

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

На правах рукописи

Есмаил Гамил Касим Мохаммед

**Са-МОНТМОРИЛЛОНИТОВАЯ ГЛИНА И ЕЕ МОДИФИКАЦИИ
ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОД И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ**

03.02.08 – экология (химические науки)

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

Рамазанов Арсен Шамсудинович

доктор химических наук, профессор

Махачкала 2016

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	8
1.1 Сорбционная очистка водных растворов от тяжелых металлов.....	8
1.2 Активация и модифицирование природных глинистых материалов	13
1.3 Сорбционное концентрирование микроэлементов	18
1.4 Сорбционно-спектрометрическое и цветометрическое определение тяжелых металлов в водах.....	27
1.5 Заключение по обзору литературы	32
2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.....	34
2.1 Объекты исследования	34
2.2 Подготовка Са-монтмориллонитовой глины к исследованию	35
2.3 Определение удельной поверхности и пористости Са-монтмориллонитовой глины	36
2.4 Определение фазового состава Са-монтмориллонитовой глины	38
2.5 Термогравиметрическое исследование Са-монтмориллонитовой глины	38
2.6 Исследование поверхности Са-монтмориллонитовой глины сканирующим электронным микроскопом LEO 1450	39
2.7 Методика определения рН точки нулевого заряда Са-монтмориллонитовой глины методом массового титрования	40
2.8 Определение статической емкости Са-монтмориллонитовой глины.....	40
2.9 Определение сорбционной активности образцов глины	41
2.10 Определение цветометрических характеристик окрашенных комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине.....	42

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	43
3.1 Исследование текстуры, фазового и химического состава природной глины и сорбентов на ее основе	43
3.2 Сорбция тяжелых металлов из водных растворов на Са-монтмориллонитовой глине	47
3.3 Кинетика и термодинамика сорбции тяжелых металлов на Са-монтмориллонитовой глине промытой водой	50
3.4 Очистка сточной воды гальванического производства от тяжелых металлов с использованием Са-монтмориллонитовой глины обработанной соляной кислотой	63
3.5 Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде с использованием Са-монтмориллонитовой глины	72
3.6 Получение сорбента модифицированием Са-монтмориллонитовой глины родамином Б	74
3.7 Определение меди, цинки, кадмия и свинца в воде спектроскопией диффузного отражения	79
3.8 Определение Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде с использованием родамина Б иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине	88
ВЫВОДЫ	93
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	95

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Очистка природных и сточных вод от тяжелых металлов (ТМ) и контроль над их содержанием в водных объектах является важной экологической и аналитической задачей. В приоритетную группу входят кадмий, свинец, медь, цинк, хром, другие токсичные ТМ, наиболее опасные для здоровья человека и животных.

Ежегодно в Российской Федерации в водные объекты сбрасываются с обрабатывающих производств без очистки в среднем около 500 млн. м³ загрязненных сточных вод (СВ) [1]. Машиностроительные и металлообрабатывающие предприятия, имеющие в своем составе гальванические цеха, являются основным источником загрязнений окружающей среды ТМ [2].

Наиболее перспективным и эффективным методом очистки природных и сточных вод является сорбционный, преимущества этого метода – хорошая управляемость процессом, относительная простота конструкции установки, высокая надежность и высокая степень очистки. При этом отсутствуют вторичные загрязнения.

В настоящее время для очистки вод от ТМ все большее применение находят глинистые породы [3–5]. Широкое применение глинистых минералов обусловлено значительной емкостью, химической стойкостью, избирательностью, ионообменными свойствами, низкой стоимостью и доступностью [6].

Сорбционная активность бентонитовых глин связана с наличием в их составе пороодообразующего минерала – монтмориллонита [7]. Структура монтмориллонита включает в себя слои кремнийкислородных тетраэдров, между которыми заключены алюминийкислородные октаэдры. Яркие выраженные ионообменные свойства монтмориллонита обусловлены частичным изоморфным замещением ионов Al^{3+} ионами Mg^{2+} , а также ионами Fe^{2+}/Fe^{3+} и в меньшей мере ионов Si^{4+} ионами Al^{3+} что приводит к возникновению структурного отрицательного заряда, который компенсируется обменными катионами (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и др.) [7]. В зависимости от химического состава выделяют большое количество разновидностей

монтмориллонита: Na-монтмориллонит, Ca-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит, ферримонтмориллонит (Fe), Ni-монтмориллонит и т.д. Большой ионообменной активностью обладают глины содержащие Na-монтмориллонит. Особенностью, глины на основе Ca-монтмориллонита является их слабое разбухание, что позволяет их использовать в качестве фильтрующего материала при очистке водных растворов от ТМ. В Республике Дагестан известно свыше 30 проявлений и месторождений бентонитовых глин [8]. Однако работ посвященных изучению их сорбционных характеристик в доступной научной литературе ограничено [3,9].

Настоящая работа выполнена в рамках Программы стратегического развития ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет» на 2012-2016 годы, проект 10 С «Разработка химических технологий и методик для решения комплексных проблем по охране и рациональному использованию сырьевых ресурсов Республики Дагестан» на базе НОЦ «Химия и химическая технология», Инновационно-технологического центра и ЦКП "Аналитическая спектроскопия".

Целью работы является исследование физико-химических свойств и оценка возможности применения природной Ca-монтмориллонитовой глины (месторождение в Левашинском районе Республики Дагестан) и ее модифицированных форм для разработки на их основе способа очистки вод и методик определения ТМ.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

- изучение структуры и физико-химических характеристик природной Ca-монтмориллонитовой глины;
- исследование сорбционных свойств Ca-монтмориллонитовой глины;
- разработка способа получения сорбента на основе Ca-монтмориллонитовой глины для очистки вод от ТМ;
- изучение возможности модифицирования Ca-монтмориллонитовой глины аналитическими реагентами для концентрирования и определения ТМ в водах;
- разработка методик сорбционно-спектроскопического определения ТМ в водах с применением модифицированных форм Ca-монтмориллонитовой глины;

- практическая апробация способа очистки сточных вод от ТМ и методик определения ТМ в водных объектах с использованием Са-монтмориллонитовой глины.

Научная новизна. Изучен состав и некоторые физико-химические свойства природной Са-монтмориллонитовой глины, получены данные по ее структурным характеристикам, фазовому и химическому составу.

Установлены закономерности сорбции ТМ из водных растворов природной Са-монтмориллонитовой глиной и ее модифицированными формами.

Разработаны методики сорбционно-спектроscopicкого определения ТМ в водах с применением Са-монтмориллонитовой глины и ее модифицированных форм.

Практическая значимость. Получены эффективные сорбенты на основе природной Са-монтмориллонитовой глины для очистки вод, концентрирования и определения ТМ в водных объектах.

На защиту выносятся следующие результаты:

- исследования текстуры, фазового и химического состава Са-монтмориллонитовой глины с Левашинского района Республики Дагестан;
- оптимизации условий сорбции и технологической схемы очистки сточных вод от ТМ с использованием монтмориллонитовой глины;
- оптимизации условий модифицирования природной глины аналитическими реагентами для концентрирования и определения ТМ в водах;
- исследования спектроscopicких характеристик родамина Б иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине и ее окрашенных комплексов с ТМ;
- исследований по разработке методик сорбционно-спектроscopicкого определения меди, цинка, кадмия и свинца в водах с использованием Са-монтмориллонитовой глины.

Апробация результатов работы. Основные результаты работы доложены на VII Международной научно-практической конференции для молодых ученых «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: иссле-

дования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2013); VII Всероссийском смотре-конкурсе научных и творческих работ иностранных студентов и аспирантов и VII Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Научная инициатива иностранных студентов и аспирантов в российских вузов» (г. Томск, 2014); IV Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014); IV Всероссийской научной школе с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (г. Краснодар, 2014); Международной научно-практической интернет-конференции «Современные актуальные проблемы естественных наук» (ТОМ 1, Актобе, Казахстан, 2014 г.); IX международной научно-практической конференции «Фундаментальные и прикладные проблемы получения новых материалов: исследования, инновации и технологии» (г. Астрахань, 2015 г.); II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием (г. Краснодар, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 12 работ, в том числе 4 статьи в журналах, включенных в Перечень ВАК РФ; получен патент РФ.

Личный вклад автора состоял в выполнении экспериментальных исследований, участии в интерпретации результатов и написании статей, подготовке докладов, выступлениях на конференциях и практической апробации полученных результатов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части и обсуждения результатов, выводов, списка цитируемой литературы и приложения. Работа изложена на 110 страницах машинописного текста, содержит 24 рисунков, 19 таблиц и список литературы 138 наименований.

1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1. 1 Сорбционная очистка водных растворов от тяжелых металлов

В перечень приоритетных загрязнителей объектов окружающей среды, в том числе водных экосистем входят тяжелые металлы (ТМ). Среди ТМ выделяют кадмий, свинец, медь, цинк, хром и другие, как наиболее распространённые в природных объектах и опасные для здоровья человека, животных. В приоритетную группу токсичных ТМ входят кадмий, свинец, медь, цинк, хром и другие как наиболее опасные для здоровья человека и животных. В этой связи очистка природных и сточных вод от ТМ и контроль над содержанием их в водных объектах является важной экологической и аналитической задачей.

Для очистки сточных вод (СВ) от ТМ применяются самые разнообразные методы от химической очистки до ионообменных методов [10]. Однако существующие технологии очистки вод от ТМ, в частности реагентный метод, не обеспечивают нормативное качество воды для сброса не только в водоемы, но и в канализационную сеть.

Наиболее перспективным и эффективным методом очистки вод от ТМ является сорбционный, с применением природных и модифицированных сорбционных материалов.

Многие природные материалы, такие как глины, цеолиты, торфы и другие проявляют повышенную сорбционную активность по отношению ТМ, что позволяет использовать их как природные высокоэффективные сорбенты для защиты почв, грунтов и вод от техногенных загрязнений. Стоимость природных сорбентов в десятки раз ниже, чем искусственных, поэтому часто их не регенерируют. Наибольшей сорбционной емкостью по ТМ из глинистых минералов обладают вермикулит и монтмориллонит (80–150 мг-экв/100г), гидратированный галлуазит (40–50 мг-экв/100г), меньшей - каолинит (3–15 мг-экв/100г) [11].

В работе [12] представлены результаты исследования кинетических закономерностей сорбции Cu(II) различными формами глины месторождения п. Маслова Пристань Шебекинского района Белгородской области. Обработка исходных

форм глины растворами хлорида магния приводит к увеличению поглотительной способности сорбентов по отношению к Cu(II) 4 раза, а эффективность сорбции достигает 99–100 масс.%.

В работе [13] разработан способ использования бентонитовых глин в фильтрующем элементе. Фильтрующие свойства сорбентов определены с применением модельных растворов с начальной концентрацией Pb^{2+} 3 мг/л при скорости фильтрации 2 м/ч.

В работе [14] исследована адсорбция Cu(II) и Pb(II) на бентонитовых глинах Зырянского месторождения из бинарных эквимольных растворов. Установлено, что силанольные и алюмоильные группы глины участвуют в ионном обмене, а также в образовании комплексов с ионами ТМ, причем в зависимости от рН превалирует тот или иной процесс. С увеличением температуры от 293 К до 333 К адсорбция ионов на глине увеличивается. Изотермы сорбции Cu(II) и Pb(II) в интервале исходных концентраций от 0.004 ммоль/л до 0.1 ммоль/л при контакте глины с индивидуальными и бинарными растворами солей металлов лучше описывается уравнением Ленгмюра. Рассчитаны энергии Гиббса для данных процессов. Отрицательные значения ΔG свидетельствуют о самопроизвольности протекания процесса сорбции.

В работе [15] рассмотрена проблема очистки воды природными глинистыми минералами. Установлена принципиальная возможность использования модифицированной монтмориллонит содержащей глины в качестве адсорбента для очистки воды от ионов кальция, магния, железа, хлоридов, сульфатов и остаточного хлора. Показано влияние дисперсного состава частиц глины на ее сорбционную активность.

Для удаления Pb(II) из сточных вод использованы глины в качестве адсорбента [16]. Определены различные свойства глины: катионообменная емкость исходного образца глины составила 56 мг-экв/100г и 82 мг-экв/100г очищенного образца. Общая площадь поверхности, определяемая по методу метиленового синего была равна 556 и 783 м²/г для необработанного и очищенного образцов глины, соответственно. Установлено, что очищенная глина проявляет большую адсорб-

ционную емкость по Pb(II) при обработке растворов с высокой концентрацией свинца.

Природные цеолиты, известные своими отличными сорбционными свойствами по отношению к катионам металлов широко используются для очистки сточных вод. Установлено, что клиноптилолит проявляет более высокую сорбционную емкость и селективность по отношению к Pb(II) по сравнению с Cd(II). Модифицирование меркаптоаминами не увеличивает сорбционную способность клиноптилолита по Pb(II) и Cd(II) [17].

В работе [18] определены адсорбционные свойства природного бентонита из Лисковца (Словакия) по отношению Pb(II) и Cu(II) из водных растворов в периодическом режиме. Экспериментальные данные проанализированы с помощью изотерм сорбции Фрейндлиха и Ленгмюра. Обнаружено, что адсорбция ионов металлов возрастает с повышением pH раствора, концентрации ионов металла и времени контакта. Показано, что адсорбция описывается кинетической моделью реакции псевдо-второго порядка. Максимальная емкость бентонита из Лисковца по Pb(II) и Cu(II) составила 32.68 и 11.34 мг/г соответственно.

В статье [19] представлены результаты исследования различных видов силикатных минералов, их модифицированных форм для очистки сточных вод сорбцией. Определены их физические и химические свойства, механизмы действия и эффективность сорбции ТМ распространенными природными минералами.

В работе [20] изучен процесс сорбции ионов свинца и кадмия из водных растворов на глине из Республики Йемен. Выявлено, что прокаленная глина обладает высокой емкостью по ионам кадмия, свинца и может быть использована как сорбент при анализе и очистке водных растворов.

Авторами [21] определены оптимальные условия адсорбции ионов цезия и стронция из водных растворов алюмосиликатом, обработанным 1М раствором соляной кислоты. Установлено, что адсорбция ионов цезия и стронция алюмосиликатом идет по ионообменному механизму. Показано, что адсорбент на основе при-

родного алюмосиликата может быть использован для извлечения ионов цезия и стронция, в том числе радиоактивных изотопов, из водных растворов.

В работе [9] определены сорбционные характеристики по отношению к ионам свинца и меди двух образцов глин с Табасаранского района (Республика Дагестан), условно названных глиной цементной (ГЦ) и глинистым сланцем (ГС). Сорбция ионов свинца и меди на глинистых материалах в интервале pH 3.0–8.5 в статических условиях достигает постоянных значений в течение 20–60 минут. Сорбционная емкость ГЦ по ионам свинца и меди составляет: 66.5 и 25.8 мг/г соответственно; а ГС: 63.0 и 11.2 мг/г соответственно. Полученные данные свидетельствуют о достаточно высокой емкости исследуемых материалов по отношению к ионам свинца и меди. Однако обнаружено, что ГЦ при длительном контакте с водными растворами размывается. Это обстоятельство создает определенные трудности при использовании данного образца в качестве фильтрующего материала.

В работе [22] установлено, что природный сорбент из Иордании, состоящий из первичных минералов, кварца и алюмосиликатов и вторичных минералов, кальцита и доломита эффективно удаляет Zn(II), Pb(II) и Co(II) из водного раствора. Сорбент имеет микропористую структуру с удельной поверхностью 14.4 м²/г, pH нулевой точки заряда (pH_{нтз}) сорбента, определенный с помощью метода щелочного титрования равнялся 9.5. Сорбционная емкость по ионам металлов составила: 2.860; 0.320; 0.076 ммоль катионов г⁻¹ для Zn(II), Pb(II) и Co(II) при pH 6.5, 4.5 и 7.0, соответственно. Форма экспериментальной изотермы Zn(II) была типа " L2 ", в то время как Pb(II) и Co(II) была типа " L1 " в соответствии с Giles классификацией изотерм. Во всем диапазоне концентраций сорбционные данные металлов описаны моделями Ленгмюра и Фрейндлиха. Установлено, что сорбция ионов металла, в основном происходит, по механизму осаждения карбонатных комплексов металлов. Общий объем сорбции уменьшается после кислотной обработки, так как это уменьшило содержание кальцита и доломита в образце. Кинетика сорбции изучена на примере сорбции Zn(II). Установлено, что кинетика сорбции Zn(II) описывается уравнением псевдо - первого порядка, сорбция Zn(II) протека-

ет на внешней поверхности сорбента и вклад внутреннего механизма диффузии незначительна. Кроме того, скорость сорбции $Zn(II)$ незначительна, в первые 30 минут обеспечивается только 10–20% от максимальной емкости сорбента [22].

Удаление меди, цинка, хрома, ртути, марганца, мышьяка, свинца и кадмия из водных растворов армянскими природными цеолитами исследовано статическим и динамическим методами. По данным исследований, элементы по избирательности сорбции можно расположить в виде рядов: $Cu > Pb > Mn > Cd > Fe > Zn > Cr > Ni > As \geq Hg$ и $Cu > Pb > Cd > Zn > Fe \geq Mn \geq Ni \geq As >> Cr > Hg$ [23].

В работе [24] исследовали сорбционные свойства природного цеолита сколецита, бентонита NT-25 и двух коммерческих активированных углей. Определены условия сорбции хрома(III), никеля(II), кадмия(II) и марганца(II) из синтетических водных стоков при 298 К в статистическом режиме. По сорбционной емкости на сколеците элементы располагаются в ряд: $Cr > Mn > Cd > Ni$, что может быть связано с такими свойствами, как радиус и энтальпия гидратации катионов. Это исследование показало, что бразильские природные материалы могут быть использованы в качестве адсорбентов для удаления ионов металлов при их низких концентрациях.

В работе [25] изучена возможность использования природного цеолита и угля для очистки сточных вод от Cu^{2+} и Zn^{2+} . Определены условия сорбции в статическом режиме. Установлено, что оптимальным значением pH является 6, время контакта 2 и 3 часа для угля и природного цеолита соответственно, сорбционная емкость по Cu^{2+} и Zn^{2+} цеолита выше, чем угля.

В работе [26] изучен процесс адсорбции Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Mn^{2+} из сточных вод на клиноптилолите в интервале концентраций 100–400 мг/л. Установлено, что изотермы адсорбции исследуемых ионов описываются уравнением Дубинина-Каганера-Радушкевича. Рассчитаны кажущиеся энергии активаций сорбции, кДж/моль: Cu^{2+} 11.95; Co^{2+} 11.03; Zn^{2+} 9.77; Mn^{2+} 8.81. Показано, что адсорбция протекает по ионообменному механизму и по избирательности ТМ располагаются в ряд: $Co^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Mn^{2+}$.

Хотя глинистые минералы широко используются для очистки вод от ТМ, некоторые из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к сорбционным материалам, в связи, с чем поиск и разработка новых сорбентов путем модифицирования природных материалов ведется постоянно.

1.2 Активация и модифицирование природных глинистых материалов

Известно [27–30], что некоторые глинистые материалы достаточно активны в естественном состоянии, но большую часть из них целесообразно активировать химическим или термическим способом для увеличения и регулирования их пористой структуры, изменения химической природы поверхности. Различные способы модифицирования природных материалов приводят к получению сорбентов, обладающих специфическими сорбционными свойствами к широкому спектру неорганических и органических веществ [31–35].

Модифицирование различных материалов термообработкой является наиболее простым и эффективным способом, не требующим дополнительных реагентов и сложного аппаратного оформления. Полученные материалы характеризуются повышенными сорбционными свойствами по отношению к различным неорганическим и органическим веществам. При этом прокаленные минералы, как правило, не набухают в водной среде [36].

В работе [37] показана возможность использования термически модифицированного (400–600 °С) брусита при очистке природных вод от железа и марганца. Результаты исследований влияния термообработки природных силикатных и карбонатных минералов на их сорбционные свойства свидетельствуют, что термообработка при высоких температурах (500–800 °С) снижает сорбционную емкость таких силикатных минералов как волластонит и диопсид по отношению к катионам металлов [38].

Среди природных минералов особое внимание уделяется цеолиту, что связано с его широкой распространенностью и экономической целесообразностью технологического применения [39–42]. Нагревание природных цеолитов до 700 °С увеличивает удельную поверхность и улучшает их сорбционные свойства [43].

Для получения прочных и водостойких материалов из природных цеолитов их нагревают в печах с хлоридом и карбонатом натрия при 1000 °С. Если нагревание исходных материалов вести быстро, то они вспениваются, в результате чего объем и пористость увеличиваются в 5–20 раз.

Используют также химическую обработку с нагреванием в водных растворах при высоких температурах (гидротермальная обработка). При гидротермальном модифицировании алюмосиликагелей разного состава пористость и удельная поверхность получаемых сорбентов зависит от соотношения кремнезема и глинозема [44].

В работе [45] установлено, что каолин модифицированный фосфатами проявляет более высокую сорбционную активность по отношению к Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} , чем каолин модифицированный сульфатами. В порядке предпочтительной сорбции ТМ располагаются в ряд: $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

Природные диатомиты были протестированы в качестве потенциальных сорбентов для Pb(II). Модифицированный оксидом марганца диатомит показал более высокую тенденцию к адсорбции Pb(II) из раствора при pH 4. Повышение сорбционной емкости Mn-диатомита связано с увеличением площади и отрицательного заряда поверхности сорбента [46].

Авторы [47] предлагают для очистки сточных вод от ТМ использовать активированный магнезитом и доломитом природную глину.

В литературе имеются примеры по использованию органических реагентов для модифицирования природных материалов. Действие ПАВ изменяет микроструктуру монтмориллонита, что позволяет успешно извлекать из растворов ионы свинца и кадмия [17].

Кроме обработки химическими веществами, существуют и другие методы модифицирования глинистых материалов, улучшающие их сорбционные свойства. Авторы [48] изучали влияние воздействия ультразвука, микроволновой и гидротермальной обработки на свойства поверхности монтмориллонита. В исследованиях [49] использовали ультразвук для регулирования пористой структуры вермикулита.

Одним из перспективных направлений в области синтеза сорбентов является получение полусинтетических сорбентов, приготовленных из природного минерального сырья путем модифицирования органическими и неорганическими соединениями [36].

Авторами [50] предложен способ получения композиционного сорбента UNEKS-C путем многостадийной химической модификации природных глин: на первой стадии модификации тонкоизмельченную природную глину обрабатывают раствором H_3PO_4 или смесью H_3PO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, Na_2SiO_3 в течение 30 минут, затем глину отделяют от раствора и обрабатывают при 350–600 °С. Прокаленный материал на второй стадии модифицирования вначале обрабатывают раствором ферроцианида калия, а затем раствором соли меди, или сурьмы, титана, циркония и ортофосфорной кислотой с последующим их гидролизом. К недостаткам способа помимо многостадийности и энергоемкости процесса получения композиционного сорбента из глин можно отнести и довольно высокий расход нескольких модифицирующих реагентов. Так, в примере 5 на 1-ой стадии модифицирования на обработку 1 г бентонита используют 2 ммоль/г H_3PO_4 и 2 ммоль/г Na_2SiO_3 , затем после отделения твердой фазы от раствора и термообработки при 600 °С на 2-ой стадии модифицирования – 0.5 ммоль/г TiCl_4 .

В работе [51] предложен способ производства сорбента тяжелых металлов и других загрязнителей на основе глинистых пород, включающий обработку глины в течение 0.5-1 ч неорганической кислотой при pH 0.1–2.0 в количестве 25–35% от массы глинистой породы или другим кислым реагентом, последующей нейтрализацией щелочным реагентом до pH 12–14 в количестве 25–30% от массы глинистой породы, внесение пептизирующей добавки в количестве до 0.15 %. Для получения сорбционноактивной вязкопластичной массы кислотную и щелочную обработку проводят при повышенных температурах до 150 °С и давлении до 5 атм. К недостаткам способа можно отнести следующее: для осуществления способа при высоких температурах и давлении требуется дорогостоящее сложное автоклавное оборудование; большой расход кислоты, щелочи и пептизирующего реагента. Сорбент в виде вязко-пластичной массы является разовым и не может быть

использован в качестве фильтрующего материала при очистке вод в динамическом режиме. Для сохранения коллоидно-дисперсной структуры и консистенции сорбента необходимо создать специальные условия хранения.

