в течение 10 циклов не ухудшает его сорбционные характеристики.

Предел обнаружения меди, цинка, кадмия и свинца в природных водах, предложенной методикой, на два порядка ниже по сравнению с прямым атомно-

абсорбционным методом в пламени (ацетилен – воздух) и существенно ниже норм предельно-допустимых концентраций элементов принятых для вод питьевых и рыбохозяйственных водоемов.

Предложенная методика расширит ассортимент методик определения следовых концентраций меди, цинка, кадмия и свинца в различных водах. Предварительное сорбционное концентрирование указанных элементов с использованием АМБ-Ant-2COOH позволяет снизить предел обнаружения атомно-абсорбционным методом в пламени (воздух–ацетилен) на два порядка. Разработанная методика группового концентрирования и определения микроколичеств меди, цинка, кадмия и свинца в питьевых и природных водах апробирована и внедрена при анализе природных вод в гидрохимической лаборатории ФГУ «Дагводресурсы».

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы и изучены новые сорбенты на основе амберлита и бисазопроизводных хромотроповой кислоты (АМБ-Ant-Б, АМБ-Ant-2СООН и АМБ-Ant-3SO<sub>3</sub>H). Установлены оптимальные условия иммобилизации реагентов на амберлите (рН, время). Исследована устойчивость сорбентов в различных средах.

2. Изучены сорбционные свойства полученных сорбентов по отношению к Cu (II), Zn (II), Cd (II) и Pb (II) и установлены оптимальные условия их сорбции и десорбции (рН, время насыщения сорбентов по элементам). Изучена селективность сорбентов по отношению к определяемым элементам на фоне сопутствующих маскирующих лигандов, макро- и микрокомпонентов.

3. Исследованы изотермы сорбции систем – «реагент–анионит» и «сорбент–элемент», на основе которых рассчитаны константы сорбционного равновесия и максимальные значения емкости полученных сорбционных материалов. Изучены изотермы сорбции систем в оптимизированных условиях протекания сорбции, определены условные термодинамические параметры сорбционных процессов (изменения энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала).

4. На основании анализа физико-химических и химико-аналитических характеристик полученных сорбентов показана перспективность применения сорбента АМБ-Ant-2СООН для группового концентрирования микроколичеств Cu, Zn, Cd и Pb при рН 8,0 и 293 К в течение 60 мин со степенью сорбции металла  $R = 98-100\%$ .

5. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах сложного фонового состава с использованием сорбента Ant-АМБ-2СООН ( $s_f = 0,01-0,07$ ). Пределы обнаружения, рассчитанные по 3S-критерию, составили 0,2 мкг/л для Cu; 0,9 мкг/л для Zn; 0,5 мкг/л для Cd и Pb. Разработанная методика апробирована и внедрена в практику гидрохимической лаборатории ФГУ «Дагводресурсы» для анализа природных вод.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Бингам, Ф. Т. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. Пер. с англ. / Ф.Т. Бингам, М. Коста Под ред. Зигеля Х., Зигель А. –М.: Мир, – 1993. –368с.
2. Spivey, M.R. Micronutrient Interactions: Vitamins, Minerals, and Hazardous Elements, Ann. N.Y. Acad. Sci. –1980. –355p.
3. Underwood, E. J. Trace Elements in Human and Animal Nutrition / E. J. Underwood 4th ed. Academic Press, New York. –1977. –545p.
4. Мур, Д. В. Тяжелые металлы в природных водах: Контроль и оценка влияния / Д.В. Мур, С. Рамамурти. Пер. с англ. –М.: Мир. –1987. –91с.
5. Латушкина, Е. Н. Эффективность использования природных ресурсов как основы комплексной системы управления качеством. / Е.Н. Латушкина, С.Н. Сидоренко. Учебное пособие. –М.: РУДН. –2008. –320с.
6. Роева, Н.Н. Специфические особенности поведения тяжелых металлов в различных природных средах / Н.Н. Роева, Ф.Я. Ровинский, Э.Я. Коконов // Журнал аналитической химии. –1996. –Т.51. –№4. –С.385–387.
7. Угай, Н. П. Общая и неорганическая химия. –М.: Высшая школа. –2000. – С.310-315.
8. Подчайнова, В.Н. Аналитическая химия элементов. Медь. / В.Н. Подчайнова, Л.Н. Симонова. –М.: Наука. –1990. –279с.
9. Коттон, Ф. Основы неорганической химии / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. – М.: Мир. –1979. –679с.
10. Маров, И. Н. ЭПР и ЯМР в химии координационных соединений / И.Н. Маров, Н.А. Костромина. –М.: Наука. –1979. –268с.
11. Мустафин, И. С. Ассортимент реактивов на медь. / И.С. Мустафин, Н.С. Фрумина, М.Д. Интелегатор. –М.: НИИТЭХИМ. –1969. –78с.
12. Мартин, Р. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов. / Р. Мартин – М.: Мир. –1993. –25с.

13. Baker, A. Effect of dietary copper intakes on biochemical markers of bone metabolism in healthy adult males / A. Baker, L. Harvey et al // *Eur J Clin Nutr.* – 1999. –№5. –Р.408-412.
14. Росивал, Л. Посторонние вещества и пищевые добавки в продуктах / Л. Росивал, Р. Энгст, А. Соколай. Под ред. А.И. Зайцева. –М.: Легкая и пищевая промышленность. –1982. –263с.
15. Коломийцева, М.Г. Микроэлементы в медицине / М.Г. Коломийцева, Р.Д. Габович. –М.: Медицина. –1970. –287с.
16. ВОЗ. Серия технических докладов N 532. Микроэлементы в питании человека. Доклад Комитета экспертов ВОЗ. –Женева. –1975. –С.16-21.
17. Живописцев, В. П. Аналитическая химия цинка / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева Изд.: Наука. –1975. –200с.
18. Гринвуд, Н.Н. Химия элементов / Н.Н. Гринвуд, А. Эрншо Изд.: Бином. – 2008. –1267с.
19. Ахметов, Н. С. Общая и неорганическая химия / Н.С. Ахметов. –М.: Высш. шк. –2001. –743с.
20. Спицын, В. И. Неорганическая химия. Ч. I / В.И. Спицын, Л.И. Мартыненко. Учебник. –М.: Изд-во МГУ. –1991. –480с.
21. Klevay, L. M. *Metabolism of Trace Metals in Man* / L.M. Klevay. CRC Press, Boca Raton, Florida. –1984. –V.1. –P.129.
22. Возная, Н.Ф. Химия воды и микробиология / Н.Ф. Возная. М., Высшая школа. –1979. –318с.
23. Baes, C.F. *The hydrolysis of cations* / C.F. Baes, R.E. Mesmer. New-York: Wiley-Interscience. –1976. –489p.
24. Chau, Y.K. *Determination of labile and strongly bound metals in lake water* / Y.K. Chau, K. Lum-Shue-Chan // *Water Res.* –1974. –V.8. –№6. –383p.
25. Щербов, Д. П. Аналитическая химия кадмия / Д.П. Щербов, М.А. Мтвецц. –М.: Изд-во «Наука». –1973. –257с.
26. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. Л.: Изд-во «Химия». –1991. –432с.