Автором [52] предложен способ получения сорбента из бентонитовой глины термической обработкой при температурах 150–400 °С в атмосфере инертных газов при давлении до 50 атм. К недостаткам способа можно отнести то, что для осуществления способа при высоких температурах и давлении требуется дорогостоящее сложное автоклавное оборудование; большой расход дорогостоящих, дефицитных инертных газов (гелия и аргона). Кроме того, по данным представленным в описании способа невозможно судить о сорбционной активности полученного сорбента по ТМ.

В работе [53] предложен сорбент, представляющий собой продукт обогащения глины методом отмучивания, содержащий монтмориллонит не менее 71–82%, а также иллит, кварц, кальцит и мусковит. Недостатком сорбента является низкая сорбционная емкость по тяжелым металлам: Cu^{2+} 5 мг/г, Fe^{3+} 2 мг/г, Cr^{3+} 0.23 мг/г, Cr^{6+} 0.8 мг/г. Кроме того, способность сорбента к сорбции Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в описании изобретения не указана.

В работе [54] представлены результаты исследования влияния процесса активации на изменение вещественного состава и сорбционных свойств образцов глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области. Показано, что при модифицировании возрастает содержание обменноспособных катионов натрия в активированных образцах по сравнению с нативной формой глины, что в свою очередь вызывает увеличение сорбционной активности полученных модифицированных продуктов.

В работе [55] представлены результаты исследований по изучению влияния процесса активации на изменение вещественного состава и сорбционных характеристик образцов глины месторождения Поляна Шебскинского района Белгородской области и продуктов их модифицирования. Показано, что в процессе модифицирования наблюдается увеличение содержания магния в образцах в 2.5 раза, по сравнению с нативной формой. Установлено, что все модифицированные об-

разцы проявляют более высокие сорбционные свойства по сравнению с обогащенной глиной. Модифицированный образец, подвергшийся 20% - ной кислотной обработке является наиболее эффективным сорбентом.

В работе [56] иммобилизацией висмута I на природном цеолите получен сорбент для извлечения тяжелых металлов из растворов. Найдены оптимальные условия сорбции Cu(II) в статических условиях ($pH_{\text{опт}} 5$) время контакта фаз для достижения равновесия 140 мин. В динамических условиях показано влияние природы растворителя и способа импрегнирования цеолита раствором висмута I при иммобилизации, а также концентрации Cu(II) на сорбцию.

В работе [57] рассмотрены способы получения новых сорбентов на основе бентонитовых глин для умягчения подземных вод. Изучена сорбционная емкость бентонитовых глин различных месторождений и типов активации, а также материалов с различным соотношением бентонита и парафина относительно ионов жесткости, максимальное значение обменной емкости сорбентов примерно одинаково и составляет 2–2.2 мг-экв/г. Для материала МБП (милосский бентонит-парафин) проведены исследования в динамических условиях, определены время защитного действия фильтра с загрузкой из полученного материала и время достижения полной динамической емкости. Использование данного сорбента позволит эффективно умягчать воду, а также сократить расходы на проведение этого процесса.

Рассмотрен способ получения сорбционно-каталитического материала на основе модифицированного оксидами марганца базальтового волокна, определены его сорбционные характеристики в статических и динамических условиях. Проведен сравнительный анализ полученного сорбента с часто используемыми для целей деманганизации воды материалами; клиноптилолитом и каталитическим материалом "Birm". Изучено изменение потерь давления на волокнистом сорбенте в зависимости от скорости фильтрования и удельной массы загрузки. Представлена принципиальная технологическая схема деманганизации подземных вод с использованием "Марганосорба", а также оценена эффективность использования инвестиций от ее реализации[58].

1.3 Сорбционное концентрирование микроэлементов

В химическом анализе стадии разделения и концентрирования необходимы, когда прямые методы недостаточны для надёжного обнаружения, идентификации, количественного определения. Характеристики известных методов постоянно улучшаются и совершенствуются, однако принципиальное значение разделения и концентрирования, не уменьшается, напротив, возрастает [59].

Развитие искровой масс-спектрометрии, атомно-абсорбционного, нейтронно-активационного анализа не уменьшило интерес к методам концентрирования. Повысились только требования к концентрированию, к сочетанию его с методом определения. Концентрирование помимо снижения предела обнаружения, обеспечивает устранение матричного эффекта, который часто значительно ухудшает пределы обнаружения и другие метрологические параметры методик, а в некоторых случаях вообще исключает возможность определения тех или иных микроэлементов выбранным методом. Еще одно достоинство концентрирования заключается в том, что оно позволяет иметь дело с более представительными пробами и тем самым уменьшает погрешность пробоотбора, следовательно, и погрешность анализа в целом. Многие современные физические методы, обладая весьма низким пределом обнаружения, дают информацию о составе анализируемой пробы очень небольшой массы: иногда это миллиграммовые количества вещества. С одной стороны, в этом их достоинство, с другой – существенный недостаток, поскольку малая проба может быть не представительной. Концентрирование обеспечивает выделение микроэлементов из большой навески или объема [60].

Как правило, сорбционные методы характеризуются простотой аппаратного оформления, избирательностью по отношению к ряду спутников, высокими значениями коэффициентов распределения, возможностью проведения группового концентрирования.

Сорбционному концентрированию следовых количеств неорганических и органических соединений посвящено огромное число оригинальных публикаций. Общие вопросы этой проблемы рассмотрены в ряде монографий [60–63]. С ис-

пользованием сорбционного концентрирования разработаны комбинированные и гибридные методы анализа объектов окружающей среды, промышленных, геологических и биологических объектов. В то же время актуальным остается поиск и создание новых сорбентов с заданными свойствами для количественного извлечения различных веществ из разнообразных объектов. При всем многообразии сорбентов, используемых для концентрирования микрокомпонентов, существует ряд общих требований: сорбенты должны иметь высокие адсорбционные характеристики, легко подвергаться регенерации, быть нетоксичными и механически устойчивыми [59].

В обзоре [64] обобщены сведения о методологии сорбционного концентрирования, приведены основные понятия и количественные параметры. Рассмотрены подходы к концентрированию, представлен материал о характеристиках различных сорбентов. Приведены примеры применения целлюлозных, стирол-дивинилбензолных сорбентов с привитыми комплексообразующими группировками, пенополиуретанов, нековалентно модифицированных силикагелей, в том числе полученных золь-гель методом, для концентрирования неорганических и органических веществ и разработки комбинированных и гибридных методов анализа.

Учитывая огромное разнообразие сорбентов используемых для концентрирования и разделения микроэлементов, главное внимание уделено сорбентам на основе силикагеля модифицированного органическими реагентами, а также нативным природным и модифицированным природным сорбентам.

В работе [65] разработана методика определения следовых количеств кадмия в проточно-инжекционной системе в режиме on-line с применением твердофазной экстракции для предварительного его концентрирования. Из испытанных нескольких испытанных сорбентов лучшие характеристики удерживания получены для Cellex P. Достигнут фактор концентрирования 260. Предел определения составляет 0.7 мкг/л. Воспроизводимость характеризуется относительным стандартным отклонением, равным 0.056. Определение проводили методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии.

В работе [66] описана методика атомно-абсорбционного определения кадмия, меди и цинка в природных и сточных водах, которая предусматривает стадию сорбционного колоночного концентрирования с использованием сорбента ДЕТА-полимерсодержащие группы диэтилентриамин. Проведены исследования по изучению влияния различных параметров на процессы сорбции и элюирования. Методика относится к высокоэкспрессным.

Авторами [67] путем гидролитической поликонденсации тетракилсиланов с γ -аминопропилтриэтоксисиланом получен ряд аминопропилированных сорбентов, которые проявляют высокие сорбционные характеристики в отношении ионов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} .

Изучены физико-химические и химико-аналитические свойства нового сорбента полистирол-азо-теофиллина. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения меди, железа и цинка в питьевых и природных водах. Правильность методики доказана на модельных растворах. Относительное стандартное отклонение 0.02–0.04 [68].

В работе [69] показано, что силикагель, модифицированный 2,5-меркапто-1,3,4-тиадиазолом, можно применить для сорбционного концентрирования микрокомпонентов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} и 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.

В работе [70] исследовали процесс концентрирования и выделения: меди и цинка на амберлите, модифицированного цинконом; хрома и марганца на силикагеле (СГ), модифицированного фенилфлуороном (ФФ). Иммобилизацию ФФ на гидрофобном носителе СГ проводили обработкой его хлоридом цетилпиридиния с последующим введением водно-органического раствора ФФ. Преимущество данного способа иммобилизации, вероятно связано с тем, что взаимодействие между активными силанольными группами СГ и катионным ПАВ происходит с образованием более прочного катиона с матрицей.

Авторами [71] описана методика концентрирования микроколичеств Cu(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II) и Hg(II) из водных и водно-солевых сред с последующим их количественным определением. Принцип основан на сорбции силикатной глиной металлов при pH 6–8 и последующим элюированием водным раствором винной кислоты с концентрацией 0.5 М. Определены основные термодинамические и сорбционные характеристики сорбента.

В работе [72] определены физико-химические характеристики ряда полимерных хелатообразующих сорбентов, содержащих различные группы кислотного характера в орто-положении к фенольной гидроксильной группе: рК ионизации, полная сорбционная емкость, содержание функционально-аналитических групп, рН_{опт} сорбции Mn, Fe, Zn, Cu и Pb. Разработана методика атомно-абсорбционного определения этих элементов в природных и сточных водах с использованием полимерного хелатообразующего сорбента – полистирол-азо-о-оксибензилиминодиуксусной кислоты. Показано, что определение указанных элементов можно проводить на 1.5-3 порядка ниже ПДК.

Предложена методика [73] группового концентрирования полимерным сорбентом - полистирол-азо-пирокатехином Mn, Fe, Zn, Cu и Pb при pH 6.5–7.0 в присутствии $n \cdot 10^6$ -кратных массовых избытков Ti, Mo, W, SO_4^{2-} ; $n \cdot 10^5$ – K, Na, Mg; $n \cdot 10^4$ – Ca, F^- , Cr (VI), HPO_4^{2-} ; $n \cdot 10^3$ – Li и $n \cdot 10^2$ – Cr (III). Сорбционная емкость по сумме извлекаемых металлов составляет 31.0 мг Σ Mn, Fe, Zn, Cu, Pb/г сорбента.

Описан экспрессный метод [74] предварительного группового концентрирования и выделения Zn, Pb, Cd, Cu, Ni, Co новым полимерным хелатным сорбентом и атомно-абсорбционного определения этих элементов в элюате на уровне их содержаний в природных и сточных водах $n \cdot 10^{-4}$ – $n \cdot 10^{-7}\%$ с погрешностью $s_r = 0.04$ – 0.06 . Изучены аналитические и физико-химические характеристики ряда сорбентов и процесса сорбции элементов. Установлена корреляция типа rK_1 ФАГ сорбента – рН₅₀ сорбции элемента, позволяющая проводить количественный прогноз. Описан синтез предлагаемого сорбента.

Разработана методика [75] предварительного концентрирования следовых количеств цинка, кадмия и кобальта из объектов окружающей среды. Для концен-

трирования использован новый полимерный хелатообразующий – сорбент полистирол-азобензол-3,5-диокси-4-метилен-иминодиуксусная кислота. Сорбцию проводят при pH 6–8, при перемешивании анализируемого раствора на магнитной мешалке в течение 30 мин. Затем раствор отфильтровывают через фильтр “синяя лента” и количественно десорбируют тяжелые металлы 20 мл 1 М раствора соляной кислоты. Определение металлов проводят в элюате методом ААС в пропан-воздушном пламени. Определению не мешают $n \cdot 10^4$ -кратные количества K^+ , Na^+ , HPO_4^{2-} ; $n \cdot 10^3$ – Ca^{2+} , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , NO_3^- ; $n \cdot 10^2$ – Cr^{3+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} . Правильность методики проверена методом добавок, относительное стандартное отклонение составляет 0.02–0.05.

Описана методика [76] атомно-абсорбционного и хроматографического определения Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в питьевой и природных водах, основанная на предварительном групповом концентрировании элементов полимерным хелатным сорбентом – поли[4-(2окси-3-карбоксо-5-нитрофенил-1-азо)стирол]. Совместное количественное извлечение происходит в статических условиях при pH 5-6. Правильность методики проверена методом добавок. Относительное стандартное отклонение равно 0.02–0.04.

Авторами [77] изучена сорбция Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Cr^{3+} на силикагеле импрегнированным цинконом и Aliquat 336, при pH 1–9. Десорбцию проводили растворами хлорной и соляной кислот в диапазоне концентраций 0.0001–0.5 М. Сорбент модифицированный цинконом предложен 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 [78] 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 распреде-

ления 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 [79] описан сорбент в виде нанесенного на силикагель 3-метил-1-фенил-4-стеароил-5-пиразолона, 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 при $pH > 4$, 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 [80] предлагается ряд новых комплексообразующих сорбентов на основе полистирола с привитыми различными функционально-аналитическими группами. Изучены физико-химические свойства и сорбционные характеристики этих сорбентов по отношению к ионам тяжелых металлов. На основании полученных данных разработаны методики определения Fe, Mn, Cu, Ni, Co, Cd, Zn, Pb, Bi, Cr, V, Sr, Au, Ag, Nb, Zr и Sc в горных породах, почвах, природных и сточных водах. Относительное стандартное отклонение составляет 0.02–0.1.

Авторы в работе [81] представили данные исследования сорбции 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 [82] 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-пиридилазо)-5-(N-пропил-N-сульфопропиламино) фенолом на колонке с силикагелем (С18) из водного раствора при рН 5.0. Для элюирования используется 1 М раствор соляной кислоты. Методика использована при определении следовых количеств тяжелых металлов в коммерческих препаратах NaClO_4 , CH_3COONa и Na_2HPO_4 .

В работе [83] представлен кремнийорганический сорбент – пиридилэтилированный аминопропилсилоксан (ПЭАППС), имеющий в своем составе 2-аминоэтилпиридиновые функциональные группы. Проведена апробация ПЭАППС для сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов Cu(II) , Zn(II) , Ni(II) , Cd(II) , Pb(II) в водопроводной воде, которая показала перспективность применения рассматриваемого полисилоксана для анализа реальных объектов.

Синтезированы и изучены полимерные хелатные сорбенты полистирол-азороданин и полистирол-азо-тиазан-дитион-2,4. Разработаны методики атомно-абсорбционного определения меди, железа и цинка в питьевых и морских водах, основанные на предварительном их концентрировании изученными сорбентами. Совместное количественное извлечение происходит в статических условиях при рН 8–9 в течение 30 мин. Правильность методики доказана на модельных растворах s_r 0.02–0.05 [84].

Изучено комплексообразование ряда токсичных элементов с красителями кислотного и основного типов на АВ-17-8-ОН (С1). Полученные результаты использованы для разработки новых методик определения микроколичеств этих металлов в пищевых продуктах и питьевой воде [85].

Разработан метод предварительного концентрирования кадмия и цинка на миниколонке, заполненной полимерным хелатообразующим сорбентом на основе полибутадиена. Исследовано влияние рН и объема анализируемого раствора, матричного состава пробы, объема элюента, скорости подачи растворов образца и элюента. Цинк и кадмий в элюате определены методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Пределы обнаружения равны 15.0 Cd и 17.2 Zn нг/мл. Разработанный метод применен для определения указанных металлов в об-

разцах морской воды и в воде, полученной при выкачивании нефти [86].

Изучена сорбция Hg(II), Cd(II) и Pb(II) на твердой фазе полиакрилонитрильного волокна, наполненного анионообменником АВ-17, в виде анионных комплексов из растворов NaCl и KI, и комплексообразование с реагентами 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) и дитизон. Разработан тест-метод индивидуального определения Hg(II), Cd(II) и Pb(II) из одной пробы на трех дисках носителях. Методом «введено-найдено» методика апробирована при анализе природной хлоридно-натриевой воды. Предел обнаружения (мг/л) составляет Hg(II) – 0.01, Cd(II) и Pb(II) – 0.02 при объеме анализируемой пробы 25 мл [87].

В работе [88] изучены оптимальные условия сорбции кадмия(II) полимерным хелатным сорбентом полисгирол-азо-роданином. Разработана методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кадмия в природных водах, основанная на предварительном его концентрировании изученным сорбентом. Методика отличается высокой избирательностью и хорошей воспроизводимостью. Относительное стандартное отклонение при концентрации ионов кадмия (II) 1–5 мкг/л составляет 0.03–0.04. Предел обнаружения $0.5 \cdot 10^{-3}$ мкг/мл.

Синтезирован модифицированный сорбент путем иммобилизации антипирина-2COOH на высокоосновном анионите. Изучены сорбционные, комплексообразующие и кинетические характеристики модифицированного хелатного сорбента по отношению к ионам меди, цинка и кадмия. Проведен термогравиметрический анализ модифицированного сорбента. Исследована избирательность сорбции различных ионов по отношению к ионам меди, цинка и кадмия. Разработана методика группового концентрирования и определения тяжелых металлов в морской воде [89].

В работе [90] 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 водах.

В работе [91] 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 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 – элемент при оптимальных условиях.

Изучены сорбционные и комплексообразующие свойства модифицированных гетарилформазами сорбентов на основе силикагеля ДИАСОРБ-100-ТА по отношению к ионам Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) и Pb(II) и установлены основные количественные характеристики сорбируемости ионов металлов. Предложен сорбент на основе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензоксазол-2-ил)формаза для селективного извлечения ионов Pb(II), а также сорбент, имеющий в составе 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(бензтиазол-2-ил) формазан, – для извлечения ионов Zn(II), Cd(II) из смешанных растворов в статических условиях. Установлены оптимальные условия сорбируемости ионов металлов: pH среды, концентрация извлекаемого металла, кинетические зависимости [92].

Авторами [93] 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 [94] 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 – $99.3 \pm 0.3 \%$.

Исследованы адсорбционные свойства нового микро- и наноструктурированного аморфного алюмосиликатного адсорбента, синтезированного авторами рабо-

ты [95]. Удельная площадь поверхности адсорбента составляет $\sim 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, размеры частиц порошка адсорбента лежат в интервале от 2 до 20 мкм, насыпная плотность $0.3 \text{ г}/\text{см}^3$. Сорбционная емкость адсорбента составляет по катионам (мг/г): железа - 580, никеля - 100, свинца - 240, меди - 160, цезия - 235 и стронция - 220. Определена структурная формула алюмосиликатного адсорбента. Приведены результаты исследований сорбционных свойств термически модифицированного адсорбента. Установлено, что после нагревания при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ статическая сорбционная емкость адсорбента по отношению к катионам никеля и свинца возрастает в $\sim 2\text{-}3$ раза. Адсорбент эффективно удаляет катионы металлов из кипящих водных растворов, что свидетельствует о перспективности его применения для очистки водных сред при высоких температурах.

1.4 Сорбционно-спектрометрическое и цветометрическое определение тяжелых металлов в водах

В последние годы хорошо известные органические реагенты больше применяют в сорбционно-спектроскопических и тест-методах, чем в обычной фотометрии. При использовании этих методов с одним и тем же реагентом удается одновременно повысить чувствительность и избирательность, а также значительно сократить время проведения анализа. Существенный прогресс в аналитической химии органических реагентов стал возможен, в том числе, благодаря появлению нового поколения приборов, измеряющих поглощение и отражение твердых материалов и иммобилизованных на них органических реагентов и комплексов, т.е. аналитических форм определяемых элементов, а также компактных мини-насосов с регулируемой скоростью потока и новых материалов в качестве носителей [96].

В качестве твердой фазы в сорбционной спектроскопии используют разнообразные материалы: бумаги, пенополиуретаны, кремнеземы, целлюлозу, поливинилхлоридные и капроновые мембраны, ткани, ионообменные смолы и др. [96].

Метод цветометрии, заключающийся в расчете цветовых характеристик анализируемого объекта на основе имеющихся спектральных параметров, позволяет, как различить спектрально близкие вещества, так и получить дополнитель-

ные сведения о них. В связи с этим исследователей интересует, насколько информативен данный метод, каковы области его применения и ограничения [97].

К настоящему времени опубликовано множество работ, посвященных созданию систем визуального детектирования и обработке изображений, причем среди них доминируют специализированные объемные монографии, в которых излагаются главным образом традиционные способы измерения цвета и обработки информации.

Для количественной оценки интенсивности излучения создавались и совершенствовались цветоизмерительные системы. Решение этой задачи позволило не только разработать компактные цветоизмерительные приборы, но и создать математический аппарат для расчета концентрационных зависимостей по изменению параметров цвета анализируемых проб [97].

В обзоре [96] проанализированы работы, посвященные развитию сорбционно-спектроскопических и тест-методов определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов, опубликованные с 1990 по 2000 гг. Отмечены преимущества и недостатки ионообменников. Приведены пределы обнаружения и избирательность разработанных методов.

В работе [97] обобщены данные о применении метода цветометрии в химическом анализе и в различных областях промышленности. Показаны возможности метода и обсуждены перспективы его дальнейшего развития.

Авторами [98] 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-фенантролинсульфокислоты, 4,7-дифенил-1,10-фенантролин-дисульфокислоты, пирокатехин-3,6-дисульфокислоты, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты.

Авторами [99] исследован кремнезем, химически модифицированный бензоилфенилгидроксиламиноом для применения в твердофазном спектрофотометри-

ческом определении Fe(III). Определены условия, обеспечивающие практически полное извлечение железа из растворов модифицированным кремнезёмом, предложена методика сорбционного концентрирования Fe(III), с последующим измерением диффузного отражения сорбента.

Методом твердофазной спектроскопии изучены химико-аналитические свойства сорбентов, модифицированных селективными органическими реагентами и их полимерных хелатных комплексов с ионами металлов. Установлено время достижения равновесия процесса сорбции, исследована зависимость степени извлечения модификаторов твердыми фазами от кислотности среды и сорбционные емкости по реагентам. Исследована сорбция ионов некоторых d-элементов на модифицированном амберлите и силикагеле. Показана перспективность аналитического применения твёрдых фаз: амберлит-цинкон и силикагель-цетилпиридиния хлорид-фенилфлуорон для группового концентрирования и выделения ионов меди, цинка, свинца, хрома и марганца из раствора сложного состава. Разработана эффективная методика определения ионов некоторых d-элементов в водах и плодах боярышника пятипестичного. Сочетание концентрирования модифицированными сорбентами со спектроскопией диффузного отражения позволило с точностью $s_r = 0.01-0.07$ определить тяжелые металлы в больших объемах проб сложного фонового состава и снизить предел обнаружения до $n \cdot 10^{-4}$ мг/л [100].

В работе [101] предложена тест-шкала для полуколичественного определения Cu(II) по реакции замещения Pb(II) в диэтилдитиокарбаминате свинца на медь на поверхности сорбента силохром С-80. Анализ занимает 10 минут. Показана целесообразность использования цветометрических характеристик для количественного определения Cu(II) в диапазоне от 1 до 100 нг/мл, коэффициент концентрирования при этом достигает 1667. Проведён тест-анализ водопроводной и морской воды, а также количественное определение методом добавок.

В работе [102] изучена сорбция Zn(II) на носителях, модифицированных 8-оксихинолином и его производными. Выявлены оптимальные параметры сорбции, на основе которых выбран силохром С-60 с иммобилизованным 8-

оксихинолином (рН 7.1, время контакта 30 мин, масса сорбента 0.3 г, емкость сорбента по модификатору 60 мкмоль/г). При облучении ультрафиолетовым светом в фазе сорбента возникает желто-зеленая флуоресценция сорбата. Спектр флуоресценции представляет широкую бесструктурную полосу с максимумом при 505 нм. В условиях построения градуировочной зависимости определению 5–50 мкг Zn(II) не мешают Cu(II), Cd(II), Pb(II), Bi(III), Fe(III); мешают равные количества Al(III) (50–100 мкг). Методика применена для сорбционно-флуориметрического определения Zn(II) в речной и сточных водах. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.05 ($n = 5$). Прямолинейная зависимость интенсивности флуоресценции от концентрации Zn(II) сохраняется до 120 мкг/г.