27. Martin, R. B. Calcium and its Role in Biology / R.B. Martin. Metal Ions Biol. Syst. –1984. –Vol.17. –P.1-50.
28. Rabenstein, D.L. A proton nuclear magnetic resonance study of the interaction of cadmium with human erythrocytes / D.L. Rabenstein, A.A. Isab, W. Kadima, P. Mohanakrishnan // Biochim, Biophys. Acta. –1983. –Jul.14. –P.531–534.
29. ГКСОС 135. Кадмий: экологические аспекты. –М.: Медицина. –1994. –16с.
30. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества. СанПиН 2.1.4.1074-01. Дата введения: 01.01.2002 г.
31. Приказ Федерального агентства по рыболовству «Об утверждении нормативов качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативов предельно допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения» от 18 января 2010 г. № 20. Дата введения: 16 марта 2010 г.
32. Государственные санитарно-эпидемиологические правила и нормативы. Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов. СанПиН 2.3.2.1078-01. Дата введения: 06.11.2001г.
33. Барбье, М. Введение в химическую экологию / М. Барбье. –М.: Мир. – 1978. –457с.
34. Полянский, Н.Г. Аналитическая химия элементов: Свинец / Н.Г. Полянский. –М.: Наука. –1986. –357с.
35. Некрасов, Б.В. Основы общей химии / Б.В. Некрасов. Изд-во «Химия». – 1973г. –Т.1. –656с.
36. Rickard, D. T. The biogeochemistry of lead / D. T. Rickard, J. O. Nriagu // Elsevier; North Holland –1978. –P.219–284.
37. Wander, M. C. F. Hydration Properties of Aqueous Pb(II) / M. C. F. Wander, A. E. Clark // Inorg. Chem. –2008. –V.47. –P.8233-8241.

38. McQuinn, K. Evidence of asymmetric cation solvation from the instability of  $[\text{Pb}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$  complexes / K. McQuinn, F. Hof, J. S. McIndoe, X. Chen, G. Wu, A. J. Stace // *Chem. Commun.* –2009. –P.4088-4090.
39. Левина, Э.Н. Общая токсикология металлов / Э.Н. Левина. Из-во «Медгиз». Ленинградское отделение. –1972. –183 с.
40. Измеров, Н. Ф. Новые подходы к регламентации свинца в воздухе рабочей зоны / Н.Ф. Измеров, А.И. Корбакова, А.Е. Ермоленко, Н.Н. Молодкина, Н.С. Соркина, О.К. Кравченко // *Токсикологический вестник.* –2000. –№5. –С.37-40.
41. Harada, M. Toxicity of Heavy Metals in the Environment / M. Harada. (F.W. Oehme, ed.), Marsell Dekker, New York. –1978. –Part.1. –P.303-330.
42. Сиакин, З. В. Загрязнение биосферы свинцом: масштабы и перспективы для России / З.В. Сиакин // *Медицина труда и промышленная экология* – 1999. –№5. –С.21-27.
43. Ливанов, Г. А. Свинцовая опасность и здоровье населения / Г. А. Ливанов, М. Б. Соболев, Б. А. Ревич // *Российский семейный врач.* –1999. –№2. – С.18-25.
44. Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. –М.: Химия. –1982. –284с.
45. Москвин, Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицина. –Л.: Химия. –1991. –256с.
46. Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. –М.: Химия. –1986. –151с.
47. Roland S. Young separation procedure in inorganic analysis / S. Roland. N. Y.: J. Wiley. –1980. –475p.
48. Minczewski, J. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis / J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski. N. Y.: Horwood – J. Wiley. –1982. –543 p.
49. Mizuike, A. Enrichment techniques for in inorganic trace analysis / A. Mizuike. Berlin, Heidelberg, N. Y.: Springer –Verlag. –1983. –144 p.

50. Ускова, Е.Н. Сорбционное концентрирование ионов алюминия на сорбентах, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными / Е.Н. Ускова, Е.В. Антонова, В.М. Иванов, Е.А. Ткачева // Физика и химия новых материалов –2010. –№ 1. –С.7
51. Мясоедова, Г. В. Новые хелатные сорбенты и применение их в аналитической химии / Г. В. Мясоедова, С. Б. Саввин // Журнал аналитической химии. –1982. –Т.37. –№3. –С.499-519.
52. Мясоедова, Г. В. Хелатные сорбенты в аналитической химии / Г.В. Мясоедова, О.П. Елисеева, С.Б. Саввин // Журнал аналитической химии. –1971. –Т.26. –№11. –С.2172-2185.
53. Мясоедова, Г. В. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах / Г.В. Мясоедова, Н.И. Щербина, С.Б. Саввин // Журнал аналитической химии. –1983. –Т.38. –№8. –С.1503-1513.
54. Басаргин, Н.Н. Корреляция и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов / Н.Н. Басаргин. –М.: Наука. –1986. –200с.
55. Басаргин, Н. Н. Органические хелатные сорбенты в неорганическом анализе. В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский. –М.: Наука. –1980. –116с.
56. Басаргин, Н. Н. Корреляционные зависимости и прогнозирование аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов и их комплексов с элементами / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, И.Б. Стругач // Журнал ВХО им. Д. И. Менделеева. –1986. –№1. –С.104-105.
57. Басаргин, Н. Н. Синтез, исследование и применение хелатообразующих сорбентов для концентрирования и определения микроколичеств элементов в природных и сточных водах / Н.Н. Басаргин, Ю. Г. Розовский, Н.В. Чернова // Журнал аналитической химии. –1992. –Т. 47. –№5. –С.787-793.