Изучена возможность применения твердофазных аналитических реагентов на основе иммобилизованного на пенополиуретане и ксерогеле 1,5-дифенилкарбазона для комбинированных спектроскопических и визуально-тестовых методов определения Pb(II), Cd(II), Co(II), Zn(II), Ni(II), Hg(II), Cu(II). Оптимизированы условия синтеза, модифицированного ксерогеля, отличающегося равномерной структурой и высокой степенью удерживания реагента, твердофазный реагент можно использовать для определения суммарного содержания тяжелых металлов в водах. Установлено, что при иммобилизации металлокомплексов на пенополиуретане повышается их устойчивость по сравнению с водными растворами. Оценены метрологические характеристики определения изученных металлов методами спектроскопии диффузного отражения, цветометрии и визуальной колориметрии. Значительно различающиеся концентрационные диапазоны определения металлов с использованием твердо-фазного реагентаДФК-ППУ позволяют рекомендовать реагент для быстрой оценки содержания Cu(II) в питьевых водах, а также Hg(II) после концентрирования пробы [103].

Метрологические характеристики методики тест-определения Pb(II) оценены с помощью индикаторных полос РИБ-Металл-Тест с визуальным детектированием [104]. Область ненадежной реакции соответствует значениям от $1.5 \cdot 10^{-7}$ М до $4.2 \cdot 10^{-7}$ М; относительная ширина области ненадежной реакции составляет 1.8

у.е. Оптимальные условия для оценки содержания Pb(II) были подобраны по величине коэффициента диффузного отражения индикаторных полос РИБ-Металл-Тест. Показано, что в диапазоне значений pH от 3.8 до 8.0 кислотность среды не влияет на аналитический сигнал. Оптимальная длина волны 610 нм. Диапазон линейности зависимости R от $p\text{Pb(II)}$ составляет $5 \cdot 10^{-8}$ - $1 \cdot 10^{-3}$ М. Значения функции Кубелки-Мунка F линейно зависят от концентрации Pb(II) в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $4 \cdot 10^{-5}$ М. Установлено, что с увеличением концентрации Pb(II) сопровождающимся увеличением интенсивности окраски сорбента, наблюдается уменьшение светлоты Red и Green каналов. Зависимость светлоты канала (y) от концентрации свинца (x) описывается убывающей экспонентой. Оценены пределы обнаружения при использовании различных аналитических сигналов. Проверка правильности методики тест-определения показывает возможность экспрессной полуколичественной оценки содержания свинца в ряде объектов окружающей среды [104].

Для разработки высокочувствительных методик, сочетающих концентрирование и последующее определение аналита в твердой фазе, особый интерес представляет желатиновый отвержденный гель, нанесенный на прозрачную полимерную матрицу. Исследована реакция бромпирогаллолового красного с Pb(II) в среде отвержденного желатинового геля и разработана методика сорбционно-спектроскопического определения свинца на основе этой реакции. Оптимальное значение pH раствора 4.5, время контакта индикаторных пленок с раствором 60 минут. Исследовано мешающее влияние посторонних ионов на величину аналитического сигнала Pb(II). Зависимость оптической плотности пленок от концентрации Pb(II) имеет линейный характер в диапазоне от $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-4}$ М. Правильность методики определения свинца проверена на реальных объектах [105].

Среди прозрачных полимерных сорбентов, используемых для концентрирования и последующего определения аналита непосредственно в твердой фазе, особый интерес представляет желатиновый отвержденный гель, нанесенный на прозрачную полимерную матрицу. Для визуально-тестового определения Pb(II) предложено использовать коммерческую фотопленку с иммобилизованным бромпирогаллоловым красным. Найдены оптимальные условия иммобилизации реа-

гента и металлокомплекса в пленке. Установлен состав и оценена устойчивость продуктов индикаторной реакции в растворе и в гетерогенной системе вода/желатиновая пленка. На основе проведенных исследований разработана методика визуального тест-определения Pb(II), основанная на образовании комплексного соединения Pb(II) с бромпирогалловым красным в среде отвержденного желатинового геля. Оценены метрологические характеристики предложенной методики визуального тест-определения Pb(II) с использованием индикаторной пленки: интервал ненадежности обнаружения Pb(II) (1.9–3.7 мкМ), предел обнаружения (3.2 мкМ) и предел определения (3.9 мкМ) металла по цветовой шкале. Правильность определения в модельных растворах и реальных объектах доказана методом «введено-найдено» и независимым методом [106].

В работе [107] разработаны тестовые средства для определения Pb(II), используя реакцию окисления пирогаллол красного (ПГК) персульфатом аммония, катализируемой ионами свинца(II), а также реакции образования комплекса Pb(II) с ПГК. Аналитический сигнал линейно зависит от логарифма концентрации Pb(II) в диапазоне концентраций $1 \cdot 10^{-6}$ М – $1 \cdot 10^{-4}$ М. Предложены методики полуколичественного визуального и рефрактометрического тест-определения Pb(II) в диапазоне концентраций Pb(II) $1 \cdot 10^{-7}$ – $1 \cdot 10^{-3}$ М.

1.5 Заключение по обзору литературы

Из рассмотренных литературных источников можно заключить, что природные глинистые минералы и их модифицированные формы находят в основном широкое применение для очистки природных и сточных вод от тяжелых металлов. Хотя глинистые минералы широко используются для очистки вод от тяжелых металлов, некоторые из них не удовлетворяют всему комплексу требований, предъявляемых к сорбционным материалам, в связи, с чем поиск и разработка новых сорбентов путем модифицирования природных материалов ведется постоянно.

Сорбционная активность глин определяется, в первую очередь, наличием в их составе порообразующего минерала – монтмориллонита. В зависимости от

химического состава выделяют большое количество разновидностей монтмориллонита: Na-монтмориллонит, Ca-монтмориллонит, Mg-монтмориллонит и т.д. Большой ионообменной активностью по тяжелым металлам обладают глины, содержащие Na-монтмориллонит, недостатком этих глин является разбухаемость в водной среде. Глины на основе Ca-монтмориллонита также проявляют достаточно высокую сорбционную активность по тяжелым металлам, при этом особенностью их является слабое разбухание, что позволяет использовать эти глины в качестве фильтрующего материала при очистке вод от тяжелых металлов.

С использованием сорбционного концентрирования разработано значительное количество комбинированных и гибридных методик определения тяжелых металлов в водных объектах. В качестве твердой фазы в сорбционной спектроскопии используют разнообразные материалы: бумаги, пенополиуретаны, кремнеземы, целлюлозу, поливинилхлоридные и капроновые мембраны, ткани, ионообменные смолы. В литературе нами не выявлены работы, в которых в качестве матрицы для сорбционно-спектроскопического определения тяжелых металлов в водах используются активные, химически устойчивые, доступные и дешевые природные глинистые минералы или сорбенты на их основе.

В Республике Дагестан известно свыше 30 проявлений и месторождений бентонитовых глин, однако работ, посвященных изучению их физико-химических и сорбционных характеристик, в научной литературе практически отсутствуют.

В связи с этим целью диссертационной работы является оценка возможности применения природной Ca-монтмориллонитовой глины с Левашинского месторождения Республики Дагестан и ее модифицированных форм для разработки на их основе эффективных способов очистки вод, а также методик определения тяжелых металлов в водах.

2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1 Объекты исследования

Объектами исследований являлись: природная Са-монтмориллонитовая глина с Левашинского района Республики Дагестан и ее модифицированные образцы; модельные растворы ТМ, приготовленные растворением в дистиллированной воде соответствующих химически чистых реактивов; питьевая вода (г. Махачкала); сточная вода гальванического производства (ОАО «Завод «Дагдизель», г. Каспийск, Республика Дагестан).

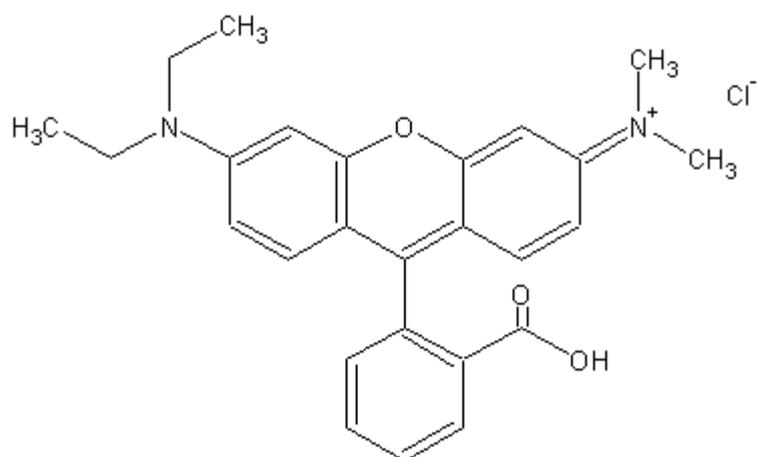
Растворы, содержащие Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} с концентрацией 1–10 г/дм³ готовили из их солей квалификации х.ч. по прописям [108]. Рабочие растворы готовили из исходных путем последовательного разбавления.

Для создания определённой среды в исследуемых системах применяли 0.1 М растворы HCl и NaOH.

Для кислотной обработки Са-монтмориллонитовой глины раствор 1М соляной кислотой готовили разбавлением концентрированной соляной кислоты квалификации х.ч. дистиллированной водой.

Для модифицирования Са-монтмориллонитовой глины использовали следующие аналитические реагенты: α -бензоиноксим, дитизон, дифенилкарбазид, катион ИРЕА, сульфарсазен, 8-тозиламинохинолин, родамин Б. Из опробованных нами аналитических реагентов для модифицирования исследуемой глины необратимо, прочно сорбировался только родамин Б, т.е. он не смывался растворами 1–2 М кислот и щелочей. Выбор родамина Б обусловлен также тем, что этот краситель образует со многими ТМ прочные окрашенные комплексы и хорошо сорбируется на бентонитовых глинах [109–112].

Водный раствор родамина Б - тетраэтилдиамино-о-карбоксихенилксантенил хлорида готовили растворением точной навески препарата квалификации х.ч. в дистиллированной воде.



Родамин Б ($C_{26}H_{27}ClN_2O_3$, молекулярная масса - 450.96, а.е.м.) представляет собой красно-фиолетовые кристаллы с температурой плавления 210 °С, температурой разложения 211 °С.

2.2 Подготовка Са-монтмориллонитовой глины к исследованию

Исходную Са-монтмориллонитовую глину размалывали, отсеивали мелкие и крупные частицы, оставляя фракции 0.1–0.16, 0.16–0.25 и 0.25–0.5 мм. Отобранные материалы промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Для обработки соляной кислотой, фракцию глины 0.25–0.5 мм заливали 1М раствором HCl и встряхивали на качающейся платформе в течение 1 часа при комнатной температуре, затем твердую фазу отфильтровали, промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы и pH 4–6 и высушивали до воздушно-сухого состояния.

Для модифицирования Са-монтмориллонитовой глины родамином Б, фракцию глины 0.1–0.16 мм промывали дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы, затем без сушки обрабатывали 0.04 М раствором родамин Б при температуре 293 ± 2 К и pH 1–2 в течение 60 мин. Полученный материал с иммобилизованным родамином Б (РБ-Г) отделяли от жидкой фазы фильтрованием, промывали дистиллированной водой и высушивали в течение 3 ч при температуре 373–378 К в сушильном шкафу.

2.3 Определение удельной поверхности и пористости Са-монтмориллонитовой глины

Измерение удельной поверхности образцов Са-монтмориллонитовых глин, удельного объема пор и распределения пор по размерам осуществляли с помощью прибора СОРБИ-MS (разработчик и производитель ЗАО «МЕТА» г. Новосибирск) путем сравнения объемов газа-адсорбата, сорбируемого исследуемым образцом и стандартным образцом материала с известной удельной поверхностью. Определение удельной поверхности проводили по 4-х точечному методу БЭТ, а также методом измерения полной изотермы адсорбции газа-адсорбата, применяя градуировку по заданному объему этого газа. В качестве газа-адсорбата использовали азот газообразный ГОСТ 9293-74 (особой чистоты, объемная доля не менее 99.999%). В качестве газа-носителя – газообразный гелий высокой чистоты по ТУ 0271 – 001 – 45905715 - 02 (марка 60, объемная доля не менее 99.9999 %).

Газ-адсорбат и газ-носитель поступают на входные штуцера прибора через полимерные трубки, присоединённые к соответствующим газовым баллонам.

Газовая смесь заданного состава готовится смешиванием потоков газа-носителя и газа-адсорбата; очищается от летучих примесей и паров воды в охлаждаемой жидким азотом ловушке; и поступает в адсорбер. Изменение и стабилизация расходов газа-носителя и газа-адсорбата обеспечивается регуляторами расхода газа РРГ-23.

Испытуемый образец загружали в ампулу, которая закрепляется в держателе ампулы и помещается в адсорбер. Адсорбер снабжен встроенным нагревателем с датчиком температуры. Его конструкция позволяет многократно в автоматическом режиме охлаждать ампулу с пробой образца до температуры жидкого азота, а затем нагревать до температуры десорбции. Конструкция основана на принципе сообщающихся сосудов. В режиме десорбции специальный клапан закрывает сообщение адсорбера с атмосферой, вследствие чего в адсорбере начинает увеличиваться давление паров азота (из-за испарения жидкого азота) и происходит выталкивание жидкого азота вне адсорбера, где давление продолжает оставаться атмосферным. В режиме адсорбции, клапан, наоборот, открывается, давление в адсор-

бере и вне его уравнивается и становится равным атмосферному, уровень азота повышается, ампула с исследуемым образцом погружается в жидкий азот.

Уровень жидкого азота в адсорбере контролируется датчиком уровня, а температура адсорбера - термопарой.

Состав газовой смеси, прошедшей через ампулу с пробой образца, регистрируется детектором, снабженным схемой управления и термостабилизации. В качестве детектора состава газовой смеси используется датчик по теплопроводности. Схема управления и термостабилизации обеспечивает постоянную температуру нити датчика и формирует сигнал пропорциональный концентрации газа-адсорбата в газовой смеси. После регистрации первой точки сорбционного равновесия проводится оценка величины поверхности по однотоочечной методике, по желанию оператора измерения могут быть продолжены до 4 адсорбционных точек и более точного измерения параметров изотермы адсорбции (a_m и C уравнения БЭТ), а соответственно и величин удельной поверхности.

Прибор СОРБИ автоматизирован, подключается к компьютеру и имеет специальное программное обеспечение, которое управляет работой прибора в автоматическом режиме, проводит обработку экспериментальных данных (расчет удельной поверхности методом БЭТ, оценку среднего размера частиц) и позволяет генерировать и выводить отчет с результатами проведенных измерений.

Для градуировки прибора использовался стандартный образец ГСО 7912 - 2001 с аттестованным значением удельной поверхности $76 \text{ м}^2/\text{г}$.

Снятие изотермы адсорбции азота в диапазоне относительных парциальных давлений $P/P_0 = 0.06 \div 0.20$ позволяет методом БЭТ рассчитать величину удельной поверхности $S_{\text{уд}}$ дисперсных и пористых систем. Используя динамический метод термодесорбции, можно получить полную изотерму адсорбции-десорбции газа-адсорбата в интервале $P/P_0 = 0.06 \div 0.99$, из которой рассчитывается суммарный объем пор и распределение пор по размерам.

2.4 Определение фазового состава Са-монтмориллонитовой глины

Фазовый состав образцов глин определяли методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Empyrean Series 2 фирмы Panalytical (Голландия).

Образец предварительно истирали в агатовой ступке до зернистости порядка нескольких мкм. После чего готовую пробу в виде порошка помещали в стандартную стеклянную кювету для дифрактометра диаметром ~ 15 мм и глубиной ~ 0.5 мм и запрессовывали. Кювету с подготовленным образцом помещали в дифрактометр и проводили съемку со следующими параметрами: $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.5406 \text{ \AA}$; $U = 40 \text{ кВ}$; $I = 30 \text{ мА}$. Щели: щель расходимости (divergence slit) = 1° ; щель рассеяния (scatter slit) = 1° ; приемная щель (receiving slit) = 0.15 мм. Использовали никелевый (Ni) фильтр на первичном пучке для отрезания $\text{CuK}\beta$ пика. Сканирование: непрерывное, 2θ ; диапазон $15 \div 80^\circ 2\theta$; шаг сканирования $0.02^\circ 2\theta$; скорость сканирования – 0.1 град/мин.

Предварительная обработка дифрактограмм производилась на программном обеспечении, поставляемом вместе с прибором. При помощи программы Basic Process, прилагаемого к дифрактометру, проводили обработку первоначальных дифрактограмм: сглаживание, вычитание фона, учет и вычитание вклада $\text{CuK}\alpha_2$, поиск пиков и учет систематической ошибки в положениях пиков.

Для дальнейшего поиска соответствующих фаз в образцах использовали программу Searchmatch из комплекта программ, которая проводила поиск по базе данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-4+ (Powder Diffraction File), включающей более 280 000 статей.

2.5 Термогравиметрическое исследование Са-монтмориллонитовой глины

Зависимость изменения массы от температурной обработки Са-монтмориллонитовой глины измеряли на приборе NETZSCH STA 409 PC.

Предварительно высушенные образцы истирали в фарфоровой ступке до однородного состояния. После чего готовая проба массой 20–50 мг в виде порошка помещали в платиновую кювету для анализатора STA 409 и подвергали темпе-

ратурной обработке от 30 до 1050 °С со скоростью 20 °С в минуту. Предварительно в области нахождения пробы создается вакуум и температурную обработку проводят в гелиевой среде для предотвращения окислительных процессов в анализируемой пробе. Сверхточные весы фиксируют изменение массы с повышением температуры (термогравиметрия ТГ). Так же прибор фиксирует выделение или поглощение энергии образцом (дифференциальная сканирующая калориметрия ДСК).

Предварительную обработку термогравитограмм проводили с использованием программного обеспечения, поставляемым вместе с анализатором NETZSCH STA 409 PC.

2.6 Исследование поверхности Са-монтмориллонитовой глины сканирующим электронным микроскопом LEO 1450

Исследования микроструктуры и химического состава поверхности Са-монтмориллонитовой глины проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO 1450 (Carl Zeiss, Германия), оснащенного энергодисперсионным рентгеновским микроанализатором с полупроводниковым Si – (Li) детектором EDXINCA Energy фирмы Oxford Instruments.

Для получения качественной информации о химическом составе образцы глин без дополнительной пробоподготовки закрепляли на столике микроскопа посредством проводящего углеродного скотча.

Анализ характеристического рентгеновского излучения, возникающего под действием электронной бомбардировки, дает количественную информацию об областях образца диаметром в несколько микрометров.

В основе количественного рентгеновского микроанализа лежит измерение интенсивности рентгеновского излучения, испускаемого анализируемым образцом, относительно интенсивности рентгеновского излучения эталона известного состава. В нашем случае в качестве эталона использовали чистый кобальт.

Для получения достаточного сигнала характеристического излучения и возможности проведения калибровки по кобальту использовали следующие режимы

работы электронного микроскопа: ускоряющее напряжение 20 кэВ, ток пучка до 300 мА, расположение столика с образцом под углом 90° относительно падающего электронного пучка. Для уменьшения эффекта возможной неомогенности образца спектры снимали с нескольких точек образца и при различных увеличениях электронного микроскопа.

2.7 Методика определения рН точки нулевого заряда Са-монтмориллонитовой глины методом массового титрования

Для определения точки нулевого заряда ($pH_{ТНЗ}$) поверхности использовали метод кислотно-основного титрования предложенный Шварцем с сотрудниками [113]. Этот метод с успехом используется для определения точки нулевого заряда амфотерных твердых тел.

Массовое титрование проводили следующим образом: три раствора 0.001 М HNO_3 , 0.001 М $NaOH$ и 0.1 М $NaNO_3$ со значениями рН 3.00; 10.70; 7.01 по 40 cm^3 помещали в колбы, куда вносили навески Са-монтмориллонитовой глины в количестве: 0.05; 0.1; 0.5; 1.0; 5.0; 10% от массы раствора. Измерение рН проводили через 24 часа. По результатам измерений строили зависимость рН от массы сорбента. Все три кривые для разных начальных значений рН должны приближаться к асимптотическому значению. В качестве точки нулевого заряда брали среднее из этих трех величин, ошибка составила ± 0.2 единицы рН [113].

2.8 Определение статической емкости Са-монтмориллонитовой глины

Для определения сорбционной емкости сорбента (CEC_{H^+} и CEC_{OH^-}) в бюкс вместимостью 35 cm^3 помещали навеску сорбента 0.10 г, добавляли туда же 20 cm^3 раствора HCl (0.1 моль/ dm^3) для определения CEC_{H^+} или $NaOH$ (0.1 моль/ dm^3) для определения CEC_{OH^-} и перемешивали смесь током азота. Для каждого сорбента готовили по три параллельные пробы. Затем бюксы закрывали крышками и помещали в эксикатор, заполненный азотом, очищенным от CO_2 , выдерживали пробы в течение суток. Затем отбирали 10 cm^3 маточного раствора над сорбентом и титровали раствором $NaOH$ (0.1 моль/ dm^3) для определения CEC_{H^+} или HCl (0.1

моль/дм³) для определения CEC_{OH^-} в присутствии нескольких капель смешанного индикатора (160 мг метилового красного и 80 мг метиленового синего, растворенные в 100 см³ 50%-ного этанола [114]).

Полную статическую емкость (CEC) в миллимолях на грамм (мг-экв/г) вычисляли по формуле [114]:

$$CEC = \frac{(V \cdot K_1 - K_2 \cdot V_1) \cdot 100}{m} \cdot C \quad (1)$$

где V - объем рабочего раствора, см³;

K - коэффициент, равный отношению объема рабочего раствора к объему раствора, взятому на титрование;

V_1 - объем раствора, израсходованный на титрование пробы после взаимодействия с ионитом, см³;

m - масса сорбента, г;

C - заданная концентрация рабочего раствора и раствора для титрования, моль/дм³;

K_1 и K_2 коэффициент поправки соответственно рабочего раствора и раствора, для титрования.

2.9 Определение сорбционной активности образцов глины

Опыты по сорбции ТМ из водных растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании. Для чего в коническую колбу вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата, выдерживали при перемешивании в течение заданного времени при определенных рН и температуре. Заданную температуру в интервале 288–313 К и перемешивание обеспечивали водяной баней Water bath Shaker type 357 (Польша). Ионное равновесие в исследуемых растворах и рН поддерживали 0.01 М раствором ацетата аммония. Необходимое значение рН задавали введением 0.1 М HCl или 0.1 М раствора NaOH. Контроль за рН раствора при сорбции осуществляли применением рН-метра серии "ЭКСПЕРТ-001. Степень сорбции (%), сорбционную емкость (а,

ммоль/г) оценивали по уменьшению содержания ТМ в объеме раствора до и после сорбции атомно-абсорбционной спектрометрией (ААС) на приборе марки contrAA 700 (analytikjena, Германия) с применением пламенного атомизатора и соответствующих ГСО.

2.10 Определение цветометрических характеристик окрашенных комплексов тяжелых металлов с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине

Окрашенные комплексы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, высушивали при комнатной температуре и переносили в кювету с $l = 1$ мм. Равномерное распределение твердофазных комплексов в кювете обеспечивалось дисперсностью частиц сорбента 0.1–0.16 мм. Измеряли коэффициент диффузного отражения (R) относительно MgO и определяли цветометрические характеристики - светлоту (L), насыщенность (S), разнооттеночность (E) окрашенных комплексов ТМ относительно модифицированного сорбента. Спектры диффузного отражения снимали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6. Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка ΔF рассчитывали по уравнению [115]: $\Delta F = (1-R)^2 / 2R$.

3 РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

3.1 Исследование текстуры, фазового и химического состава природной глины и сорбентов на ее основе

Физико-химические свойства сорбента в первую очередь определяются его текстурой и химией поверхности. Методом БЭТ определены удельная поверхность и пористость глинистого минерала (фракция диаметром 0.16–0.25 мм), промытого дистиллированной водой до отрицательной реакции на хлорид- и сульфат-ионы (при этом удалялись растворимые в дистиллированной воде примеси) и высушенного в течение 3 ч при температуре 373–378 К в сушильном шкафу. Из результатов представленных в табл. 1 следует, что образец природной глины, характеризуется относительно не большой по азоту удельной поверхностью и на его поверхности обнаружены только мезопоры.

Таблица 1 - Текстура глинистого материала с Левашинского района Республики Дагестан

$S, \text{ м}^2/\text{Г}$	$\Sigma V, \text{ см}^3/\text{Г}$	$V_{\text{ми}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ $R \leq 1,5 \text{ нм}$	$V_{\text{ме}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ $R 1,5-50 \text{ нм}$	$V_{\text{ма}}, \text{ см}^3/\text{Г}$ $R > 50 \text{ нм}$
16.9	0.044	-	0.044	-
23.3	0.061		0.061	-

Минералогический состав природного образца глины устанавливали методом рентгенофазового анализа. На дифрактограмме (рис. 1) обнаружены наборы линий, принадлежащие нескольким фазам. Поиск соответствия по базе данных заложенной в программное обеспечение дифрактометра позволил идентифицировать их как следующие фазы: Са-монтмориллонит, карбонат кальция и кварц.

Таблица 2 - Распределение пор образцов Са-монтмориллонитовой глины по размерам

R_i , нм	Глина, промытая водой		Глина, обработанная 1 М НСl	
	%	V , см ³ /г	%	V , см ³ /г
1.7	9.4	0.0041	24.9	0.0152
2.2	4.2	0.0019	6.5	0.0040
2.9	10.8	0.0047	13.2	0.0081
4.2	6.4	0.0028	18.9	0.0115
7.5	17.3	0.0076	14.5	0.0088
14.7	6.3	0.0028	-	-
25.7	30.4	0.0134	22.1	0.0135
39.8	15.2	0.0067	-	-
71.1	-	-		
141.6	-	-		

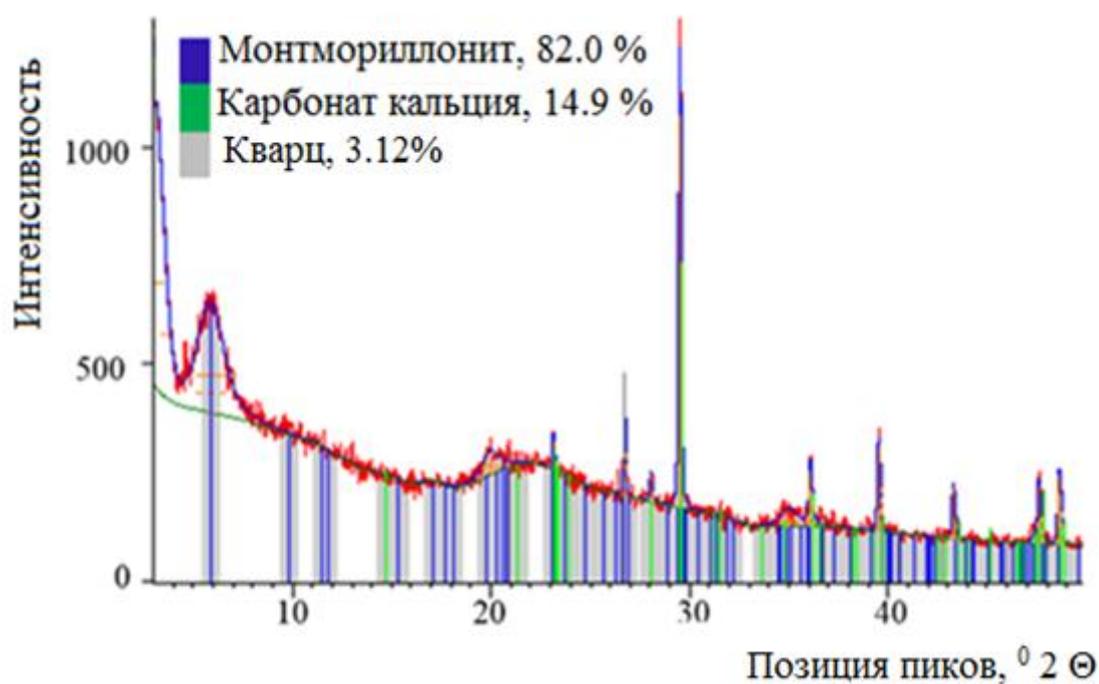


Рисунок 1 - Дифрактограмма образца глины промытой водой

Результаты элементного анализа (табл. 3) и термогравиметрии (рис. 2) подтвердили, что основными минералами, входящими в состав исследуемой глины являются: Са-монтмориллонит, кальцит и кварц.

Таблица 3 - Химический состав исходной глины, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	MgO	CaO	K ₂ O	Na ₂ O	п.п.п.	Σ
61,15	11,10	2,16	0,27	2,35	7,35	1,00	0,85	13,77	100

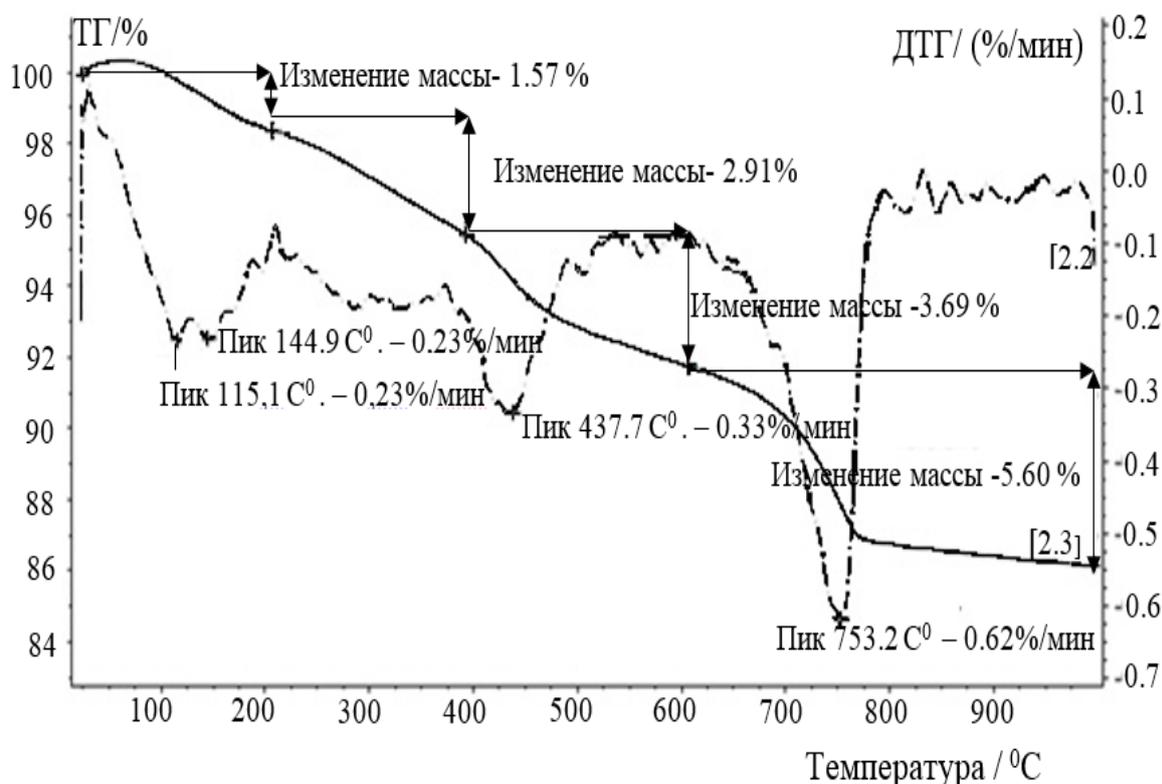


Рисунок 2 - Термогравитограмма образца глины промытой водой

Для повышения содержания Са-монтмориллонита, с которым в основном связана сорбционная активность глины, природный материал подвергли обработке раствором 1 М соляной кислоты при комнатной температуре в течение 60 минут. Такая «мягкая» обработка привела только к растворению фазы карбоната кальция; увеличению в глине содержания Са-монтмориллонита до 96.3% (рис. 3), увеличению удельной поверхности и пористости глинистого минерала примерно на 38% (табл. 1), а также смещению рН точки нулевого заряда поверхности природной глины с 9.13 до 5.38 для глины промытой 1М соляной кислотой.

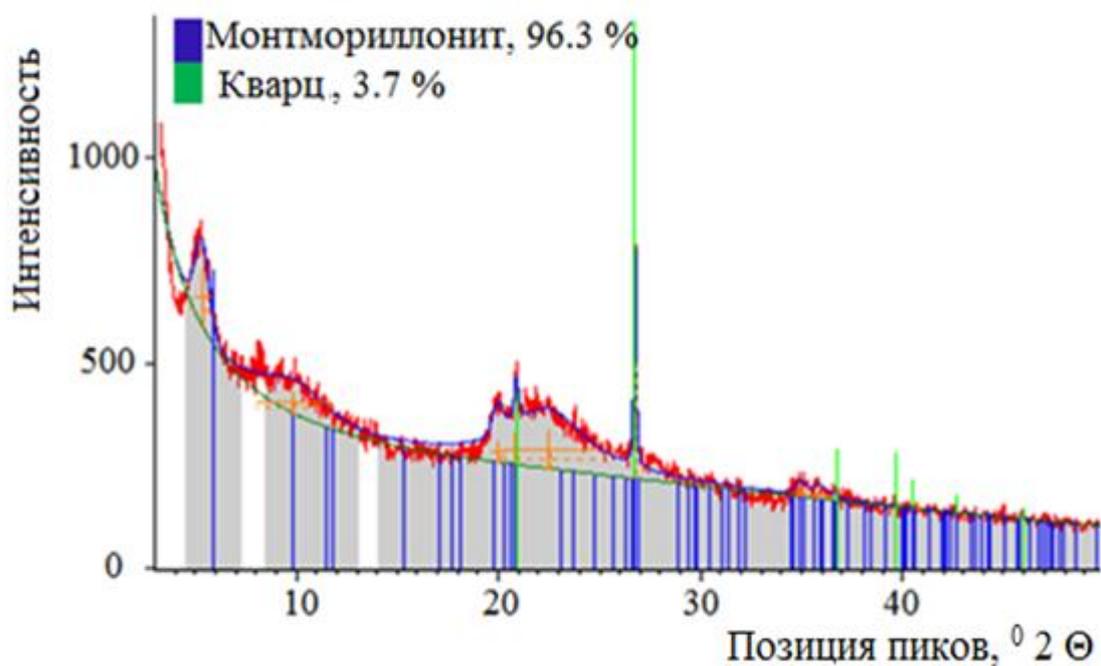


Рисунок 3 - Дифрактограмма образца глины промытой 1 М соляной кислотой

Значения точки нулевого заряда указывают на то, что при рН меньших, чем точка нулевого заряда, поверхность сорбента заряжена положительно и на ней имеет место адсорбция анионов, а при рН больших - поверхность заряжается отрицательно и на ней предпочтительнее адсорбируются катионы.

Учитывая, что Са-монтмориλλονитовая глина может активно сорбировать и катионы и анионы определили статистические емкости сорбентов по ионам H^+ и OH^- (табл. 3).

Таблица 3 - Значения статической емкости сорбентов H^+ и OH^- ионом

Образец	Глина промытая водой	Глина промытая 1 М соляной кислотой
CEC_{H^+} , ммоль/г	0.34	0.59
CEC_{OH^-} , ммоль/г	0.21	0.30

Обработка глины раствором 1М соляной кислоты привело к увеличению емкости сорбента по H^+ и OH^- в 1.7 и 1.5 раза соответственно.

3.2 Сорбция тяжелых металлов из водных растворов на Са-монтмориллонитовой глине

Сорбционную активность Са-монтмориллонитовой глины промытой водой относительно Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} изучали на модельных растворах в статическом режиме, которые готовили растворением соответствующих нитратов марки х.ч. в дистиллированной воде.

Изучение влияния рН на величину сорбции ТМ из водных растворов на Са-монтмориллонитовой глине (рис.4), показало, что оптимальной кислотностью среды для сорбции свинца является интервал рН 3.5–6.0; кадмия рН 5.0–8.0; цинка рН 5.0–8.0; меди рН 4–6. Для группового концентрирования исследуемых ТМ данным сорбентом можно рекомендовать интервал рН 5.5 ± 0.5 .

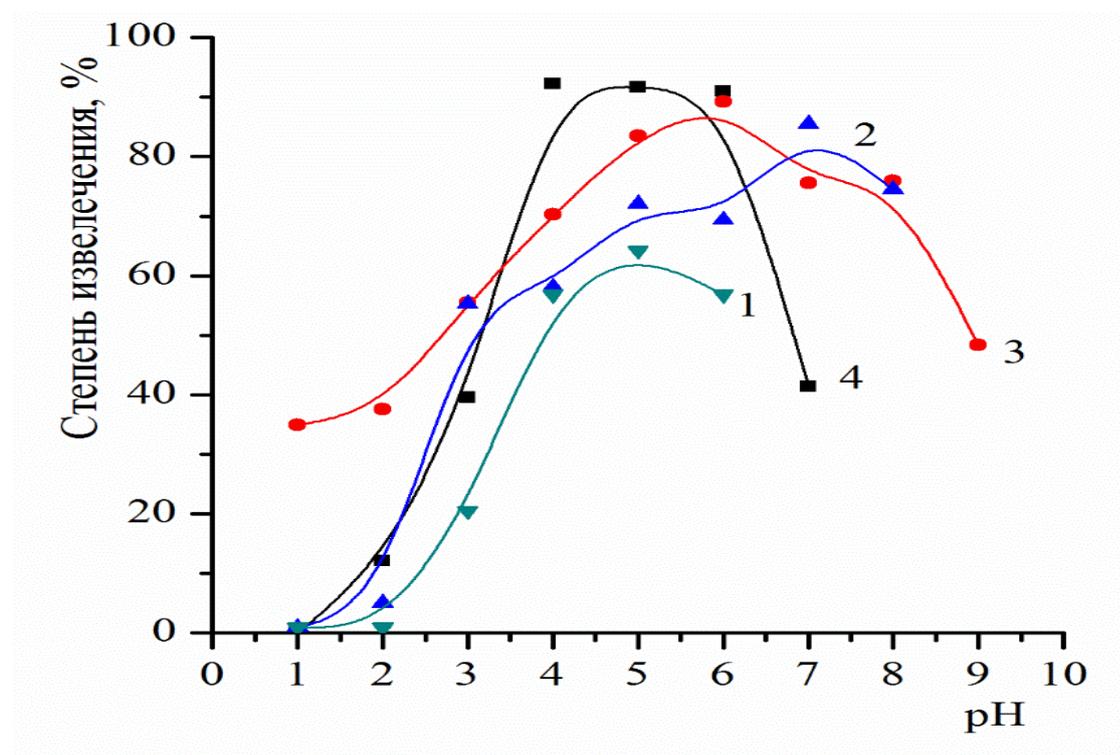


Рисунок 4 - Зависимость степени сорбции Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) на Са-монтмориллонитовой глине промытой водой от рН ($C_{\text{Cu}^{2+}}, \text{Zn}^{2+} = 10 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Cd}^{2+}}, \text{Pb}^{2+} = 2 \text{ мг/дм}^3$; $V = 250 \text{ см}^3$; $m = 0.1\text{г}$; $\tau = 30 \text{ мин}$; $t = 293 \pm 2 \text{ К}$)

Из зависимости степени сорбции меди, цинка, кадмия и свинца на Са-монтмориллонитовой глине промытой водой от времени (рис. 5) видно, что сорб-

ция в статических условиях с высокой скоростью протекает первые 5–10 минут и достигает максимальной величины по истечении 30 минут.

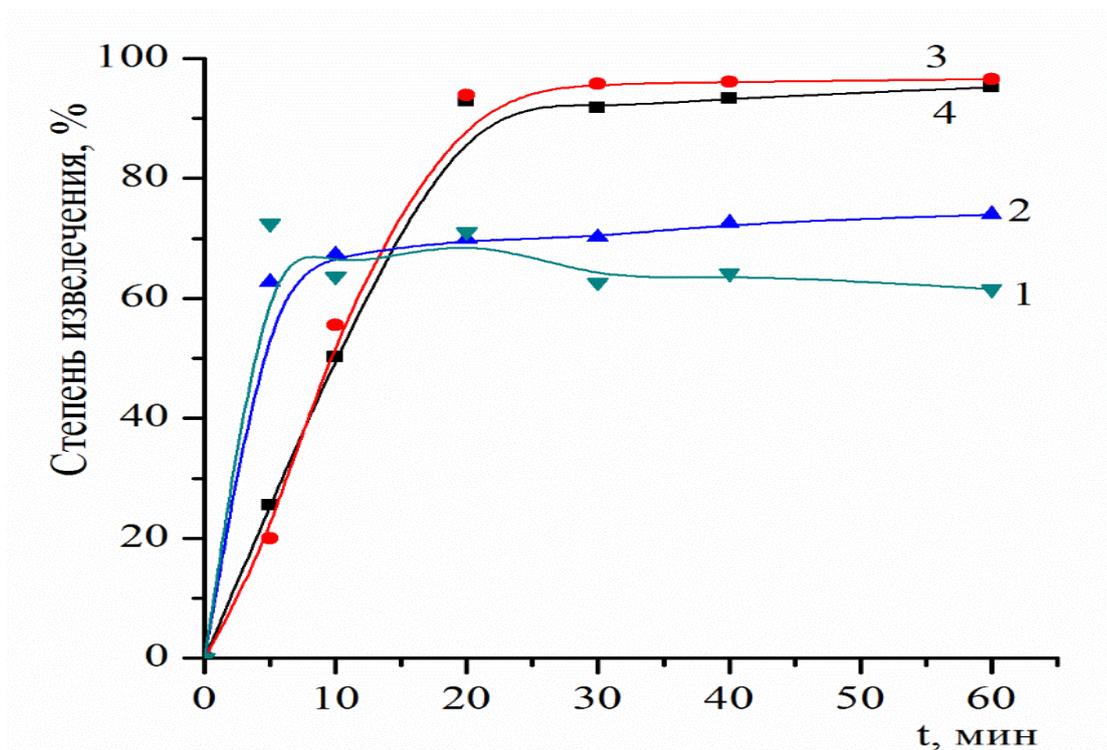


Рисунок 5 - Зависимость степени сорбции Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) на Са-монтмориллонитовой глине промытой водой от времени ($C_{\text{Cu}^{2+}, \text{Zn}^{2+}} = 10 \text{ мг/дм}^3$; $C_{\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}} = 2 \text{ мг/дм}^3$; $V = 250 \text{ см}^3$; $m = 0.1 \text{ г}$; $t = 293 \pm 2 \text{ К}$; $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$)

Сорбционную емкость Са-монтмориллонитовой глины по ТМ определяли по кривым насыщения (рис. 6). Установлено, что емкость Са-монтмориллонитовой глины промытой водой по меди составляет 0.28 ммоль/г, цинку 0.26 ммоль/г, кадмию 0.28 ммоль/г и свинцу 0.26 ммоль/г. Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой сорбционной способности исследуемой Са-монтмориллонитовой глины.

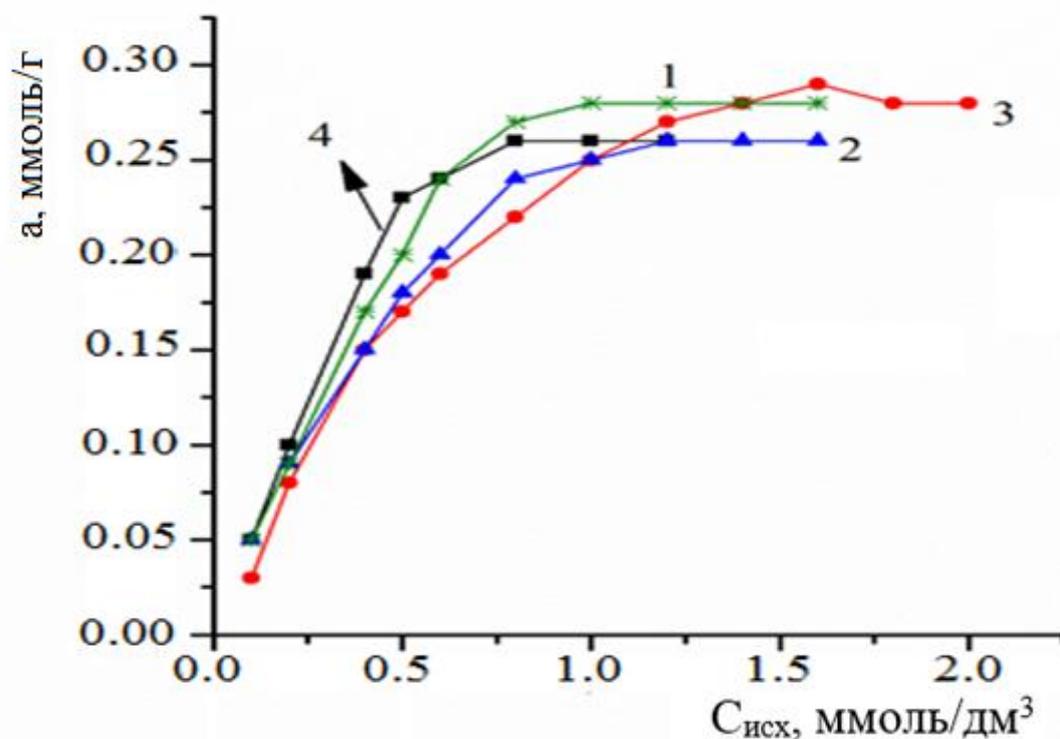


Рисунок 6 - Зависимость сорбционной емкости Ca-монтмориллонитовой глины промытой водой от концентрации Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) ($V = 50 \text{ см}^3$; $m = 0,1 \text{ г}$; $\tau = 60 \text{ мин}$; $t = 293 \pm 2 \text{ К}$; $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$)

Анализом растворов ТМ атомно-абсорбционным методом до и после обработки сорбентом установлено, что сорбция меди, цинка, кадмия и свинца на Ca-монтмориллонитовой глине протекает по ионообменному механизму замещением катионов кальция, натрия и магния на ионы ТМ.

Экспериментально установлено, что количественная десорбция ионов меди, цинка, кадмия и свинца с сорбента достигается обработкой растворами 1 молярных HNO_3 , HCl . При этом сорбционная способность регенерированного образца глины по ТМ и его текстура практически не меняется.

Результаты изучения влияния макрокомпонентов на полноту сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} Ca-монтмориллонитовой глиной приведены в табл. 5; из которой видно, что кратные $\cdot 10^4$ (Na^+ , K^+); $\cdot 10^3$ (Mg^{2+} , Ca^{2+}) не влияют на полноту сорбции, что свидетельствует о высокой избирательности сорбции суммы ионов изучаемых элементов выбранным сорбентом из воды.