58. Басаргин, Н. Н. Атомно-абсорбционный анализ природных и сточных вод / Н.Н. Басаргин, Н.В. Чернова, Ю.Г. Розовский // Заводская лаборатория. – 1991. –Т. 57. –№12. –С.19-20.
59. Басаргин, Н.Н. Групповое концентрирование и атомно-абсорбционное определение Mn, Fe, Zn, Cu и Pb в питьевых и коллекторно-дренажных водах / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, Н.В. Чернова // Заводская лаборатория. –1992. –Т. 58. –№3. –С.8-9.
60. Басаргин, Н.Н. Групповое концентрирование Cu, Cd, Zn, и Pb в анализе природных и сточных вод / Н.Н. Басаргин, З.С. Сванидзе, Ю.Г. Розовский // Заводская лаборатория. –1993. –Т. 59. –№2. –С.8-9.
61. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. –М.: Химия. –1986. –152с.
62. Мясоедова, Г.В. Применение комплексообразующих сорбентов ПОЛИО-РГС в неорганическом анализе / Г.В. Мясоедова // Журнал аналитической химии. –1990. –Т.45. –№10. –С.1878-1887.
63. Мясоедова, Г. В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин –М.: Наука. –1984. –173с.
64. Фадеева, В. И. Методы маскирования, разделения и концентрирования в аналитической химии / В.И. Фадеева, В.М. Иванов. –М.: Изд-во МГУ, – 1992. –74с.
65. Зимон, А. Д. Коллоидная химия / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. –М.: Химия. –1995. –332с.
66. Thurman, E. M. Solid – Phase Extraction – Principles and practice. / E.M. Thurman, M.S. Mills // New York: Wiley – Interscience Pube. –1998. –P.34.
67. В. Н. Зайцев. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. Харьков: «Фолио». –1997. –240с.
68. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. / Под ред. Лисичкина Г. В., –М.: Химия. –1986. –247с.

69. Лакиза, Н. В. Новые кремнийорганические сорбенты для сорбции катионов металлов / Н.В. Лакиза, Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, М.А. Багрецова, Ю.Г. Скорик // Аналитика и контроль. –2005. –Т.9, –№4. –С.391-398
70. Боковицова, Т.Н. Концентрирование и извлечение следов металлов из природных и сточных вод / Т.Н. Боковицова, Л.А. Марченко, А.С. Шабанов // Научный журнал «Успехи современного естествознания». –2007. –№9, – С.88.
71. Неудачина, Л. К. Синтез и сорбционные свойства новых хелатообразующих сорбентов с неорганической основой и функциональными группами б-аланина / Л.К. Неудачина, Д.В. Еремин // Тезисы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока –2004». Секция 1. Химические и физико-химические методы.
72. Lessi, P. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / P. Lessi, F. Dias, L. Newton, J.C. Moreira, J. T.S. Campos // Anal. chim. Acta. –1996. –V.327. –№2. –P.183-190.
73. Alikov, N.M. Sorption concentration by sorbent CB–1 in order to further determination of lead, copper, zinc, cadmium and mercury from water-solt system / N.M. Alikov, A.S. Resnyanskaya // Int. Congr. Anal. chem. Moscow. –1997 – P.24.
74. Kocjan, R. Silica gel, modified with zincon as a sorbent for preconcentration or elimination of trace metals / R. Kocjan // Analyst. –1994. –V.119. –№8. – P.1863-1865.
75. Kubota, L.T. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl – modified silica gel / L.T. Kubota, J.C. Moreira, Y. Gashikem // Analyst. –1989. – V.114. –№11. –P.1385-1388.
76. Tong, A. Pre-concentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica gel / A. Tong, Y. Akama, S. Tanaka // Analyst. –1990. –V.115. –№7. –P.947-949.

77. Li, K. Preconcentration and separation of metal ions using 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol loaded on silica gel / K. Li, F. Liu, W. Dong, S. Tong // *Acta Sci. Natur. Unif. Pekinensis*. –1992. –V.28. –№2. –P.202-208.
78. Тихомирова, Т.И. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т.И. Тихомирова, М.В. Лукьянова, В.И. Фадеева, Г.В. Кудрявцев, О.В. Шпигун // *Журнал аналитической химии*. –1993. –Т.48. –№1. –С.73-77.
79. Koichi, N. Concentration of same metal ions using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulphopropylamino)phenol and C18 bonded silica gel / N. Koichi, M. Kensaki, O. Toshio // *Anal. Sci.* –1998. –V.14. –№2. –P.317-320.
80. Неудачина, Л.К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов придиэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Т.Ю. Ларина // *Аналитика и контроль*. –2011. –Т.15. –№1. –С.87-95.
81. Лосев, В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение алюминий с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой / В.Н., Лосев, С.И. Метелица // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 3*. –2009. –№2. –С.246-253.
82. Лосев, В. Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолином-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук // *Аналитика и контроль*. –2009. –Т.13. –№ 1. –С.33-39.
83. Лосев, В.Н. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух // *Журнал Сибирского Федерального Университета. Химия 1*. –2010. –№3. –С.64-72.