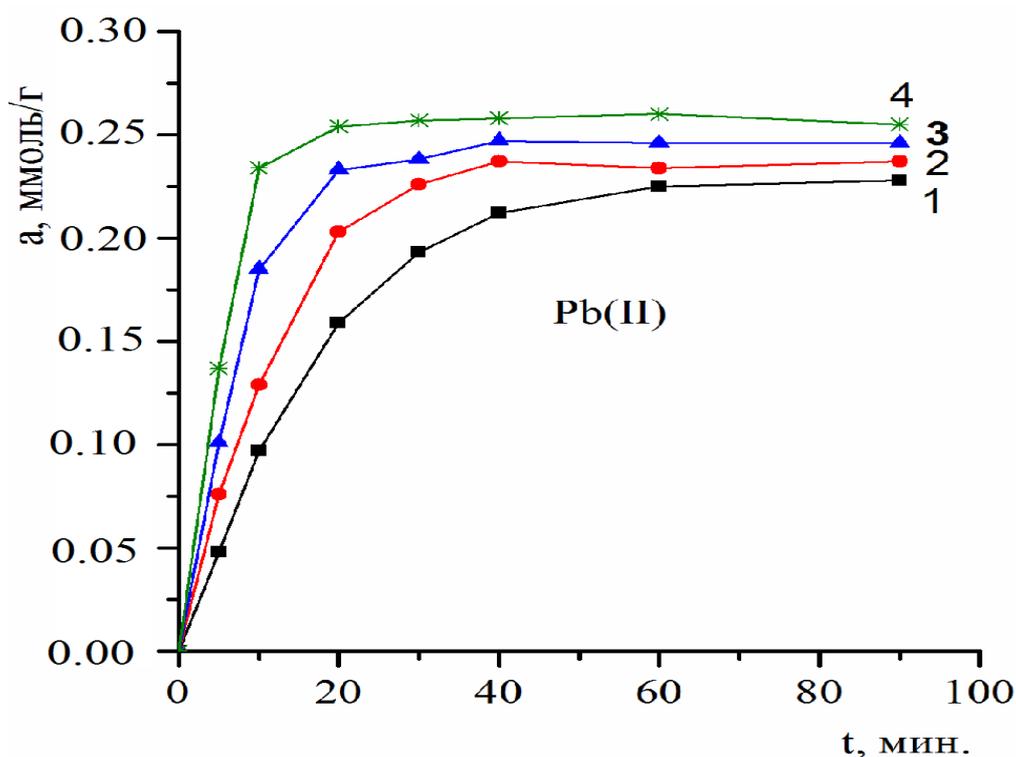
Таблица 5 - Избирательность процесса сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} природной Са-монтмориллонитовой глиной

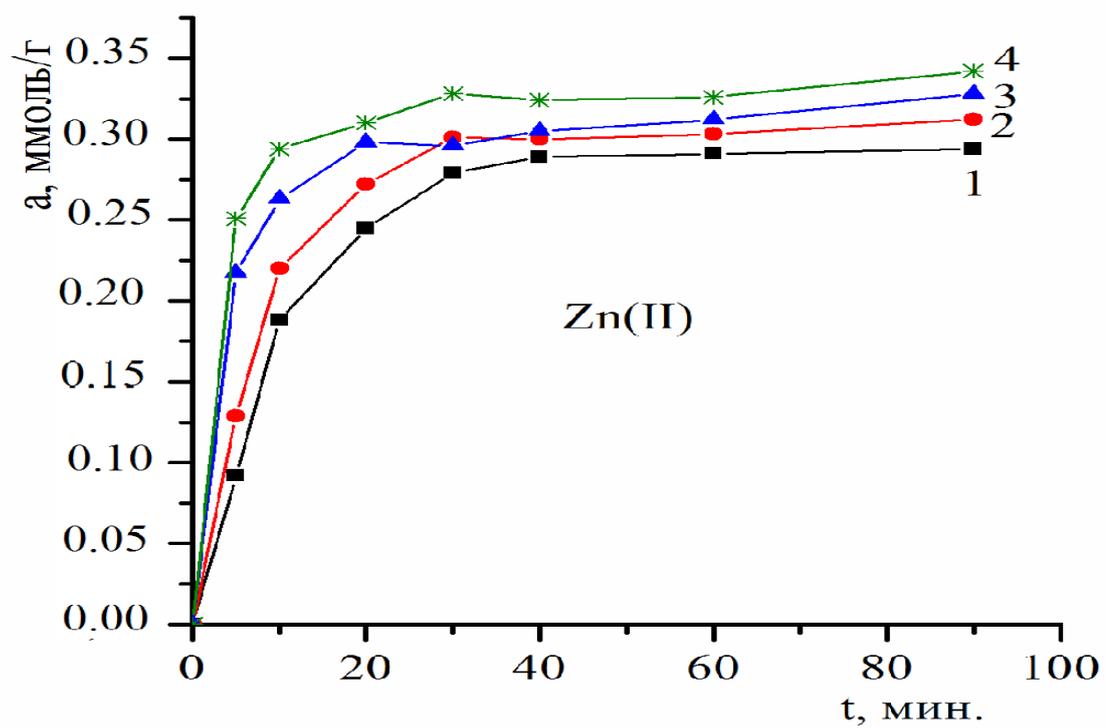
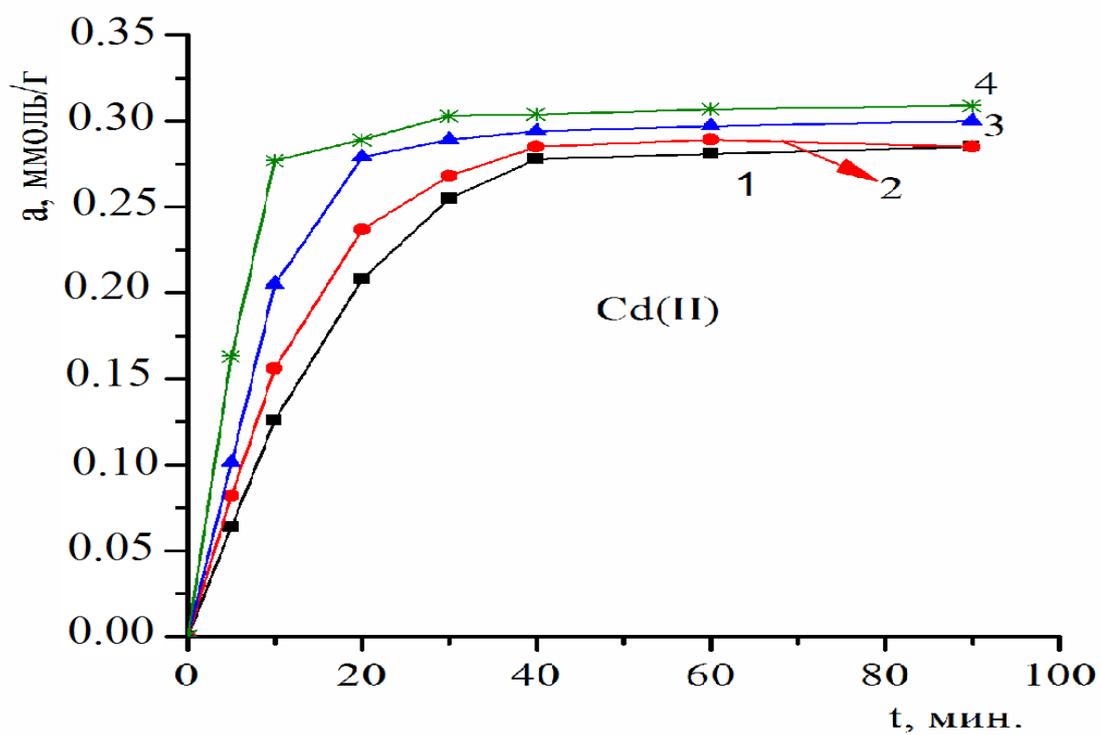
Мешающий ион (М)	М : Pb	М : Cd	М : Zn	М : Cu
$n \cdot 10^4 \text{Na}^+$	8 : 1	10 : 1	3 : 1	3 : 1
$n \cdot 10^4 \text{K}^+$	30 : 1	1 : 1	1 : 1	1 : 1
$n \cdot 10^3 \text{Mg}^{2+}$	40 : 1	20 : 1	6 : 1	6 : 1
$n \cdot 10^3 \text{Ca}^{2+}$	80 : 1	44 : 1	5 : 1	5 : 1

3.3 Кинетика и термодинамика сорбции тяжелых металлов на Са-монтмориллонитовой глине промытой водой

Исследование сорбции ТМ из водных растворов проводили в статическом режиме при постоянном встряхивании, для чего в коническую колбу вносили навеску сорбента, раствор с определенной концентрацией сорбата, выдерживали при $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$ в течение заданного времени и определенной температуре [3].

Из рис. 7, на котором представлены зависимости сорбции исследуемых ТМ от времени в интервале температур 288–293 К, видно, что для всех изученных систем величины сорбции достигают постоянных значений за 40–60 мин.





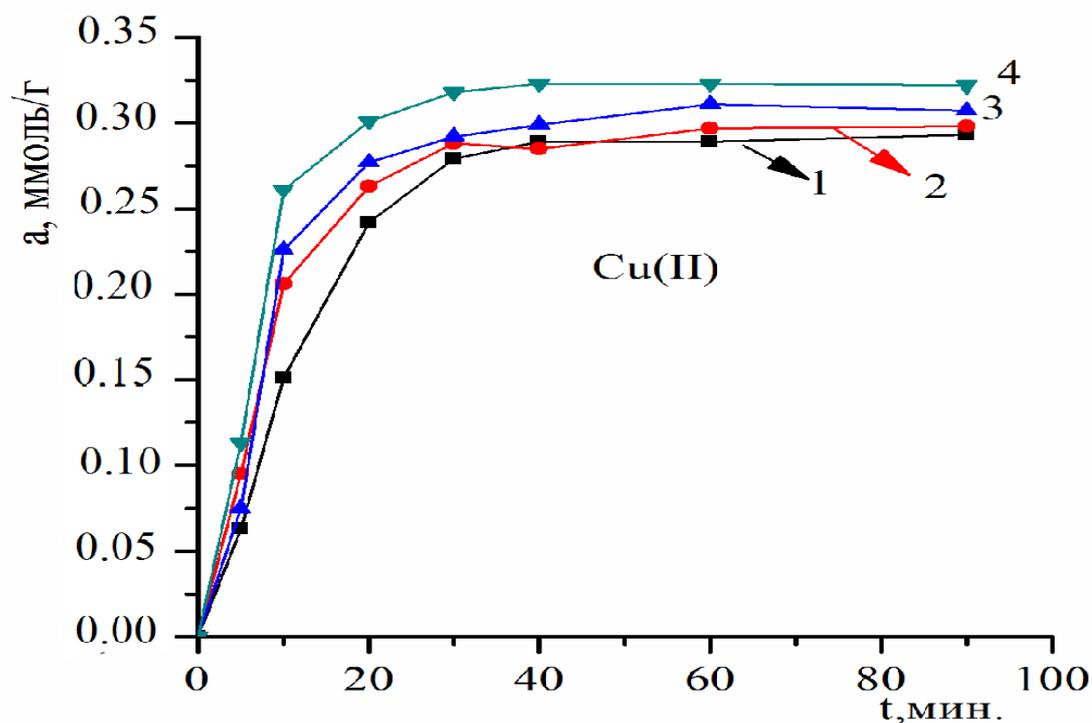


Рисунок 7 - Кинетические кривые сорбции ТМ ($C = 100 \text{ мг/дм}^3$) на Са-монтмориллонитовой глине при температурах: 288 К (1), 293 К (2), 303 К (3), 313 К (4)

Вклад внешней диффузии в процесс сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине может быть описан уравнением [116]:

$$\ln(1 - F) = -\gamma \cdot t \quad (2)$$

где F – степень достижения сорбционного равновесия, рассчитываемая по формуле

$F = a_t / a_\infty$ (a_t – величина сорбции (ммоль/г) во время t , a_∞ – величина сорбции в равновесном состоянии (ммоль/г)); γ – некоторая величина, постоянная для данных условий; t – время сорбции (сек). Принимая во внимание, что

$\gamma = \frac{3D_{\text{вн}}}{r_0 \delta K_p}$, где $D_{\text{вн}}$ – коэффициент внешней диффузии, r_0 – радиус частиц сорбента,

δ – толщина пленки раствора вокруг гранул сорбента, значение которой принималось равным $5 \cdot 10^{-3}$ см [117], K_p – коэффициент распределения, определяемый аналогично [118] по уравнению: $K_p = a/C_p$, где a – количество сорбированных ионов

(ммоль/г), а C_p – равновесная концентрация этих ионов в растворе (ммоль/см³), из тангенса угла наклона прямой $-\ln(1-F) - t$ можно вычислить $D_{вн}$.

Обработка кинетических кривых сорбции исследуемых ТМ, по уравнению (2) показала, что время, в течение которого имеет место прямолинейная зависимость функции $-\ln(1-F) = f(t)$, зависит, в первую очередь от температуры опыта. Так, если при температурах 288–293 К прямолинейная зависимость вышеуказанной функции наблюдается в первые 20–30 минут, то при температурах 303–313 К это время сокращается до 5–10 минут, что может быть обусловлено снижением с ростом температуры сопротивления внешней диффузии. По этой же причине с ростом температуры увеличивается и коэффициент внешней диффузии (табл. 5).

Для того чтобы оценить вклад внутренней диффузии в процесс сорбции используется эмпирическое уравнение [119]:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} \quad (3),$$

где a_t – величина сорбции (ммоль/г) во время t , k_d – константа скорости внутренней диффузии (ммоль·г⁻¹·сек^{-0,5}); t – время сорбции (сек).

В большинстве же случаев [116] зависимость $a_t - t^{1/2}$ является мультилинейной, которая характеризуется 2–3 участками, и описывается уравнением:

$$a_t = k_d \cdot t^{1/2} + A \quad (4),$$

где A – отрезок, отсекаемый на зависимости $a_t = f(t^{1/2})$, на оси ординат. Величина A в уравнении (4) характеризует толщину граничного слоя.

Начальный участок описывает диффузию сорбата через слой раствора к поверхности сорбента. Второй участок, из наклона которого определяется константа скорости внутренней диффузии, описывает собственно внутридиффузионный процесс [116].

Следует отметить, что во всех случаях процесс диффузии ТМ на Самонтмориллонитовой глине описывается уравнением (4), т.е. имеет место смешанная кинетика. Анализ экспериментальных данных показал, что с ростом тем-

пературы значения k_d увеличиваются (табл. 6). Аналогичная зависимость была установлена и в работе [14] при изучении сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине.

Таблица 6 - Диффузионные параметры сорбции ТМ на Са-МОНТМОРИЛЛОНИТОВОЙ глине

Ион	t, K	$D_{вн},$ см ² /сек	$k_d, \text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{сек}^{-0,5}$	$D_i, \text{см}^2/\text{сек}$	Bi
Pb ²⁺	288	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$4.60 \cdot 10^{-3}$	$1.70 \cdot 10^{-8}$	5.00
	293	$4.93 \cdot 10^{-5}$	$5.60 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$5.86 \cdot 10^{-5}$	$6.90 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	3.00
	313	$1.01 \cdot 10^{-4}$	$9.30 \cdot 10^{-3}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$	3.10
Cd ²⁺	288	$2.07 \cdot 10^{-5}$	$6.10 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.13
	293	$2.80 \cdot 10^{-5}$	$6.70 \cdot 10^{-3}$	$7.24 \cdot 10^{-8}$	3.37
	303	$3.20 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$8.94 \cdot 10^{-8}$	3.21
	313	$5.85 \cdot 10^{-5}$	$8.20 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$	2.35
Zn ²⁺	288	$1.14 \cdot 10^{-5}$	$6.30 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	3.37
	293	$1.46 \cdot 10^{-5}$	$7.40 \cdot 10^{-3}$	$7.66 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.53 \cdot 10^{-5}$	$8.90 \cdot 10^{-3}$	$5.96 \cdot 10^{-8}$	4.35
	313	$2.58 \cdot 10^{-5}$	$1.25 \cdot 10^{-2}$	$9.37 \cdot 10^{-8}$	4.74
Cu ²⁺	288	$1.18 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$6.39 \cdot 10^{-8}$	3.36
	293	$1.41 \cdot 10^{-5}$	$6.60 \cdot 10^{-3}$	$8.09 \cdot 10^{-8}$	3.19
	303	$1.68 \cdot 10^{-5}$	$8.40 \cdot 10^{-3}$	$6.81 \cdot 10^{-8}$	6.02
	313	$1.81 \cdot 10^{-5}$	$9.20 \cdot 10^{-3}$	$8.52 \cdot 10^{-8}$	4.38

Для расчета коэффициентов внутренней диффузии (D_i) было использовано классическое уравнение внутренней диффузии из ограниченного объема в тело, имеющее форму шара, предложенное в работе Бойда и Адамсона [120]:

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \exp\left(-\frac{D_i \pi^2 t}{r^2}\right) \quad (5),$$

где D_i – коэффициент внутренней диффузии, см²/с; r – радиус зерна сорбента, см; t – время, с. $\frac{D_i \pi^2 t}{r^2} = B_t$ – критерий гомохромности Фурье. По определенным B_t строят зависимость $B_t - t$, по тангенсу наклона которой определяют D_i .

Температурная зависимость коэффициента внутренней диффузии выражается уравнением [121]:

$$D_i = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_a}{RT}\right) \quad (6),$$

где ΔE_a – энергия активации суммарного диффузионного процесса, D_0 – предэкспоненциальный множитель.

Для оценки долей внешней и внутренней диффузии в общем процессе вычисляется так называемый коэффициент Био [122]:

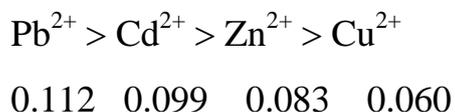
$$Bi = \frac{D_{вн} r}{D_i \delta K_p} \quad (7)$$

Как отмечается в [122], при $Bi \geq 20$ процесс сорбции лимитируется внутренней диффузией, при $Bi \leq 1$ – внешней диффузией, промежуточные значения свидетельствуют о смешанной диффузионной кинетике.

Из табл. 5, видно, что коэффициенты внешней диффузии, являясь по существу величинами одного порядка, зависят от типа иона, и в области температур 293–313 К меняются в ряду: $D_{внPb}^{2+} > D_{внCd}^{2+} > D_{внZn}^{2+} > D_{внCu}^{2+}$.

Коэффициенты внутренней диффузии Pb^{2+} и Cd^{2+} увеличиваются с ростом температуры, в то время, как для Zn^{2+} и Cu^{2+} явной зависимости D_i от температуры не наблюдается. Исследования показали, что значения D_i (а,

следовательно, и скорость внутренней диффузии) исследуемых ионов зависят от их кристаллографических радиусов, уменьшаясь, с увеличением последних, аналогичная зависимость была отмечена и в работе [123]. Исследуемые ионы по кристаллографическим радиусам могут быть расположены в ряд:



Полученные нами результаты указывают на смешанный диффузионный механизм процесса сорбции ТМ на исследуемой глине с некоторым преобладанием внешнедиффузионного, об этом же свидетельствуют и значения критерия Bi от 3.0 до 6.02 (табл. 6).

Предполагается, что существенный вклад в кинетику всего процесса может вносить стадия собственно сорбции. Поэтому для описания закономерности этой кинетической стадии использовали модели псевдо-первого и псевдо-второго порядков реакции, которые в линейной форме выражены уравнениями (8) и (9) [116]:

$$\ln(a_{\infty} - a_t) = \ln a_{\infty} - k_1 t \quad (8)$$

$$\frac{t}{a_t} = \frac{1}{k_2 a_{\infty}^2} + \frac{1}{a_{\infty}} t \quad (9),$$

где a_{∞} и a_t – величина равновесной сорбции и величина сорбции в момент времени t , соответственно (ммоль/г), k_1 , k_2 – константы скорости сорбции реакции псевдо-первого и псевдо-второго порядков, соответственно.

Из уравнения (8) следует, что зависимость $\ln(a_{\infty} - a_t) - t$ должна представлять прямую линию, из которой могут быть определены величины k_1 и a_{∞} . Вычисленные из этих зависимостей значения k_1 и a_{∞} приведены в табл. 7. Следует отметить, что, несмотря на достаточно высокие коэффициенты корреляции (R^2), значения a_{∞} , полученные из прямой $\ln(a_{\infty} - a_t) - t$, в большинстве случаев не совпадают с экспериментальными значениями a_{∞} .

Из зависимостей $t/a_t - t$ по уравнению (9) были рассчитаны k_2 и a_∞ . Сравнение результатов использования моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков (табл. 7) для описания кинетики сорбции исследуемых ионов показывает, что в большинстве случаев уравнение псевдо-второго порядка позволяет описать экспериментальные данные с более высокими коэффициентами корреляции R^2 . Кроме того, рассчитанные по уравнению (9) значения a_∞ дают лучшее совпадение с экспериментальными a_∞ .

Таблица 7 - Кинетические параметры процесса сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине

Ион	t, K	a_∞ эксп.	Псевдо-первый порядок			Псевдо-второй порядок		
			k_1	a_∞	R^2	k_2	a_∞	R^2
Pb ²⁺	288	0.228	0.0721	0.27	0.994	0.001	0.28	0.991
	293	0.237	0.1040	0.27	0.994	0.003	0.26	0.994
	303	0.247	0.1214	0.23	0.964	0.005	0.26	0.998
	313	0.258	0.2861	0.35	0.987	0.016	0.26	0.999
Cd ²⁺	288	0.285	0.0780	0.31	0.965	0.003	0.34	0.988
	293	0.289	0.1039	0.35	0.980	0.004	0.32	0.993
	303	0.300	0.1029	0.27	0.969	0.007	0.32	0.998
	313	0.309	0.1032	0.19	0.909	0.017	0.32	0.999
Zn ²⁺	288	0.294	0.0826	0.25	0.957	0.005	0.32	0.997
	293	0.312	0.0623	0.18	0.846	0.008	0.33	0.999
	303	0.328	0.0431	0.14	0.771	0.014	0.33	0.999
	313	0.332	0.0623	0.10	0.712	0.024	0.34	0.999
Cu ²⁺	288	0.293	0.0826	0.26	0.916	0.004	0.34	0.984

293	0.298	0.0914	0.26	0.966	0.006	0.32	0.997
303	0.311	0.0847	0.27	0.952	0.006	0.34	0.989
313	0.323	0.1401	0.33	0.988	0.011	0.34	0.996

Из табл. 7 видно также, что значения констант скорости k_2 для всех исследуемых ионов увеличиваются с ростом температуры. Из зависимостей $\ln k_2 - 1/T$ по уравнению Аррениуса [121]:

$$\ln k_2 = -\frac{E_a}{RT} + const \quad (10)$$

определены энергии активации (E_a) процесса сорбции ТМ Са-монтмориллонитовой глиной, кДж/моль: Pb^{2+} 75.5; Cd^{2+} 51.1; Zn^{2+} 45.6; Cu^{2+} 26.1.

Достаточно высокие значения энергии активации могут свидетельствовать об активированной сорбции исследуемых ионов на Са-монтмориллонитовой глине.

Таким образом, в случае сорбции Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} на Са-монтмориллонитовой глине сорбционная кинетика представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики (с некоторым преобладанием внешнедиффузионной) и описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

Из рис. 8, на котором приведены изотермы сорбции Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} и Cu^{2+} при 293 К видно, что при сорбции исследуемых ионов в области концентраций 0.8–1.2 ммоль/дм³ наблюдается тенденция к насыщению сорбента.

Для объяснения экспериментальных данных применены уравнения изотерм Ленгмюра (11), Фрейндлиха (12) и Темкина (13), которые в линейной форме могут быть представлены следующим образом [124]:

$$C_p/a = 1/a_\infty b + C_p/a_\infty \quad (11)$$

$$\lg a = \lg K + \frac{1}{n} \lg C_p \quad (12),$$

$$a = A + \frac{2.303}{f} \lg C \quad (13)$$

где a_∞ - максимальная сорбционная емкость (ммоль/г), C_p равновесная концентрация исследуемых ионов в растворе (моль/дм³), b - константа уравнения Ленгмюра, A и f - константы уравнения Темкина, n , K - константы уравнения Фрейндлиха.