84. Зейналов, Р. З. Исследование химико-аналитических свойств нового комплексообразующего сорбента на основе силикагеля и аминодифосфоновой кислоты / Р. З. Зейналов, С. А. Ахмедов // Вестник МГОУ. Серия: «Естественные науки». Вып. «Химия и химическая экология». –2006. –№ 3. – С.27-36.
85. Холин, Ю.В. Кремнезем, химически модифицированный бензоилгидроксиламин, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe (III) / Ю.В. Холин, И.В. Христенко // Журнал прикладной химии. – 1997. –Т.70. –№6. –С.939-942.
86. Брыкина, Г.Д. Получение, свойства и практическое применение кремнезёмов, химически модифицированных тиазольными азосоединениями / Г.Д. Брыкина, Л.С. Крысина, В.М. Иванов // Журнал аналитической химии. – 1989. –Т.44. –№12. –С.2186-2190.
87. Сухан, В.В. Концентрирование цинка (II), кадмия (II) и железа (III) на кремнеземном сорбенте с привитыми N-пропил- N'-[1-(2-тиобензтиол)2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами / В.В. Сухан, Н.А. Дьяченко, А.Г. Сахно // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. 3-ой Всеросс. конф. “Экоаналитика-98” с межд. участием. Краснодар. –1998. – 409с.
88. Алиева, Ж.А. Сорбционное концентрирование меди, кадмия и цинка и их атомно-абсорбционное определение / Ж.А. Алиева, С.А. Ахмедов // Даг. гос. ун-т –Махачкала. –1997. –8с.
89. Основы аналитической химии. / Под ред. Ю. А. Золотова. –М.: «Высшая школа». –2002. –352с.
90. Киселев, А. В. Молекулярные основы адсорбционной хроматографии / А.В. Киселев, Д.П. Пошкус, Я.И. Яшин. –М.: Химия. –1986. –272с.
91. Сыч, Н. В. Сорбция ионов тяжелых металлов активными углями, полученными химическим активированием кизиловой косточки / Н.В. Сыч, С.И. Трофименко, В.М. Викарчук, А.М. Пузий, М.Ф. Ковтун // Химия, физика и технология поверхности. –2011. –Т.2. –№2. –С.213-218.

92. Гольц, Л. Г. Сорбционное концентрирование и определение методом инверсионной вольтамперометрии перренат-ионов в минеральном сырье / Л. Г. Гольц, Н. А. Колпакова // Известия Томского политехнического университета. Технические науки. –2006. –Т. 309. –№6. –С.77-80.
93. Тихонова, Л. П. Сорбционно-каталитическое определение микроколичеств палладия и его химического состояния на поверхности углеродных адсорбентов / Л.П. Тихонова, И.П. Сварковская, Ю.А. Тарасенко, С.Б. Любчик, И. Фонсека // Методы и объекты химического анализа. –2006. –Т.1. –№1. –С.61-66.
94. Ambrose, A.J. Novel preconcentration technique for the determination of trace elements in fine chemicals / A.J. Ambrose, L. Ebdon, P. Jones // Anal. proc. – 1989. –V.26. –№11. –P.377-379.
95. Самонин, В. В. Селективность модифицированных фуллеренами активных углей по отношению к смесям катионов цветных металлов в водных растворах / В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвизников // Журнал физической химии. –2008. –Т.82. –№8. –С.1547-1551.
96. Ahmadi, F. Modified activated carbon by N,N'-diacetyl-4-bromo-2,6-di(aminomethyl)phenol as a tool for the solid phase extraction in heavy metals analysis / F. Ahmadi, A. K. Niknam, J. Jafarpour // The Arabian Journal for Science and Engineering. Volume 34, Number 2A July. –2009. –P.21-29.
97. Koyuncu, I. Determination of copper in water sample using preconcentration with commercial active carbon by atomic absorption spectrophotometry / I. Koyuncu, Y. K. Kalpaklı, N. Akçin // Adnan Menderes University, 4th AACD Congress, 29 Sept-3 Oct.2004, Kuşadası-AYDIN, TURKEY Proceedings Book 133.DOC. P.259-246.
98. Dobrowolski, R. Application of activated carbon for the enrichment of some heavy metals and their determination by atomic spectrometry / R. Dobrowolski, J. Mierzwa // Vesth. Sloven. Kern drus. –1992. –V.39. –№ 1. –P.55-64.

99. Чопабаева, Н. Н. Сорбционный метод концентрирования ионов платины (IV) анионитами на основе отходов деревообработки / Н.Н. Чопабаева, Е.Е. Ергожин, Б.Т. Таирова // Цветные металлы. –2007. –№5. –С.46-48.
100. Нагимуллина, Г.Р. Очистка сточных вод, содержащих ионы  $Zn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , отходами валяльно-войлочного производства / Г.Р. Нагимуллина, И.Г. Шайхиев, А.И. Шмыков, С.В. Фридланд // Безопасность жизнедеятельности. –2008. –№12. –С.32-36.
101. Обрезков, О.Н. Определение переходных металлов на динамически модифицированных ионообменниках / О.Н. Обрезков, А.В. Пирогов, С.Н. Семёнова, О.В. Крохин, О.А. Шпигун // Журнал физической химии –1994. –Т.68. –№10. –С.1880-1883.
102. Лаштабега, О. О. Рентгенофлуоресцентное определение алюминия и урана в водах / О. Лаштабега, З. Темердашев, Н. Сорокина, Г. Цизин // Экологический вестник научных центров Черноморского экономического сотрудничества. –2008. –№1. –С.82-85.
103. Никифорова, Т.Е. Сорбционная очистка вин. / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, Н.А. Багровская, М.В. Родионова // Химия растительного сырья. – 2007. –№1. –С.69-73.
104. Никифорова, Т.Е. Сорбция ионов цинка продуктами, содержащими целлюлозную и белковую составляющие / Т.Е. Никифорова, В.А. Козлов, М.В. Родионова, Е.А. Модина // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. –2009. –№3. –Т.52. –С.27-31.
105. Noresson, B. Preconcentration of subtrace metals in tap water using 8-hydroxyquinoline immobilized on agarose followed by determination with ICP-AES / B. Noresson, J. Pettersson, A. Olin // Abstr. 15th Nord. Atom. Spectrosc. and Trace Elem. Conf. Eleltoft. June 2-6. 1996 / ICP Inf. Newslett. –1996. –V.22. –№4. –P.245.
106. Гордеева, В. П. Концентрирование палладия на целлюлозных сорбентах, импрегнированных триоктиламином / В.П. Гордеева, А.И. Ермаков, Г.И. Цизин // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. –2003. –Т.44. –№3. –С.183-188