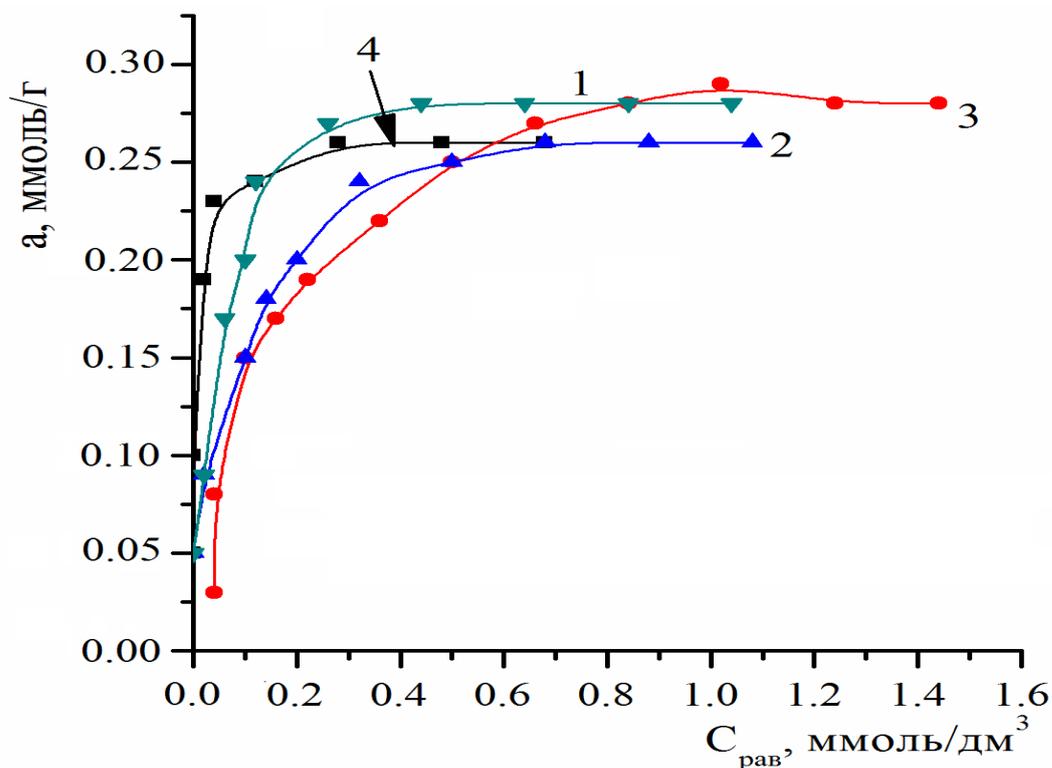


Рисунок 8 - Изотермы сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине: Pb²⁺ (1), Cd²⁺ (2), Zn²⁺ (3) и Cu²⁺ (4) ($V = 50$ см³; $m = 0.1$ г; $pH = 5.5 \pm 0.5$; $\tau = 60$ мин; $t = 293$ К)

Константы уравнений (11) – (13) и коэффициенты корреляции суммированы в табл. 8, из которой видно, что для описания сорбции исследуемых ионов на Са-монтмориллонитовой глине наиболее предпочтительна изотерма Ленгмюра (см. корреляции R^2 и удовлетворительное совпадение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (12) значений a_∞), что свидетельствует о монослойном покрытии поверхности сорбента ТМ. В работах [14, 18, 125–127] также отмечается, что сорбция ТМ на бентонитовых глинах лучше описывается уравнением Ленгмюра и моделью реакции псевдо-второго порядка.

Таблица - 8 Константы уравнений изотерм сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине

Ион	Уравнение Фрейндлиха			Уравнение Ленгмюра			Уравнение Темкина		$a_{\infty \text{эксп}}$, ммоль/ г
	n	$\lg K$	R^2	a_{∞} ммоль/ г	b , дм ³ / ммоль	R^2	f	R^2	
Pb ²⁺	9.880	-3.223	0.858	0.26	135.795	0.999	9.22	0.984	0.26
Cd ²⁺	2.677	-2.381	0.950	0.31	8.405	0.997	10.21	0.995	0.28
Zn ²⁺	3.185	-2.556	0.976	0.28	15.489	0.998	11.06	0.984	0.26
Cu ²⁺	2.667	-2.223	0.909	0.29	28.851	0.999	9.26	0.976	0.28

Из зависимости $\ln K_p$ от величины обратной температуры ($1/T$) для исходной концентрации ТМ 100 мг/дм³ (рис. 9), где K_p - коэффициент распределения, используя уравнение Вант-Гоффа [128]:

$$\ln K_p = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (14),$$

рассчитаны значения ΔS и ΔH , которые приведены в табл. 9. Там же даются значения свободной энергии адсорбции ΔG , рассчитанные по уравнению [128]:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (15)$$

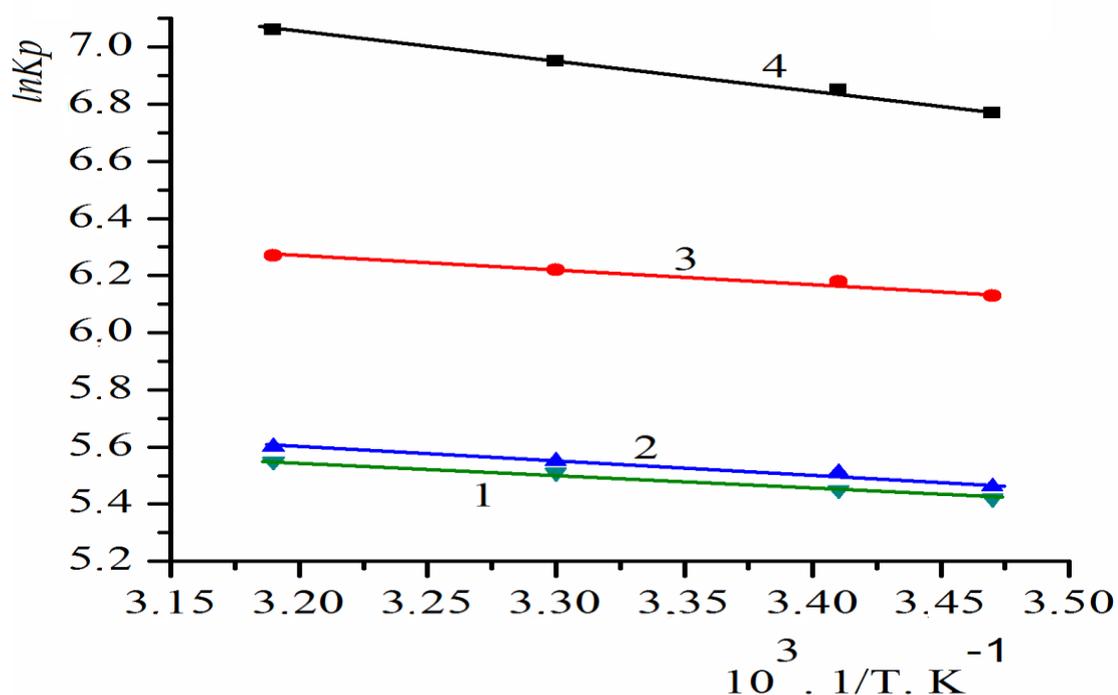


Рисунок 9 - Зависимость $\ln K_p$ от температуры при сорбции ТМ ($C = 100$ мг/дм³) на Са-монтмориллонитовой глине: Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4)

Таблица 9 - Термодинамические параметры сорбции ТМ ($C = 100$ мг/дм³) на Са-монтмориллонитовой глине в интервале температур 288–313 К

Ион	ΔH , кДж·моль ⁻¹	ΔS , кДж·К ⁻¹ ·моль ⁻¹	ΔG , кДж·моль ⁻¹			
			288 К	293 К	303 К	313 К
Pb^{2+}	8.436	0.086	-16.2	-16.6	-17.5	-18.4
Cd^{2+}	3.816	0.064	-14.7	-15.0	-15.7	-16.3
Zn^{2+}	4.010	0.059	-13.1	-13.4	-14.0	-14.6
Cu^{2+}	4.150	0.059	-13.0	-13.3	-13.8	-14.4

Положительные значения ΔH и отрицательные ΔG , уменьшающиеся с ростом температуры в интервале 288–313 К, свидетельствуют о том, что процесс

сорбции ионов тяжелых металлов на исследуемой глине носит эндотермический характер и более предпочтителен при повышенных температурах.

Известно [3, 12], что сорбция ТМ на монтмориллонитах может протекать по нескольким механизмам: 1) ионный обмен; 2) образование хелатных комплексов с поверхностными гидроксильными группами минерала; 3) с помощью валентных «оборванных» связей на краях и углах, на сдвиговых ступенях роста кристаллов монтмориллонита. В случае исследуемой природной Са-монтмориллонитовой глины процесс сорбции протекал по ионообменному механизму с замещением в основном катионов кальция, натрия и магния на ионы ТМ. Из приведенных в табл. 10 данных видно, что при сорбции ионов ТМ на глине замещается эквивалентное количество Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} и K^+ .

Таблица 10 - Содержание обменных катионов* в растворе до и после сорбции тяжелого металла на Са-монтмориллонитовой глине ($V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.4 \text{ г}$, $\tau = 30 \text{ мин.}$, $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$, $t = 293 \text{ К}$, фон 0.01 М раствор $\text{CH}_3\text{COONH}_4$)

Ион	$C_{\text{исх}}$, мг/дм ³	$C_{\text{кон}}$, мг/дм ³	ΔC , мг/дм ³	ΔC , ммоль-экв./дм ³
Pb^{2+}	41.44	0.43	41.01	0.40
Na^+	0.00	3.78	3.78	0.16
K^+	0.00	0.40	0.40	0.01
Mg^{2+}	0.00	0.63	0.63	0.05
Ca^{2+}	0.00	3.84	3.84	0.19
* $\sum \Delta C (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+) = 0.42 \text{ ммоль-экв./дм}^3$				
Cd^{2+}	22.49	1.679	20.81	0.37
Na^+	0.00	2.44	2.44	0.11
K^+	0.00	0.66	0.66	0.02
Mg^{2+}	0.00	1.26	1.26	0.10
Ca^{2+}	0.00	3.0	3.0	0.15
* $\sum \Delta C (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+) = 0.38 \text{ ммоль-экв./дм}^3$				

Zn ²⁺	13.08	1.40	11.68	0.36
Na ⁺	0.00	2.50	2.50	0.11
K ⁺	0.00	0.46	0.46	0.01
Mg ²⁺	0.00	0.77	0.77	0.06
Ca ²⁺	0.00	3.72	3.72	0.19
* $\sum \Delta C (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+) = 0.37$ ммоль-экв./дм ³				
Cu ²⁺	12.71	0.758	11.95	0.38
Na ⁺	0.00	2.47	2.47	0.11
K ⁺	0.00	0.50	0.50	0.01
Mg ²⁺	0.00	1.08	1.08	0.09
Ca ²⁺	0.00	3.52	3.52	0.18
* $\sum \Delta C (\text{Ca}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+) = 0.39$ ммоль-экв./дм ³				

Результаты исследований показали, что сорбция Pb²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺ и Cu²⁺ на Са-монтмориллонитовой глине протекает в основном по ионообменному механизму, имеет эндотермический характер и хорошо описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка.

Полученные результаты могут быть полезны при разработке сорбционной технологии очистки природных и сточных вод от ТМ с использованием Са-монтмориллонитовой глины.

3.4 Очистка сточной воды гальванического производства от тяжелых металлов с использованием Са-монтмориллонитовой глины обработанной соляной кислотой

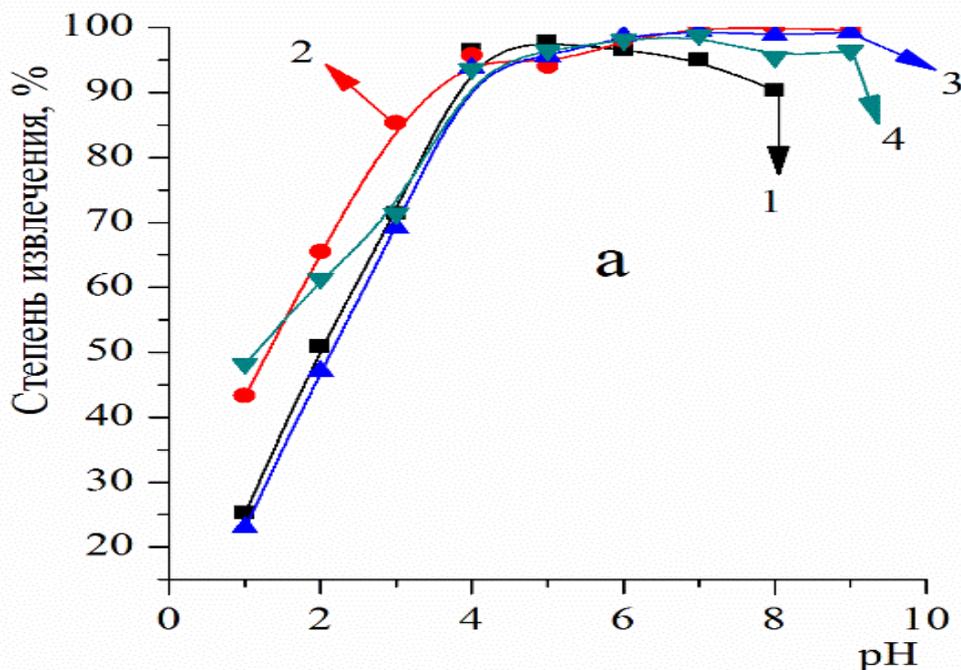
Для очистки СВ гальванического производства от ТМ применяют самые разнообразные методы от химической очистки до ионообменных методов. Однако существующие технологии очистки СВ от ТМ, в частности реагентный метод, не

обеспечивают нормативное качество воды для сброса не только в водоемы, но и в канализационную сеть.

Наиболее перспективным и эффективным методом очистки СВ от ТМ является сорбционный. Преимущества этого метода – хорошая управляемость процессом, относительная простота конструкции установки, высокая надежность и высокая степень очистки.

Сорбционную активность Са-монтмориллонитовой глины обработанной 1 М раствором HCl относительно Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , изучали на водных растворах моделирующих СВ гальванического производства, которые готовили растворением соответствующих нитратов квалификации х.ч. в дистиллированной воде.

Изучение влияния pH на степень сорбции ТМ из водных растворов на Са-монтмориллонитовой глине обработанной 1М раствором HCl (рис. 10), показало, что для группового концентрирования исследуемых ионов данным сорбентом можно рекомендовать интервал pH от 4 до 8.5.



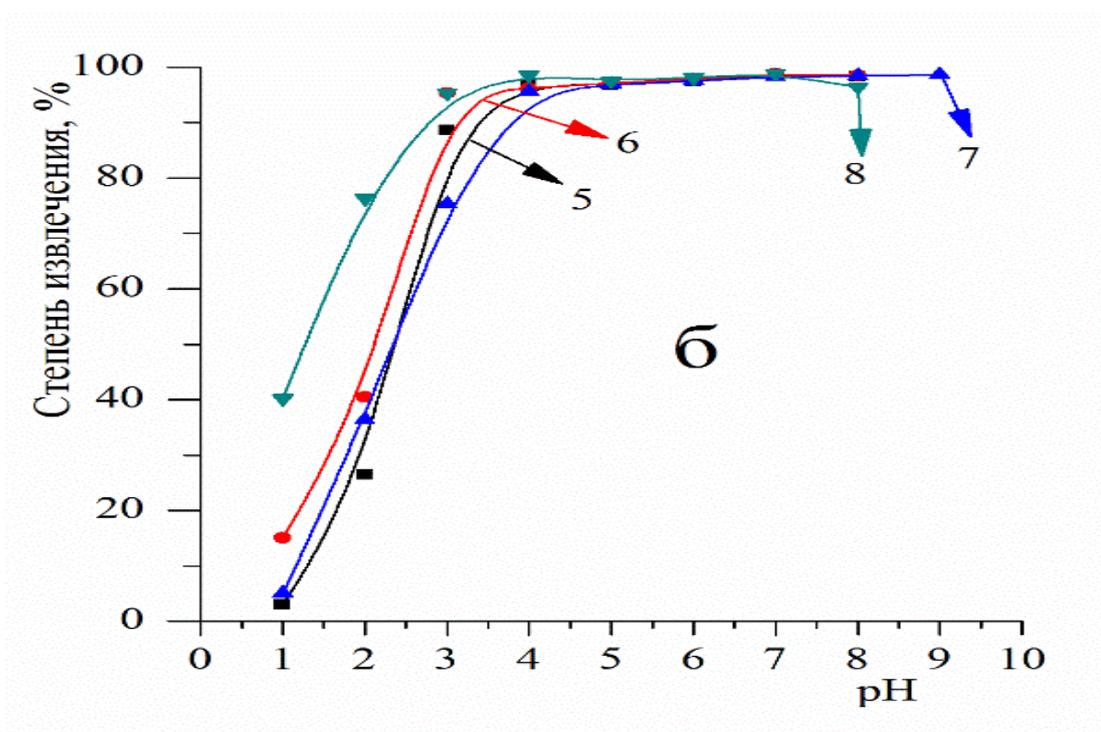


Рисунок 10 - Зависимость сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине обработанной 1М раствором HCl от pH: а) Fe^{3+} (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3), Cr^{3+} (4); б) Cu^{2+} (5), Zn^{2+} (6), Cd^{2+} (7), Pb^{2+} (8) ($V = 500 \text{ см}^3$; $C_{\text{исх.}} = 2 \text{ мг/дм}^3$; $m = 0.5 \text{ г}$; $\tau = 30 \text{ мин.}$; $t = 293 \text{ К}$)

Из зависимости степени сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине обработанной 1М раствором HCl от времени (рис. 11) видно, что сорбция в статических условиях с высокой скоростью протекает в течение первых 5–10 минут и величина сорбции максимальных значений достигает после 30 минут.

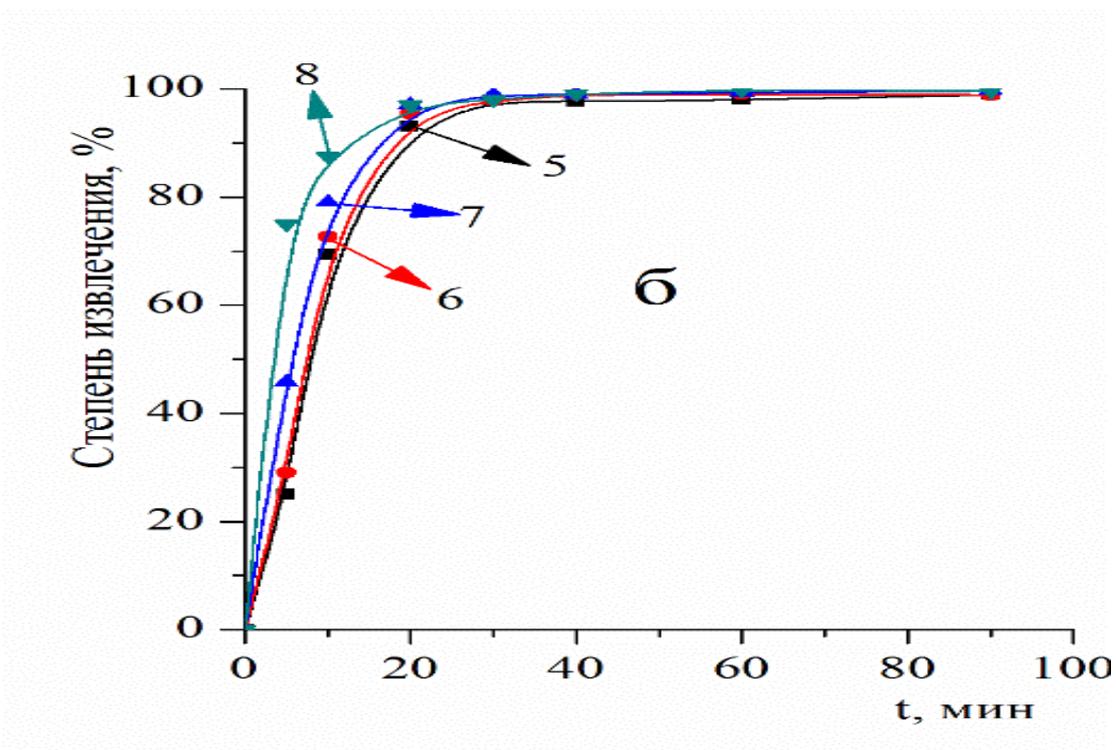
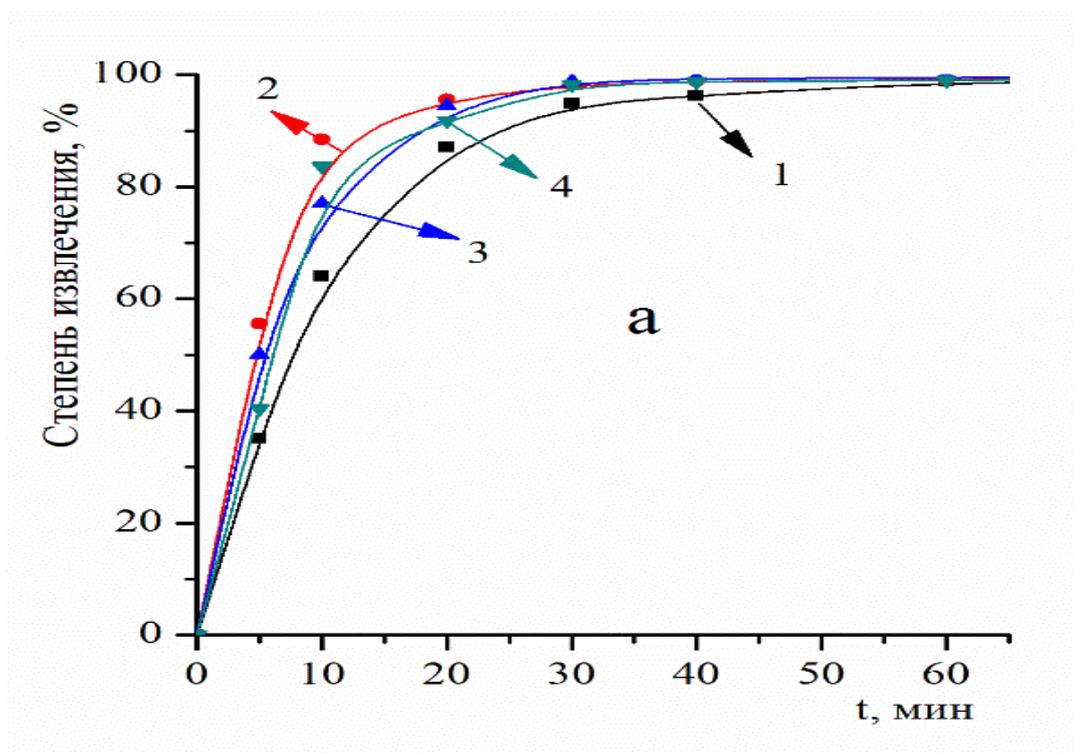
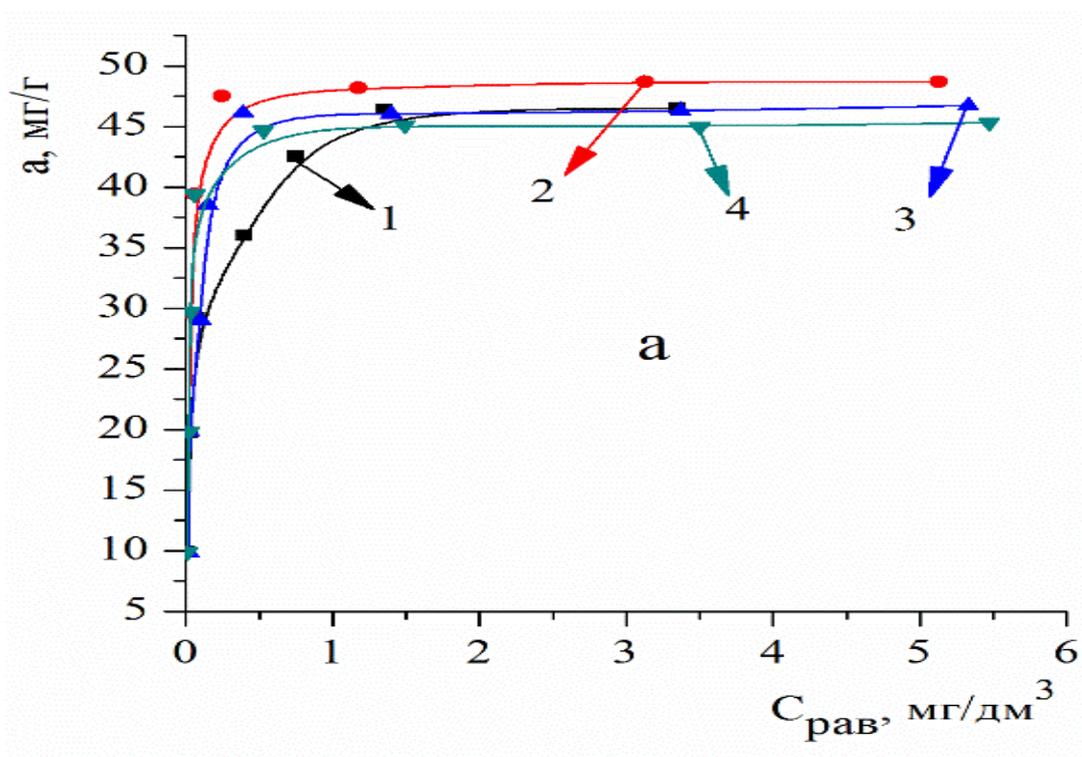


Рисунок 11 - Зависимость сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине обработанной 1М раствором HCl от времени: а) Fe³⁺ (1), Co²⁺ (2), Ni²⁺ (3), Cr³⁺ (4); б) Cu²⁺ (5), Zn²⁺ (6), Cd²⁺ (7), Pb²⁺ (8) ($V = 500 \text{ см}^3$; $C_{\text{исх.}} = 2 \text{ мг/дм}^3$; $m = 0.5 \text{ г}$; $\text{pH} = 5.0 \pm 0.5$; $t = 293 \text{ К}$)

Статистическую сорбционную емкость Са-монтмориллонитовой глины обработанной 1М раствором HCl по ТМ определяли по изотермам сорбции (рис. 12).

Установлено, что емкость сорбента по Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} составляет примерно 0.8 ммоль/г, а по Pb^{2+} 0.7 ммоль/г, что, по-видимому, связано с большим размером Pb^{2+} . Следует отметить, что сорбционная емкость Са-монтмориллонитовой глины обработанной кислотой по всем исследуемым ионам увеличилась примерно 2.8–2.9 раза по сравнению Са-монтмориллонитовой глиной необработанной [3].



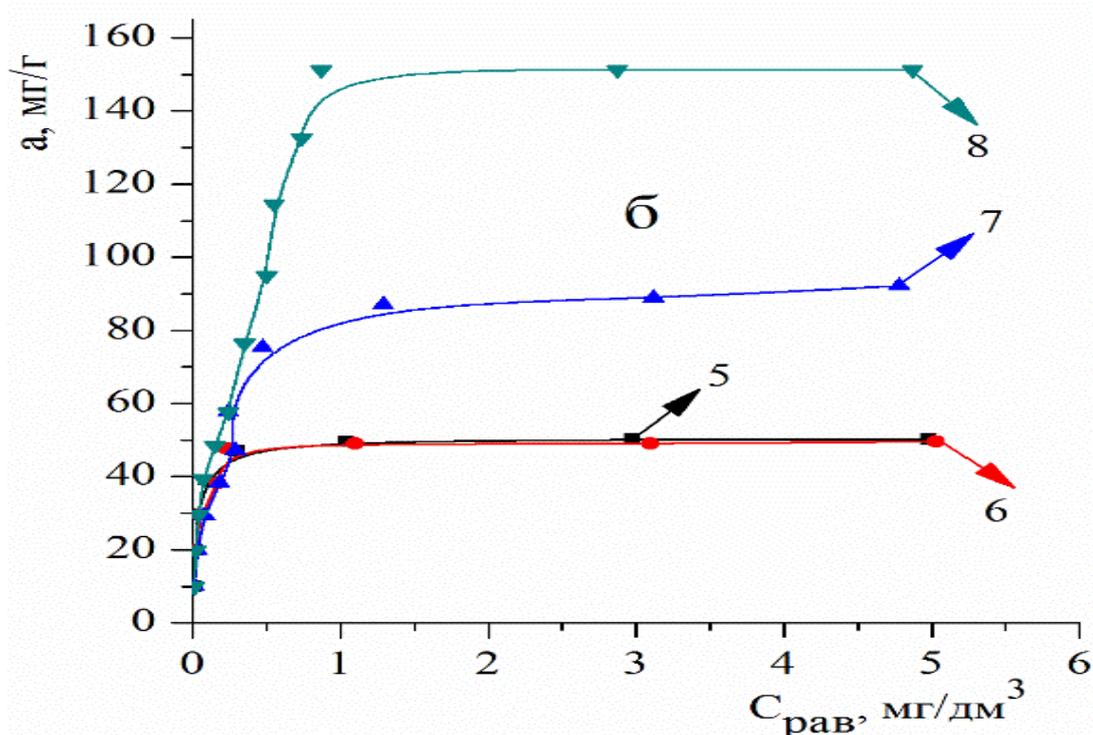


Рисунок 12 - Изотермы сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине обработанной 1М НСl: а) Fe^{3+} (1), Co^{2+} (2), Ni^{2+} (3), Cr^{3+} (4); б) Cu^{2+} (5), Zn^{2+} (6), Cd^{2+} (7), Pb^{2+} (8) ($V = 500 \text{ см}^3$; $\text{pH} = 5.0 \pm 0.5$; $m = 0.5 \text{ г}$; $t = 293 \text{ К}$, $\tau = 30 \text{ мин}$)

Полученные результаты свидетельствуют о достаточно высокой сорбционной активности полученного сорбента, который опробован для доочистки хром-содержащих СВ ОАО «Завод Дагдизель», (г. Каспийск, Республика Дагестан) состав которых представлен в табл. 11.

Таблица 11 - Состав сточной воды ОАО «Завод Дагдизель», мг/дм^3

Ион	Cr^{6+}	Fe^{3+}	Co^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
$C_{\text{исх}}$	101.6	1.6	1.8	6.5	4.5	6.9	5.3	1.7
ПДК	0.05	0.3	0.1	0.02	1	1	0.001	0.01

Из результатов, представленных в табл. 11, видно, что содержание всех ТМ в СВ многократно превышает предельно допустимые концентрации (ПДК) для вод сброс которых разрешен в водные объекты питьевого, хозяйственно-бытового

и рекреационного водопользования (ГН 2.1.5.1315-03 с изменениями ГН 2.1.5.2280-07 и СанПиН 2.1.5.980-00).

Для очистки СВ опробовали типовой реагентный метод обработки: в 1000 см³ исходной воды ввели 4 см³ 1 М Н₂SO₄ и 0.4 г NH₄HSO₃ для восстановления Cr⁶⁺ до Cr³⁺ и перемешивали в течение 45 минут. Затем добавили известковое молоко приблизительно до pH 8 (2.5 г СаО /1000 см³). После отстаивания в течение 120 минут воду отделяли от образовавшегося осадка ТМ декантацией и фильтрованием.

Из результатов анализа представленных в табл. 12, следует, что реагентной технологией очистки хромсодержащих СВ невозможно достигнуть степень очистки воды от Cr³⁺, Cd²⁺, Pb²⁺, Fe³⁺, Ni²⁺ и Co²⁺ до содержания ниже ПДК для вод питьевого, хозяйственно-бытового и рекреационного назначения.

Обработка 1000 см³ СВ после реагентной очистки с pH 8.15 при 293 К в течение 30 минут 0.5 г сорбента позволило обеспечить доочистку воды по всем ТМ значительно ниже ПДК (табл. 12).

Таблица 12 - Содержание ТМ, мг/дм³, в СВ после очистки сточной воды реагентным методом и последующей обработки Са-монтмориллонитовой глиной в статистическом режиме

Ион ТМ	После обработки СаО, мг/дм ³	После обработки СаО с глиной, мг/дм ³
Cr ³⁺	2.12 ± 0.06	0.007 ± 0.001
Zn ²⁺	0.102 ± 0.006	0.0019 ± 0.0006
Cu ²⁺	0.079 ± 0.001	0.0018 ± 0.0006
Cd ²⁺	0.014 ± 0.007	0.0005 ± 0.0001
Pb ²⁺	0.100 ± 0.004	0.0014 ± 0.0001
Fe ³⁺	0.928 ± 0.02	0.0134 ± 0.0002
Ni ²⁺	0.051 ± 0.005	0.0145 ± 0.0004
Co ²⁺	0.111 ± 0.005	0.0042 ± 0.0001

В табл. 13, приведены результаты доочистки СВ Са-монтмориллонитовой глиной обработанной кислотой в динамическом режиме в зависимости от объема пропущенной воды (V , см³) через колонку со слоем глины длиной 30 см, сечением 0.78 см², насыпной массой 0.43 г/см³ со скоростью фильтрования 0.1 см/с, т.е. 13 объемов воды через 1 объем сорбента в час.

Из данных, представленных в табл. 13, видно, что при пропуске более 500 см³ СВ наблюдается проскок выше ПДК только Pb²⁺ и Ni²⁺, содержание остальных ТМ в очищенной СВ многократно ниже ПДК. Регенерацию насыщенного ТМ сорбента можно осуществить 1 М раствором HCl.

Таблица 13 - Содержание ТМ, мг/дм³, в СВ после доочистки Са-монтмориллонитовой глиной в динамическом режиме

V, см ³	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Cd ²⁺	Pb ²⁺	Ni ²⁺	Co ²⁺	Fe ³⁺	Cr ³⁺
0	0.102	0.079	0.014	0.100	0.051	0.111	0.928	2.124
50	0.001	0.002	0.0002	0.0002	0.005	0.0002	0.018	0.001
100	0.001	0.002	0.0002	0.0002	0.005	0.0004	0.022	0.004
150	0.002	0.002	0.0003	0.0003	0.005	0.0005	0.025	0.005
200	0.014	0.003	0.0006	0.0007	0.006	0.0005	0.026	0.005
250	0.015	0.003	0.0006	0.0008	0.006	0.0005	0.028	0.006
300	0.018	0.003	0.0006	0.001	0.007	0.0006	0.028	0.006
350	0.024	0.004	0.0007	0.002	0.008	0.0007	0.029	0.006
400	0.038	0.005	0.0007	0.002	0.008	0.001	0.032	0.006
450	0.046	0.012	0.0008	0.005	0.012	0.004	0.037	0.007
500	0.057	0.030	0.0009	0.008	0.017	0.006	0.064	0.007
550	0.070	0.047	0.001	0.017	0.025	0.010	0.105	0.015

На основании проведенных исследований предложена принципиальная технологическая схема очистки хромсодержащих СВ от ТМ с использованием Са-монтмориллонитовой глины обработанной 1 М раствором HCl (рис. 13).

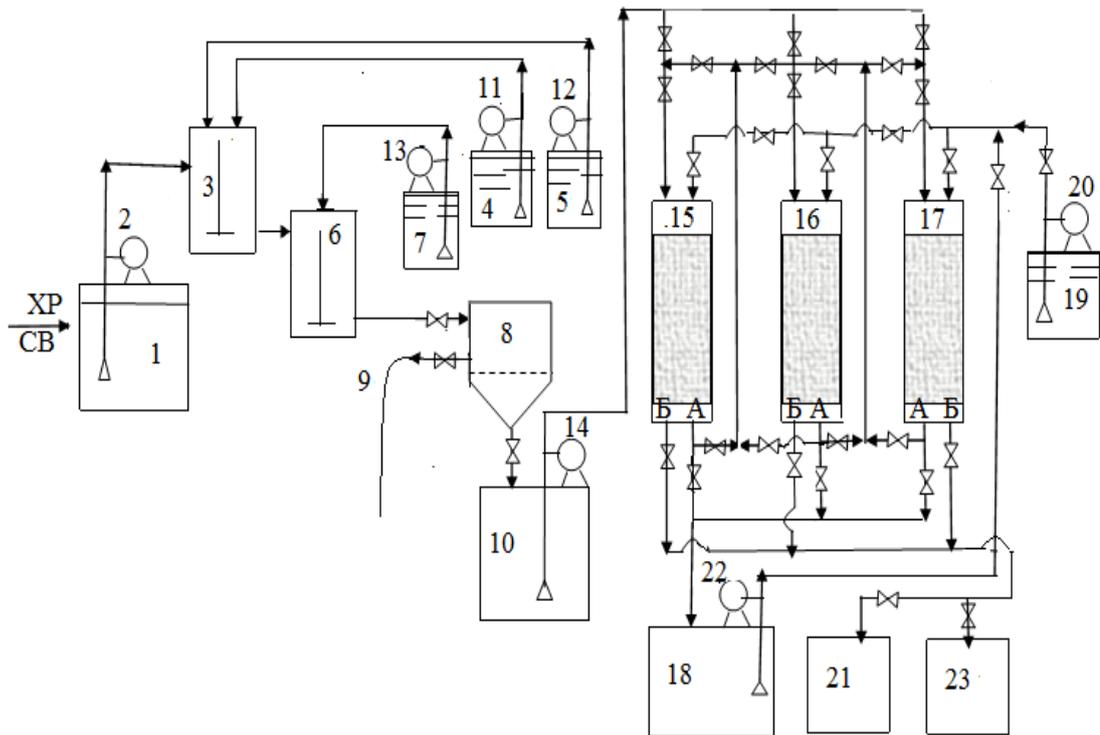


Рисунок 13 - Технологическая схема очистки хромосодержащих сточных вод от тяжёлых металлов: XP/СВ - хромосодержащая сточная вода; А – выход очищенной воды; Б – выход регенерационного раствора и промывной воды; 1– накопитель СВ; 2, 14, 22 – насосы для подачи воды; 3, 6 – реакторы; 8 – фильтр-отстойник; 4- емкость для раствора H_2SO_4 ; 5 – емкость для раствора NH_4HSO_3 ; 7 – емкость гашеной извести; 8 – фильтр-отстойник; 9 – слив осадка; 10 – емкость для очищенной воды; 11, 12, 13, 20 – насосы-дозаторы; 15, 16, 17 – сорбционные фильтры; 18 – емкость очищенной воды; 19 – емкость раствора HCl ; 21 – емкость регенерационного раствора и 23 – емкость промывной воды.

Вода из накопителя (1) для восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} подается насосом (2) в реактор (3) куда также насосами-дозаторами (11) и (12) подаётся расчётное количество 1 М раствора H_2SO_4 из емкости (4) и раствора NH_4HSO_3 в 1 М H_2SO_4 из емкости (5) соответственно. Затем СВ самотеком подается в реактор (6) для обработки известковым молоком из емкости (7) подаваемой насосом-дозатором (13) с целью осаждения ТМ. После отделения от осадка на фильтре (8) очищаемая вода накапливается в емкости (10) откуда подается с заданной скоростью перистальтическим насосом (14) на фильтр с сорбентом (15), где осуществляется доочистка воды от ТМ до ПДК Са-монтмориллонитовой глиной обработанной кислотой.

Влажный осадок выгружается через люк (9) для дальнейшей переработки. Промскоковые концентрации ТМ улавливаются на следующем фильтре (16). По мере насыщения сорбента первый по ходу фильтр (15) отключается на регенерацию, фильтр после регенерации включается последним. Очищенная до ПДК вода накапливается в емкости (18), откуда подается потребителю. Регенерацию фильтров (15–17) осуществляют 1 М раствором HCl из емкости (19) подаваемой насосом-дозатором (20). Промывку загрузки сорбента производят очищенной водой из емкости (18) подаваемой насосом (22). Регенерационный раствор собирают в ёмкость (21), а промывную воду в ёмкость (23), которую используют для приготовления 1 М раствора HCl.

В заключение можно отметить, что исследуемая глина, содержащая кальциевую разновидность монтмориллонита в отличие натриевой разновидности, практически не разбухает при контакте с водой или раствором кислоты. Поэтому исследуемая глина может быть успешно использована в качестве высокоэффективного, химически устойчивого, доступного и дешевого сорбционного материала при очистке природных и сточных вод от ТМ в статическом и динамическом режимах.

3.5 Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде с использованием Са-монтмориллонитовой глины

Исследуемая Са-монтмориллонитовая глина опробована для концентрирования и количественного определения микро количеств ТМ в воде методом «введено-найдено». Для этого к 1 дм³ анализируемой воды добавляли 6 см³ разведенной H₂SO₄ (1:1) и 1.0 г пероксодисульфата аммония для разрушения комплексов меди, цинка, свинца и кадмия с органическими примесями, содержащимися в природной воде. Пробу кипятили 10–15 мин и отстаивали в течение 1 ч. При необходимости воду после охлаждения отфильтровывали от механических примесей. Избыток кислоты нейтрализовали 10%-ным раствором аммиака до pH 5.0–6.0. К пробе добавляли 1.0 г сорбента и перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 мин при температуре 293 ± 2 К. Затем сорбент переносили на бумаж-

ный фильтр, промывали 2–3 раза дистиллированной водой. Элементы десорбировали, промывая сорбент на фильтре 10 см³ 1 М раствора HCl. Содержание Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺ в элюате определяли атомно-абсорбционной спектрометрией с пламенной атомизацией (ААС ПА) на приборе марки contrAA 700 (Analytik Jena, Германия).

Для построения градуировочных зависимостей использовали стандартные растворы ТМ, приготовленные на 1 М HCl. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найденно» с использованием всех вышеописанных процедур. Объектом анализа являлась питьевая вода г. Махачкала (табл. 14)

Таблица 14 - Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде г. Махачкала ($n=5, t=95\%$).

Ион	Введено, мкг/дм ³	ААС с ПА		ААС с ЭТА		$F_{экс}$ ($F_{табл}$ = 6,4)	$t_{экс}$ ($t_{табл}$ = 2,78)
		Найдено, мкг/дм ³	s_r	Найдено, мкг/дм ³	s_r		
Pb ²⁺	0.0	4.6 ± 0.5	0.04	4.7 ± 0.2	0.03	1.7	0.96
	10.0	14 ± 1	0.02	15 ± 1	0.02	1.0	0.10
	25.0	29 ± 2	0.01	30 ± 1	0.02	4.3	0.82
Cd ²⁺	0.0	0.09 ± 0.02	0.02	0.10 ± 0.02	0.02	1.0	0.8
	10.0	10.0 ± 0.3	0.02	10.1 ± 0.2	0.01	3.5	0.70
	25.0	25 ± 1	0.02	25 ± 1	0.03	2.3	0.44
Zn ²⁺	0.0	79 ± 2	0.01	80 ± 2	0.02	4.2	1.38
	50.0	128 ± 4	0.03	132 ± 2	0.03	1.1	1.99
	100.0	177 ± 4	0.02	180 ± 3	0.01	3.9	1.63
Cu ²⁺	0.0	20 ± 2	0.04	19 ± 1	0.03	1.9	2.03
	50.0	70 ± 1	0.02	69 ± 1	0.04	3.9	0.50
	100.0	120 ± 2	0.03	119 ± 2	0.02	2.3	0.72

Проверка методом «введено-найденно» (табл. 14) показала хорошую воспроизводимость ($s_r = 0.01–0.04$) и правильность предлагаемой методики. Предел об-

наружения и предел определения ТМ в питьевой воде соответственно составили, мкг/дм³: Cu²⁺ 2.0, 6.0; Zn²⁺ 0.6, 1.8; Cd²⁺ 0.1, 0.3; Pb²⁺ 0.7, 2.1. Параллельно эти же образцы воды анализированы методом прямого определения элементов ААС с электротермическим атомизатором (ЭТА). Результаты исследования приведены в табл. 14.

Сравнение распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами, при помощи F -критерия Фишера свидетельствует ($F_{эксн} < F_{табл}$) об одинаковой воспроизводимости прямого определения ААС с ЭТА и сорбционно-ААС с ПА «воздух – ацетилен». Применение t -распределения показывает, что $t_{эксн} < t_{табл}$, следовательно расхождение между средними двух серий незначительно и результаты сорбционно-ААС с пламенным атомизатором и ААС с электротермическим атомизатором можно объединить и рассматривать как одну выборочную совокупность ($t_{эксн} < t_{табл}$).

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют, что Са-монтмориллонитовая глина с Левашинского района Республики Дагестан может быть использована как эффективный, доступный и дешевый сорбционный материал для индивидуального и группового концентрирования меди, цинка, кадмия и свинца при анализе водных растворов и очистке их от данных ионов.

3.6 Получение сорбента модифицированием Са-монтмориллонитовой глины родамином Б

Приведенные выше результаты исследований свидетельствуют о том, что исследуемая Са-монтмориллонитовая глина проявляет значительную сорбционную способность и селективность по ионам тяжелых металлов, которая объясняется тем, что в состав Са-монтмориллонита входят ионы кальция, магния, калия, натрия, водорода, которые способны обмениваться на ионы тяжелых металлов.

Для повышения сорбционной способности природной Са-монтмориллонитовой глины в качестве модификатора выбран родамин Б, который образует комплексные соединения с ионами цинка, кадмия, меди, свинца

[129,130], и следовательно модифицированный родамином Б сорбент может быть применён для группового выделения и концентрирования указанных элементов из растворов.

Модифицирование сорбента и выбор оптимальных условий процесса осуществляли по следующей схеме: навески сорбента по 0.1г помещали в конические колбы, приливали раствор родамина Б с концентрацией $5 \cdot 10^{-4}$ М. Факт модифицирования устанавливали по изменению окраски природной Са-монтмориллонитовой глины визуально и спектрофотометрически.

Из спектра поглощения раствора родамина Б представленного на рис. 14, видно, что водный раствор родамина Б максимально поглощает при λ_{max} 555 нм и это совпадает с литературными данными [131].

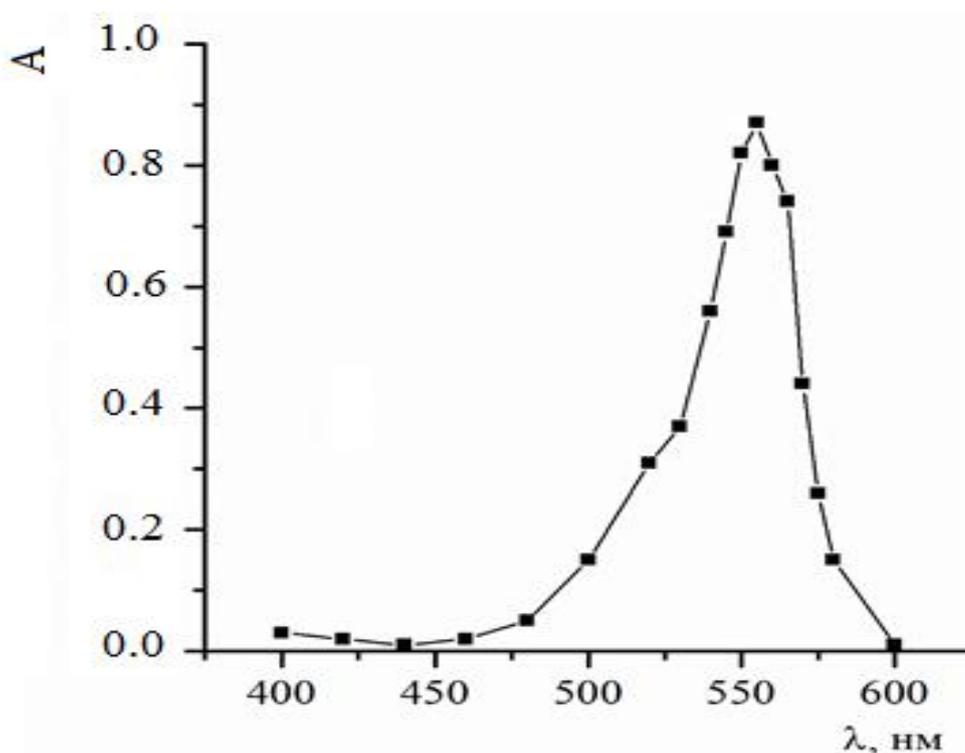


Рисунок 14 - Спектр поглощения раствора родамина Б ($1 \cdot 10^{-5}$ М, рН = 3.1, $t = 293$ К)

Установлено, что градуировочная зависимость оптической плотности раствора родамина Б от концентрации описывается уравнением:

$$y = 86.477 x - 0.003; R^2 = 0.999 \text{ (рис. 15).}$$

Расчеты проводили при помощи функции ЛИНЕЙН офисного пакета Microsoft Excel 2013, которая ведет обработку данных по методу наименьших квадратов с возвращением статистики в форме коэффициента детерминации (R^2).