107. Темердашев, З. А. Селективное концентрирование  $\text{Co}^{2+}$  на целлюлозных сорбентах, содержащих химически иммобилизованную азогидразонную группу / З.А. Темердашев, Д.Н. Коншина, В.В. Коншин // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. –2010. –№5. –Т76. –С.3-6.
108. Иванов, В.М. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными / В.М. Иванов, Е.В. Антонова, Е.Н. Ускова // Вестник Московского университета. Серия 2: Химия. –2009. –№3. –С.169-181.
109. Басаргин, Н. Н. Закономерности комплексообразования в ряду сорбентов на полистирольной матрице и их комплексов с хромом(III) и марганцем(II) / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, Е.Н. Грибанов, Ю.Г. Розовский // Журнал неорганической химии. –2011. –Т. 56. –№ 2. –С.348 –352.
110. Кутырева, М. П. Сорбционное извлечение и концентрирование Ni(II), Zn(II), Cd(II) на нитроцеллюлозных мембранах, модифицированных п-ациламинофосфатами / М.П. Кутырева, М.С. Старикова, Н.А. Улахович, Р.А. Черкасов, Н.Г. Забиров, Ф.Д. Соколов // Журнал аналитической химии. –2010. –Т.65. –№2. –С.140-146.
111. Басаргин, Н.Н. Групповое концентрирование и определение цинка, кадмия и свинца при анализе питьевых и природных вод / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, Г.И. Карпушина, Ю.Г. Розовский // Заводская лаборатория. – 1999. –Т.65. –№12. –С.9-13.
112. Кичигин, О. В. Сорбционное концентрирование микроколичеств Sr(II) при анализе природных, питьевых и технологических вод / О.В. Кичигин // Сорбционные и хроматографические процессы. –2005. –Т.5. –№3. –С.319.
113. Захарченко, Е.А. Использование волокнистых «наполненных» сорбентов для динамического концентрирования благородных металлов / Е.А. Захарченко, О.Б. Моходоева, Г.В. Мясоедова // Сорбционные и хроматографические процессы. –2006. –Т.6. –№2. –С.233-241.
114. Моходоева, О. Б. Новые твердофазные экстрагенты для концентрирования благородных металлов / О.Б. Моходоева, Г. В. Мясоедова, И.В. Кубракова,

А.В. Никулин, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Журнал аналитической химии. –2010. –Т.65. –№1. –С.15-19.

115. Кононова, О. Н. Сорбция меди (II) из водных растворов на комплексообразующих ионитах и определение меди спектроскопией диффузного отражения / О.Н. Кононова, Н.В. Федорова, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. –2009. –Т.2. –№3. –С.195-209.
116. Попова, Н.Н. Сорбционно-фотометрическое определение технеция с предварительным концентрированием на волокнистых "наполненных" сорбентах / Н.Н. Попова, И.Г. Тананаев, С.И. Ровный // Вопросы радиационной безопасности. –2008. –№2. –С.11-16.
117. Швоева, О.П. Определение свинца 4-(2-пиридилазо) резорцином после сорбции тиосульфатного комплекса свинца на волокнистом сорбенте наполненном АВ-17 / О.П. Швоева, В.П. Дедкова С.Б. Савин // Журнал аналитической химии. –2001. –Т. 56. –№12. –С.1248-1251.
118. Purzunska, K. Preconcentration of cadmium with use various of sorbents in system flow-injection analysis / K. Purzunska, C.J. Martines, M.J.V. Garsia // Chem.Anal. –2001. –V. 46. –№4. –С.539-546.
119. Bacircioglu Y. Definition of cadmium, copper and zinc by flame atomic absorption spectrometry by preconcentration with use of sorbent DETA / Y. Bacircioglu, G. Seren, S. Acman // Anall lett. –2001. –V. 34. –№3. –P.439–447.
120. Дмитриенко, С.Г. Рентгено-флуоресцентное определение металлов на пенополиуретановых сорбентах / С.Г. Дмитриенко, Н.В. Алов, К.В. Осколок // Анализ объектов окружающей среды: Тез. докл. 4-ой Всеросс. конф. "Экоаналитика-2000" с межд. участием. Краснодар. –2000. –292с.
121. Narin, I. Separation and enrichment of chromium, copper, nickel and lead in surface seawater samples on a column filled with amberlite-2000 / I. Narin, M. Soylak, L. Elsi, M. Dogan // Anall. lett. –2001. –V. 34. –№ 11. –P. 1935-1947.



122. Ахмедов, С.А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди, железа и цинка в питьевых и природных водах / С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев // Вестник Дагестанского научн. центра. –2002. –№ 13. –С.55-57.
123. Саракоглу, С. Предварительное концентрирование и разделение железа, кобальта, свинца, кадмия и хрома на сорбенте Ambersorb 563 перед определением пламенным атомно-абсорбционным методом / С. Саракоглу, М. Сойлак, Л. Элси // Журнал аналитической химии. –2003. –Т.58. –№12. – С.1259-1263.
124. Первова, И.Г. Синтез и сорбционные свойства «наполненных» волокнистых сорбентов с иммобилизованными гетарилформазазовыми группировками / И.Г. Первова, Г.Н. Липунова, Т.А. Мельник, И.Н. Липунов, Г.И. Сигейкин // Журнал прикладной химии. –2003. –Т.76. –№ 7. –С.1088-1091.
125. Пилипенко, А.Т. Модифицирование катионообменника КУ-23 4-(2-пиридилазо)резорцином для концентрирования и фотометрического определения тяжелых металлов / А.Т. Пилипенко, В.Г. Сафронова, Л.В. Закревская // Журнал аналитической химии. –1989. –№ 9. –С.1594-1598.
126. Басаргин, Н.Н. Синтез, исследование и применение хелатообразующих сорбентов для концентрирования и определения микроколичеств элементов в природных и сточных водах / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, Н.В. Чернова // Журнал аналитической химии. –1992. –Т. 47. –№5. –С.787-790.
127. Basargin, N. Preconcentration of microelements with polymhr chelating sorbents. Theoretical and practical aspects of application in analysis // International Congress on Analytical Chemistry / N. Basargin, V. Salikhov, E. Oskot-skaya, V. Anikin, R. Grebennikova, D. Salikhov, G. Karpushina, D. Ignatov, A. Diachenko, Y. Rozovskij, Y. Zibarova // Abstracts. Moscow, –1997. –V.2. – № 38. –58p.
128. Оскотская, Э.Р. Физико-химические условия сорбции Cu, Co, Ni полимерными хелатными сорбентами на основе полистирол-азо-салициловой кислоты / Э.Р. Оскотская, Н.Н. Басаргин, Д.Е. Игнатов, Ю.Г. Розовский // Тез.

докл. 3-ой Всеросс. конф. “Экоаналитика-98” с межд. участием. Краснодар. –1998. –231с.

129. Pathak, R. Synthesis and metal sorption studies of p-tret-butylcalix[8]arene chemically bound to polymeric support / R. Pathak, G.N. Rao // *Anal. chim. acta.* –1996. –V.335. –№3. –P.283-290.
130. Басаргин, Н.Н. Предварительное концентрирование следовых количеств Zn, Cd и Co из объектов окружающей среды полимерным хелатным сорбентом / Н.Н. Басаргин, И.М. Кутырев, А.В. Дьяченко, Ю.Г. Розовский, В.А. Голосницкая // *Новочерк. Гос. ун-т.–Новочеркасск.* –1997. –6с. Библиогр.: 4 назв.–Рус.–Деп. в ВИНТИ 29.08.97. №2771–В97.
131. Ахмедов, С.А. Синтез и изучение сорбционных свойств некоторых полимерных хелатных сорбентов на основе полистирола / С.А. Ахмедов, М.А. Бабуев, Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский // *Заводская лаборатория.* –2001. –Т.67. № 5. –С.15-17.
132. Назаренко, И.И. Атомно-абсорбционное определение тяжелых металлов в водах и других объектах окружающей среды после их сорбционного концентрирования на полимерном тиоэфире / И.И. Назаренко, И.В. Кислова, Л.И. Кашина, Г.И. Малофеева, О.М. Петрухин, Ю.И. Муринов, Ю.А. Золотов // *Журнал аналитической химии.* –1958. –Т.40. –№12. –С.2129-2134.
133. Yebra-Biurrun, M.C. Synthesis and characterization of a poly(aminophosphonic acid) chelating resin / M.C. Yebra-Biurrun, A. Vermejo-Barrera, M.P. Vermejo-Barrera // *Anal. chim. acta.* –1992. –V.264. –№1. –P.53-58.
134. Швоева, О.П. Имобилизованный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол и его аналитические свойства / О.П. Швоева, С.Б. Саввин, Л.М. Трутнева // *Журнал аналитической химии.* –1990. –Т.45. –№3. –С.476-480.
135. Мясоедова, Г.В. Свойства новых типов волокнистых сорбентов с амидоксимными и гидразидиновыми группами / Г.В. Мясоедова, В.А. Никашина, Н.П. Молочникова, Л.В. Лилеева // *Журнал аналитической химии.* –2000. –Т.55. –№6. –С.611-615.

136. Мясоедова, Г.В. Применение комплексообразующих сорбентов ПОЛИО-РГС в неорганическом анализе / Г.В. Мясоедова // Журнал аналитической химии. –1990. –Т.45. –№10. –С.1878-1887.
137. Baralkiewicz, D. Concentration of trace amounts of Ni, Zn, Pb, Cd, Cu and Co from natural waters on amidoxime resin / D. Baralkiewicz, H. Cramowska, J. Zerbe, J. Siepak // Chem. anal. –1992. –V.37. –№6. –P.641-649.
138. Алиева, Р.А. Предварительное концентрирование кадмия и цинка на хелатообразующем сорбенте и их определение пламенным атомно-абсорбционным методом / Р.А. Алиева, С.З. Гамидов, Ф.М. Чырагов, А.А. Азизов // Журнал аналитической химии. –2005. –Т.60. –№12. –С.1251-1254.
139. Mijangos, A.F. Recuperation de metales pesados con resinas selectivas (1). Experimentos en lecho fijo con disoluciones complejas / A.F. Mijangos, I.I. Galarza, S.P. Apeztegula, F.M. Djaz // Afinidad. –1991. –V.48. –№434. –P.227-231.
140. Lee, C.H. A chelating resin containing 4-(2-Thiazolylazo)resorcinol as a functional group. Chromatographic application to the preconcentration on separation of some trace metal ions including uranium / C.H. Lee, M.Y. Suh, K.S. Jol, T.Y. Eom, W. Lee // Anal. chim. acta. –1997. –V.351. –№1-3. –P.57-63.
141. Муйдинов, М.Р. Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов / М.Р. Муйдинов // Ж. Рос. Хим. об-ва им. Д. И. Менделеева. –2008. –Т. LII. –№3. –С.81-89.
142. Yim, H. Macromolecules / H. Yim, M.S. Kent, S.E.A. Mendez. –2006. –V. 39. –№ 9. –P.3420–3426.
143. Patri, M. Radiation-grafted solid polymer electrolyte membrane: studies of fluorinated ethylene propylene (FEP) copolymer-g-acrylic acid grafted membranes and their sulfonated derivatives / M. Patri, V.R. Hande, S. Phadnis, P.C. Deb // Polymers for Advanced Technologies. –2004. –V. 15. –№8. –P.485—489.

144. Viville, P. Controlled polymer grafting onto single clay nanoplatelets / P. Viville, R. Lazzaroni, E. Pollet, M. Alexandre, P. Dubois // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. –V. 126. –№29. –P.9007—9012.
145. Саввин, С. Б. Ионообменное определение металлов / С. Б. Саввин, А. Б. Михайлова // *Журнал аналитической химии.* –1996. –Т. 51. –№ 4. –С.49-56.
146. Рунов, В.К. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения / В.К. Рунов, В.В. Тропина // *Журнал аналитической химии.* –1996. –Т. 51. –№ 4. –С.71-77.
147. Абишева, К. К. Получение модифицированных иммобилизованными клетками зауглероженных сорбентов на основе скорлупы грецких орехов для избирательной сорбции ионов металлов из водных растворов / К. К. Абишева, Г.К. Кайырманова, Р.М. Мансурова, А.А. Жубанова, З.А. Мансуров // *Вестник КазНУ. Сер. Экол.* –2001. –№ 2(9). –С.66-71.
148. Ruchti, B. A new screening procedure for the estimation of oxidizable organic compounds in water samples / B. Ruchti, C. Schramm // *Fresenius Anal. Chem.* –1992. –V.882. –342p.
149. Тертых, В.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема / В.А. Тертых, Л.А. Белякова. Киев: Наукова думка. –1991. –310 с.
150. Синявский, В. Г. Аминополистирол / В.Г. Синявский, М.Я. Романкевич, Н.И. Цыганкова // *Методы получения химических реактивов и препаратов.* Москва «ИРЕА». –1964. –В. 9. –С.17-21.
151. Басаргин Н.Н. Предварительное концентрирование и определение стронция –90 в природных и сточных водах Курского региона / Н.Н. Басаргин, Р.В. Гребенникова, В.Д. Салихов, Ю.Г. Розовский // *Заводская лаборатория.* –2001. –Т.67. –№4. –С.3-5.
152. Басаргин, Н.Н. Предварительное концентрирование микроколичеств Рb и Мп на полимерных хелатных сорбентах и их атомно-абсорбционное определение в природных и сточных водах / Н.Н. Басаргин, Д.Н. Дорофеев,

- В.Д. Салихов, Ю.Г. Розовский // Заводская лаборатория. –2000. –Т. 66. –№ 7. –С.6-8.
153. Басаргин, Н.Н. Корреляции между кислотно-основными свойствами полимерных хелатообразующих сорбентов ( $pK_{\text{кон}}$ ) и константами Гаммета  $\sigma$  / Н.Н. Басаргин, В.Д. Салихов, Д.Н. Дорофеев, Ю.Г. Розовский // Изв. вузов. Химия и химическая технология. –2000. –Т. 43. –№ 2. –С.85-88
154. Басаргин, Н.Н. Определение констант ионизации полимерных хелатообразующих сорбентов методом потенциометрического титрования / Н.Н. Басаргин, В.Д. Салихов, Д.Н. Дорофеев, Д.В. Салихов, Ю.Г. Розовский // Изв. вузов. Химия и химическая технология. –2000. –Т. 43. –№ 1. –С.63-67.
155. Басаргин, Н.Н. Закономерности хелатообразования в ряду полимерных хелатных сорбентов и их комплексов с ванадием, марганцем, хромом / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, В.Г. Сенчаков, Ю.Г. Розовский // Журнал неорганической химии. –2001. –Т. 46. –№2.
156. Оскотская, Э.Р. Использование полимерных хелатных сорбентов для концентрирования и выделения тяжелых металлов при мониторинге питьевых вод г. Орла и природных вод бассейна р. Оки / Э.Р. Оскотская, Н.Н. Басаргин // Изв. вузов. Химия и химическая технология. –2000. –Т.43. –№1. –С.146-148.
157. Басаргин, Н.Н. Полимерные хелатные сорбенты в анализе природных и технических вод на элементы-токсиканты / Н. Н. Басаргин, А. В. Дьяченко, И. М. Кутырев, Ю. Г. Розовский, В. А. Голосницкая, Д. Г. Чичуа // Заводская лаборатория. –1998. –Т.64. –№2. –С.1-6.
158. Басаргин, Н.Н. Корреляционные зависимости и прогнозирование аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов и их комплексов с элементами / Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский, И.Б. Стругач //Журнал ВХО им. Менделеева. –1986. –Т.31. –№1. –С.104-105.
159. Oskotskaya, E.R. Concentration of Aluminium and Titanium Using Polymeric Chelatic / E.R. Oskotskaya, N.N. Basargin, O.A. Degtyareva, I.N. Senchakova,

Y.G. Rozovskij // Ecological Congress International Journal. –2000. –Vol. 3. – №3. –P.13-15.

160. Неудачина, Л. К. Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами арил-3-аминопропионовых кислот / Л.К. Неудачина, Ю.Г. Ятлук, Н.В. Баранова, А.В. Пестов, А.А. Вшивков, А.Ю. Плеханова, М.В. Зорина // Известия Академии наук. Серия хим. –2006. –№ 5. –С.800-806.
161. Slebioda, M. Chromatographic separation of some transition metal ions on chelating column bearing acetylaceton moiety / M. Slebioda, Z. Wodecki // Chem. Anal. (Warsaw). –1994. –V.39. –149p.
162. Зайцев, В.Н. Синтез и строение привитого слоя кремнезёмов, химически модифицированных аминофосфоновыми кислотами / В.Н. Зайцев, Л.С. Василек, Дж. Эванс, А. Броу // Изв. АН. Сер. хим. –1999. –№ 12. –С.2340–2345.
163. Линь-Янь, В. А. Разработка методов синтеза эфиров целлюлозы с N-замещенными аминокислотами / В.А. Линь-Янь, З.А. Деревицкая, В. Ю. Рогозин // Высокомолекулярные соединения. –1959. –Т. 1. –№ 1. –С.157-161.
164. Лисичкин Г. В. Модифицирование поверхности минеральных веществ / Г. В. Лисичкин // Соросовский образовательный журнал. -1996. –№4. –С.52 –59.
165. Амелин В. Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред / В.Г. Амелин // Журнал аналитической химии. –2000. –Т.55. –№ 9. – С.902-932.
166. Запорожец, О.А. Иммобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей / О.А. Запорожец, О.М. Гавер, В.В. Сухан // Успехи химии. – 1997. –Т.66. №7. –С.702-712.
167. Золотов, Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко – М.: Наука. –2007. –320с.

168. Липунов, И. Н. Твердофазные реагенты с формазаповыми группировками для экспресс-анализа токсичных элементов в объектах окружающей среды / И.Н. Липунов, Г.И. Сигейкин, И.Г. Первова, Г.Н. Липунова // Ж. Рос. Хим. Об-ва им. Д. И. Менделеева. –2006. –Т.1. –№5. –С.64-69
169. Островская В. М. Хромогенные аналитические реагенты, закрепленные на носителях / В.М. Островская // Журнал аналитической химии. –1977. – Т.32. –№ 9. –С.1820-1835.
170. Туранов, А. Н. Экстракция скандия(III) бис(дифенилфосфорилметилкарбамоил)алканами / А.Н. Туранов, В.К. Карандашев, Е.В. Шарова, О.И. Артюшин, И.Л. Одинец // Журнал неорганической химии. –2011. –Т.56. –№3. – С.506-511.
171. Михайлович, И. В. Сорбционно-флуориметрическое определение цинка / И. В. Михайлович, А. Е. Викторова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. –Т.51. –№4. –С.307-314.
172. Амелин, В. Г. Фенолкарбоновые кислоты трифенилметанового ряда, иммобилизованные на тканях из искусственных и натуральных волокон, для тест-определения алюминия, бериллия и катионных ПАВ / В. Г. Амелин, О. Б. Ганькова // Журнал аналитической химии, –2007. –Т.62. –№ 3. – С.318-323.
173. Амелин В. Г., Абраменкова О. И. Тест-определение молибдена(VI) с использованием фенилфлуорона, иммобилизованного на целлюлозной ткани // Журнал аналитической химии. –2007. –Т. 62. –№12. –С.1316-1318.
174. Амелин, В.Г. 2,3,7-Триоксифлуороны, иммобилизованные на целлюлозных матрицах, в тест-методах определения редких элементов / В.Г. Амелин, О.И. Абраменкова // Журнал аналитической химии. –2008. –Т. 63. –№11. – С.1217-1226.
175. Брыкина, Г.Д. Сорбционно-фотометрическое определение палладия в промышленных объектах / Г. Д. Брыкина, Т. В. Марчак, Т. А. Белявская // Журнал аналитической химии. –1982. –Т.37. –С.1841-1845.

176. Савин, С.Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С.Б. Савин, В.П. Дедкова, О.П. Швоева // Успехи химии. –2000. –Т.69. –№ 3. –С.203-217.
177. Белявская, Т.А. Определение малых концентраций элементов / Т.А. Белявская, Г.Д. Брыкина. –М.: Наука. –1986. –85с.
178. Васи, В. Кинетика иммобилизации 1,8-дигидрокси-2-(пиразол-5-илазо)нафталин-3,6-дисульфокислоты на анионообменнике / В. Васи, Ж. Сави, С. Милонги // Журнал аналитической химии. –2003. –Т.58. –№ 12. –С.1245-1250.
179. Мельник, Т.А. Применение волокнистых сорбентов, модифицированных гетарилформазами, для концентрирования и разделения тяжелых металлов / Т.А. Мельник, Г.Н. Липунова, Г.В. Мясоедова, И.Г. Первова, И.Н. Липунов //Междунар. Форум «Аналитика и аналитики», Воронеж, 2-6 июня, 2003. Каталог рефератов и статей. Т.1. Воронеж –2003. –111с.
180. Первова, И.Г. Синтез и свойства сорбентов с ковалентно иммобилизованными гетарилформазами / И.Г. Первова, О.Г. Юшкова, Г.Н. Липунова, В.П. Моргалюк, Т.А. Мельник, И.Н. Липунов. // Сорбционные и хроматографические процессы. –2002. –Т. 2. № 5-6. –С.616-620.
181. С. Д. Татаева. Комплексные соединения меди (II) с некоторыми 2,7-бисазо-производными аминокантипирина и хромотроповой кислоты и их применение в анализе: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.02 / Татаева Сарижат Джабраиловна. Махачкала. ДГУ. –1982 г. –190с.
182. Н. М. Бежаева. Спектрофотометрическое изучение некоторых трифенилметановых красителей моно- и бисазосоединений как реагентов на цинк: дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук: 02.00.02 / Бежаева Нина Магомедовна. г. Махачкала. ДГУ. –1983 г. –140с.
183. Пимнева, Л. А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4ПХ2 / Л. А. Пимнева, Е. Л. Нестерова //Современные наукоемкие технологии. Химические науки. –2008. –№4. –С.15-19.



184. Minceva, M., Adsorption kinetics of Pb<sup>2+</sup> onto natural zeolite / M. Minceva, J. Taparcevska, L. Markovska, B. Koumanova, V. Meshko // Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy. 43. 1. –2008. –P.93-100
185. Augustine, A.A. Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta* cranz) wastes / A.A. Augustine, B.D. Orike, A.D. Edidiong // EJEAFChe, 6 (4). –2007. –P.2221-2234.
186. Вашурина, И. Ю. Термодинамическое описание адсорбции кислотных красителей шерстью из водно-солевого раствора / И.Ю. Вашурина, Ю.А. Калинин // Текстильная химия. –1998. –№1(13). –С.37-41.
187. Неудачина, Л. К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов пиридилэтилированным аминопропилполисилоксаном / Л.К. Неудачина, Ю.С. Петрова, А.С. Засухин, В.А. Осипова, Е.М. Горбунова, Т.Ю. Ларина // Аналитика и контроль. –2011. –№1. –Т. 15. –С.87-95
188. Mohamed, A. Equilibrium and kinetics of chromium adsorption on cement kiln dust / M. Al-Meshragi, H.G. Ibrahim, M.M. Aboabboud // Proceedings of the World Congress on Engineering and Computer Science –2008. October 22-24. San Francisco. USA.
189. Селеменев, В. Ф. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот / В.Ф. Селеменев, В.Ю. Хохлов, О.В. Бобрешова, И.В. Аристов, Д.Л. Котова. –Воронеж. –2001. –300с.
190. Мелешко, В. П. Состояние воды и особенности переноса H<sup>+</sup> в фазе сульфокатионита / В.П. Мелешко // Журнал физической химии. –1980. –Т. 54. –№9. –С.2372-2375.
191. Бондарева, Л. П. Тепловые эффекты сорбции на ионообменных материалах / Л.П. Бондарева, Ю.С. Перегудов, Д.В. Овсянникова, А.В. Астапов // Сорбционные и хроматографические процессы. –2009. –Т. 9. –Вып.4. –С.477–498.

192. Распоряжение Правительства Республики Дагестан от 2 сентября 2011 г. N 206-р.
193. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовых концентраций кобальта, никеля, меди, цинка, хрома, марганца, железа, серебра, кадмия и свинца в пробах питьевых, природных и сточных вод методом атомно-абсорбционной спектрометрии. ПНД Ф 14.1:2:4.139-98 (издание 2010 г.).