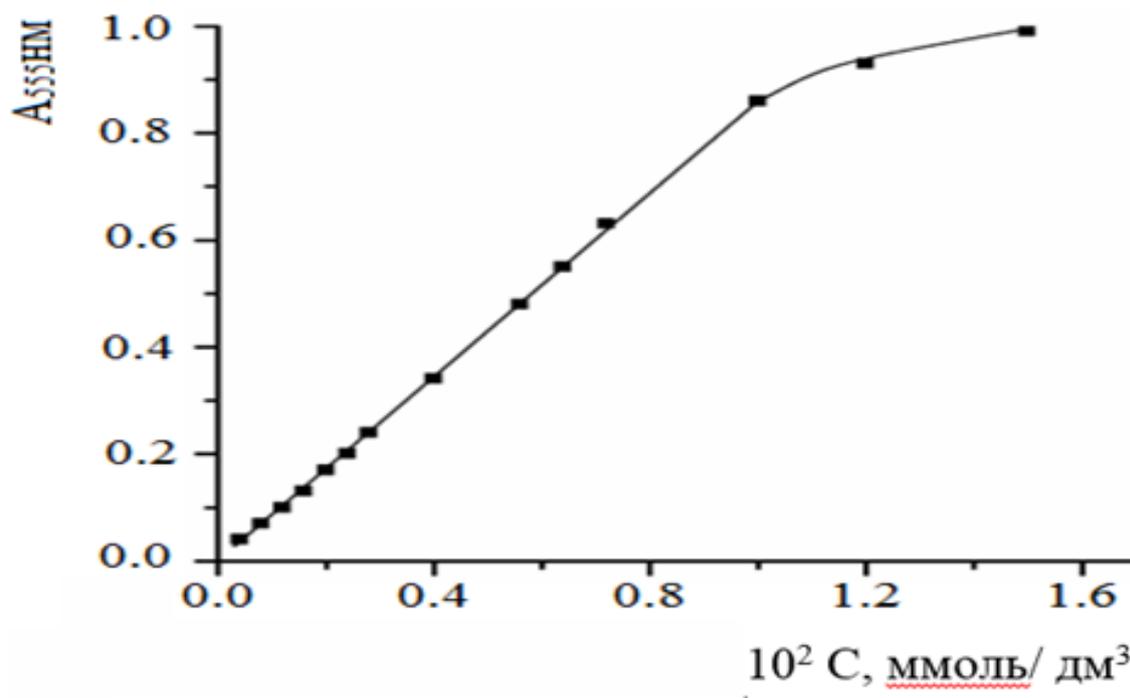


Рисунок 15 – Зависимость оптической плотности раствора роданина Б от концентрации ($\lambda = 555 \text{ нм}$; $\text{pH} = 3.1$, $t = 293 \text{ К}$).

Изучение влияния pH на величину сорбции роданина Б из водных растворов на сорбенте показало (рис. 16), что оптимальной кислотностью среды для сорбции роданина Б на исследуемой глине является $\text{pH} 1-2$.

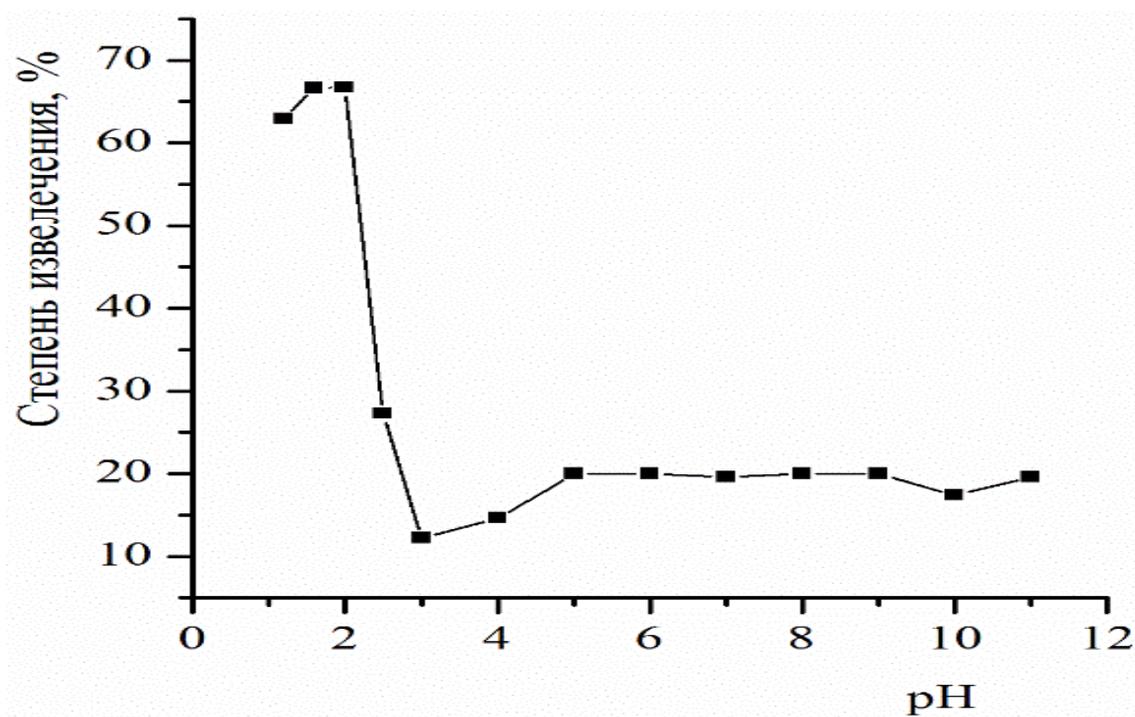


Рисунок 16 - Зависимость сорбции родамин Б на глине от pH ($C = 0.1$ ммоль/дм³, $V = 25$ см³, $m = 0.1$ г, $t = 293$ К, $\tau = 30$ мин)

Из зависимости степени сорбции от времени (рис. 17) видно, что величина сорбции родамин Б на Са-монтмориллонитовой глине в статических условиях достигает постоянных значений в течение 60 минут.

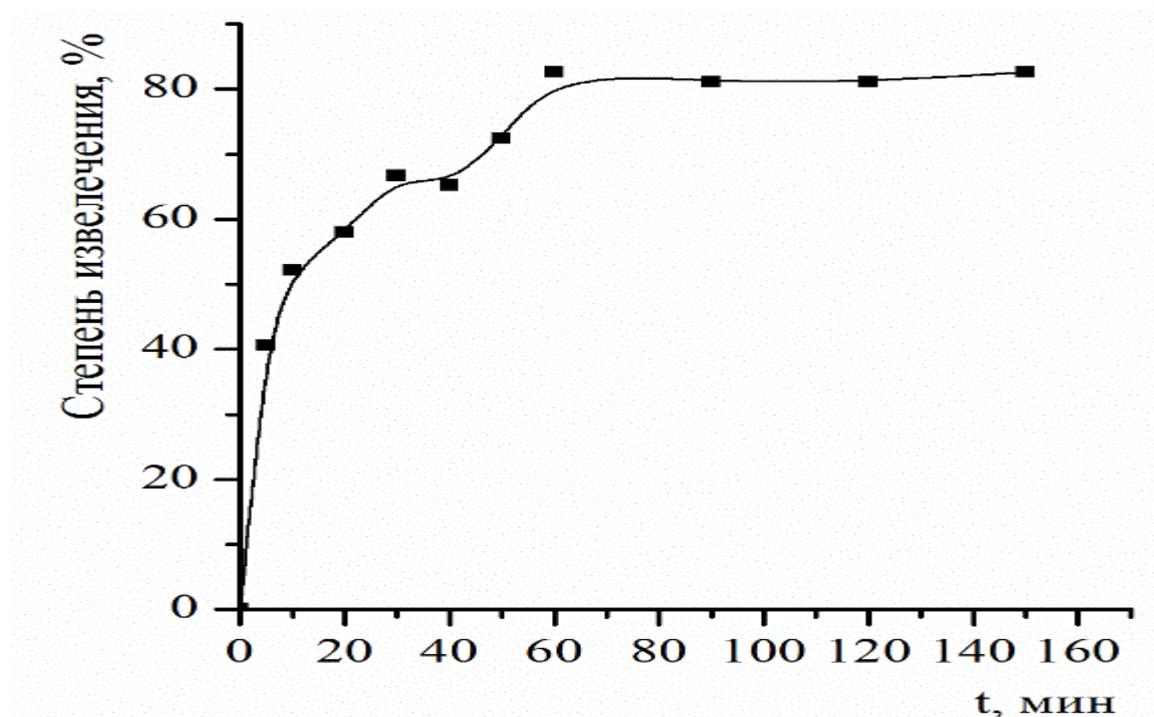


Рисунок 17 - Зависимость сорбции родамин Б на Са-монтмориллонитовой глине от времени ($C = 0.1$ ммоль/ дм³, $V = 25$ см³, $m = 0.1$ г, pH = 2, $t = 293$ К)

Максимальная емкость Са-монтмориллонитовой глины по родамину Б рассчитанная по данным кривой насыщения (рис. 18), составила 0.22 ммоль/г.

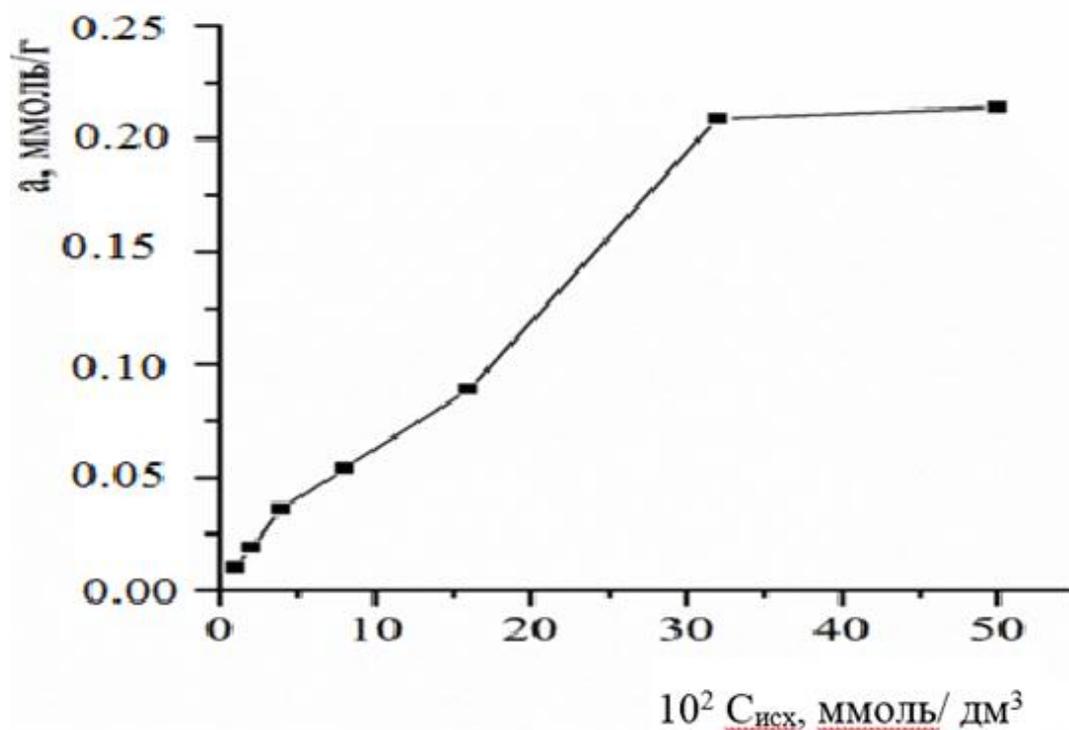


Рисунок 18 - Зависимость емкости Са-монтмориллонитовой глины от концентрации родамин Б ($V = 50 \text{ см}^3$, $m = 0.05 \text{ г}$, $t = 293 \text{ К}$, $\tau = 60 \text{ мин}$, $\text{pH} = 2$)

На основании полученных результатов разработан способ получения сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов, сущность которого заключается в следующем [132]: Са-монтмориллонитовую глину обрабатывали 0.04 М раствором родамин Б при соотношении твердой фазы к жидкой фазе (Т : Ж) равной 1 : 5 при температуре 293–295 К, pH 2 в течение 60 минут, затем твердую фазу отделяли от жидкой фильтрованием, промывали дистиллированной водой при Т : Ж = 1 : 2 и высушивали в течение 3 часов при температуре 373–378 К в сушильном шкафу.

Са-монтмориллонитовую глину модифицированную родамином Б как сорбционно-активный материал использовали для группового концентрирования и разделения ТМ при анализе питьевой воды.

3.7 Определение меди, цинки, кадмия и свинца в воде спектроскопией диффузного отражения

Разработка чувствительных, не требующих дорогостоящего лабораторного оборудования, методик определения следовых количеств ТМ в водах является актуальной задачей. Спектроскопия диффузного отражения (СДО) получила наибольшее распространение для определения ТМ в различных объектах благодаря простоте осуществления и высокой чувствительности метода [96, 97, 133]. Наряду с коэффициентом диффузного отражения СДО позволяет измерять также и цветометрические характеристики окрашенных комплексов: светлоту, насыщенность, цветовой тон, координаты цвета, яркость, белизну желтизну. Использование цветовых характеристик в качестве аналитических сигналов позволяет повысить чувствительность определения ТМ [96, 97]. В методиках сорбционно-спектроскопического определения ТМ в водных растворах в качестве твердой фазы чаще всего используют модифицированные пенополиуретаны, силикагели, ионообменные смолы, отвержденный желатиновый гель и другие материалы [96, 97, 100–107, 134].

Для концентрирования ТМ при проведении анализа и сорбционной очистки водных систем от них большое применение имеют сорбционные материалы на основе глинистых минералов [3, 12, 14, 16, 17, 18, 22–26]. Однако в литературе не выявлены работы, в которых при определении ТМ в воде спектроскопией диффузного отражения в качестве матрицы используются активные, химически устойчивые, доступные и дешевые природные глинистые минералы или сорбенты на их основе.

При изучении влияния рН на степень сорбции ТМ из водных растворов на модифицированном сорбенте установлено (рис. 19), что оптимальной средой для сорбции Pb^{2+} является интервал рН = (4.0–6.0), Cd^{2+} - (5.0–9.0), Zn^{2+} - (5.0–7.0), Cu^{2+} - (4.0–6.0). Из рис. 16 видно, что для группового концентрирования ТМ данным сорбентом оптимальным можно считать интервал рН = 5.5 ± 0.5 .

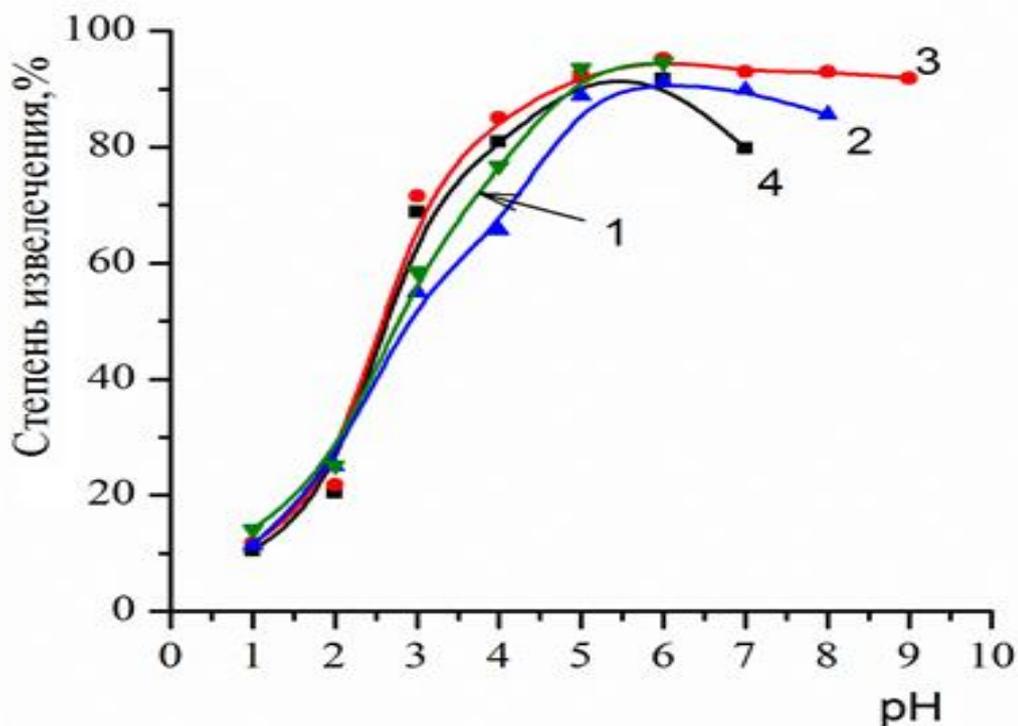


Рисунок 19 - Зависимость степени сорбции Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) на Са-монтмориллонитовой глине модифицированной родамином Б от pH ($C_{\text{Me}^{2+}} = 10$ мг/дм³; $V = 250$ см³; $m = 0.1$ г; $\tau = 30$ мин; $t = 293 \pm 2$ К)

Из зависимости степени сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине модифицированной родамином Б от времени (рис. 20) видно, что процесс сорбции металлов в статических условиях с высокой скоростью протекает в течение первых 5-10 минут для Cu^{2+} и Zn^{2+} , 20 минут для Cd^{2+} и Pb^{2+} , и величины сорбции максимальных значений достигают после 30 минут.

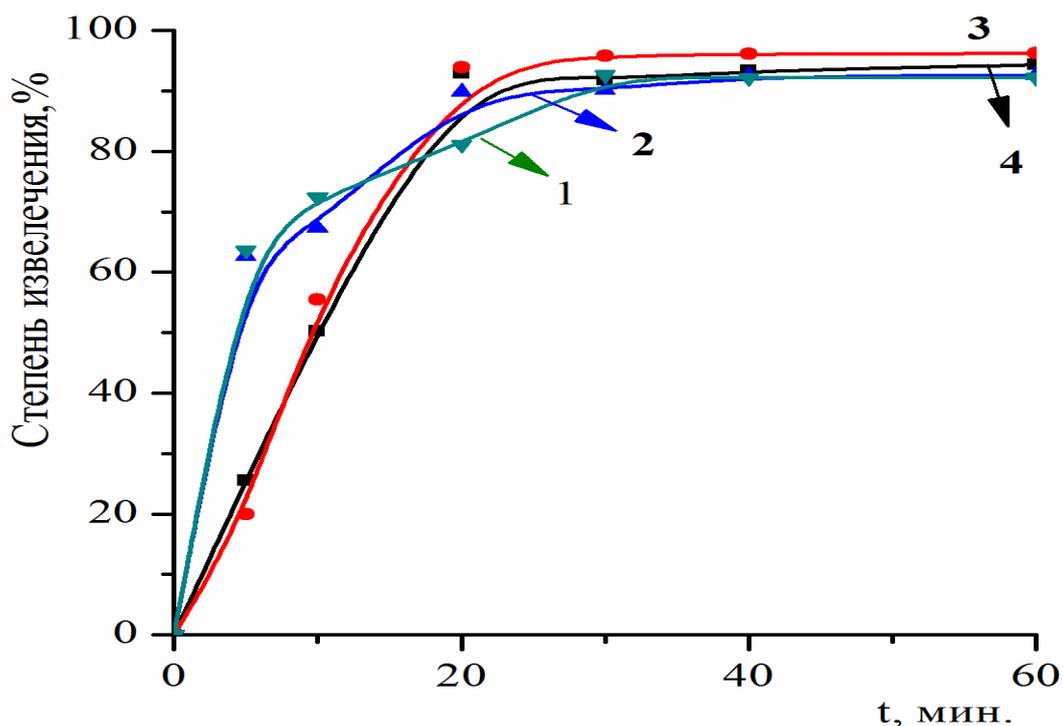


Рисунок 20 - Зависимость степени сорбции Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) на Са-монтмориллонитовой гле модифицированной родамином Б от времени ($C_{\text{Me}^{2+}} = 10 \text{ мг/дм}^3$; $V = 250 \text{ см}^3$; $m = 0.1\text{г}$; $t = 293 \pm 2 \text{ К}$; $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$)

Сорбционную емкость твердофазного реагента по ТМ определяли по кривым насыщения (рис. 21). Установлено, что емкость полученного материала по Pb^{2+} составляет 0.96, Cd^{2+} - 2.2, Zn^{2+} - 1.6 и по Cu^{2+} - 1.5 ммоль/г. Полученные результаты свидетельствуют о высокой сорбционной способности Са-монтмориллонитовой гле, модифицированной родамином Б.

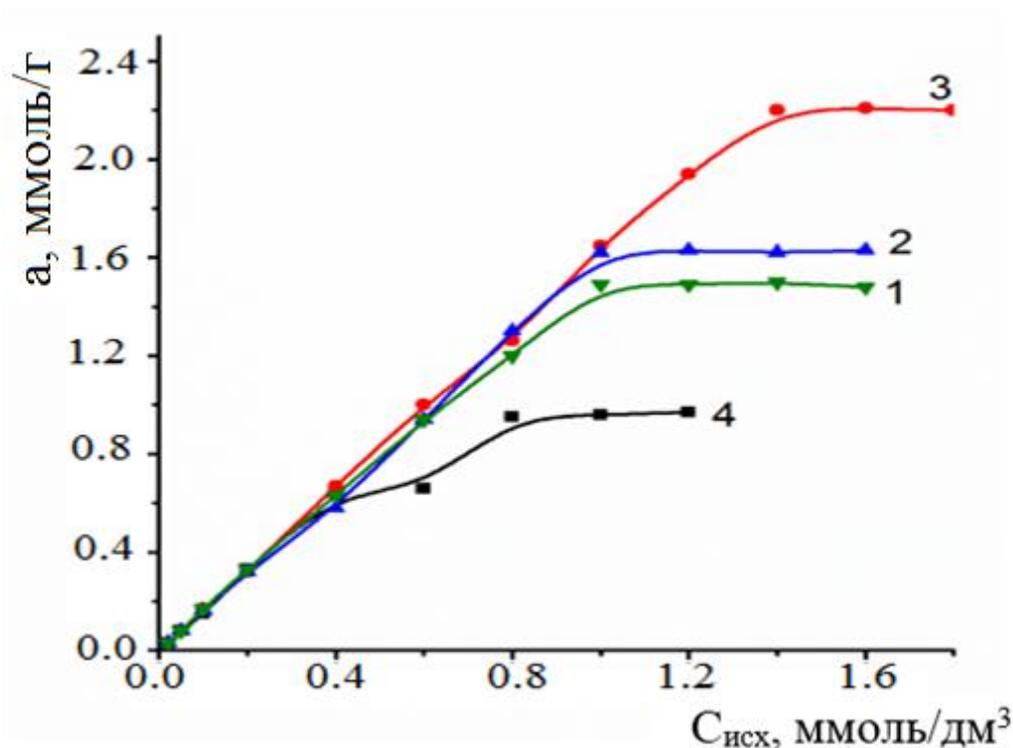


Рисунок 21 - Зависимость сорбционной емкости Са-монтмориллонитовой глины модифицированной родамином Б от концентрации ионов Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3) и Pb^{2+} (4) ($V = 500 \text{ см}^3$, $m = 0.1 \text{ г}$, $\text{pH} = 5 \pm 0.5$, $t = 293 \pm 2 \text{ К}$, $\tau = 60 \text{ мин}$)

Для измерения коэффициента диффузного отражения и расчета цветометрических характеристик окрашенные комплексы Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, высушивали при комнатной температуре и переносили в кювету с $l = 1 \text{ мм}$. Спектры диффузного отражения регистрировали на спектрофотометре СФ-56 с приставкой диффузного отражения ПДО-6. Измеряли коэффициент диффузного отражения (R) относительно MgO и определяли цветометрические характеристики - светлоту (L), насыщенность (S), разнооттеночность (E) окрашенных комплексов ТМ относительно модифицированного сорбента. Функцию Гуревича-Кубелки-Мунка ΔF рассчитывали по уравнению [115]: $\Delta F = (1 - R)^2 / 2R$.

На рис. 22, представлены спектры диффузного отражения родамина Б твердого, родамина Б, иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине, и окрашенных комплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б, иммобилизованным на глине, представленные в виде изменения функции Гуревича-Кубелки-Мунка

(F). Коэффициент диффузного отражения (R) модифицированной глины близок к 0.102 при $\lambda = 595$ нм, а функция F - к 4.0. На спектрах наблюдаются максимумы: при 585 нм для твердофазных комплексов Cd^{2+} и Pb^{2+} и при 575 нм для комплексов Cu^{2+} и Zn^{2+} . Сравнение значений функции F (рис. 22) показало что, максимум на спектре родамина Б, иммобилизованного на глине, батохромно сдвинут относительно чистого реагента на 35 нм, тогда как на спектрах комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине, он сдвинут гипсохромно относительно модифицированного сорбента на 10 нм для Pb^{2+} и Cd^{2+} и 20 нм для Zn^{2+} и Cu^{2+} .

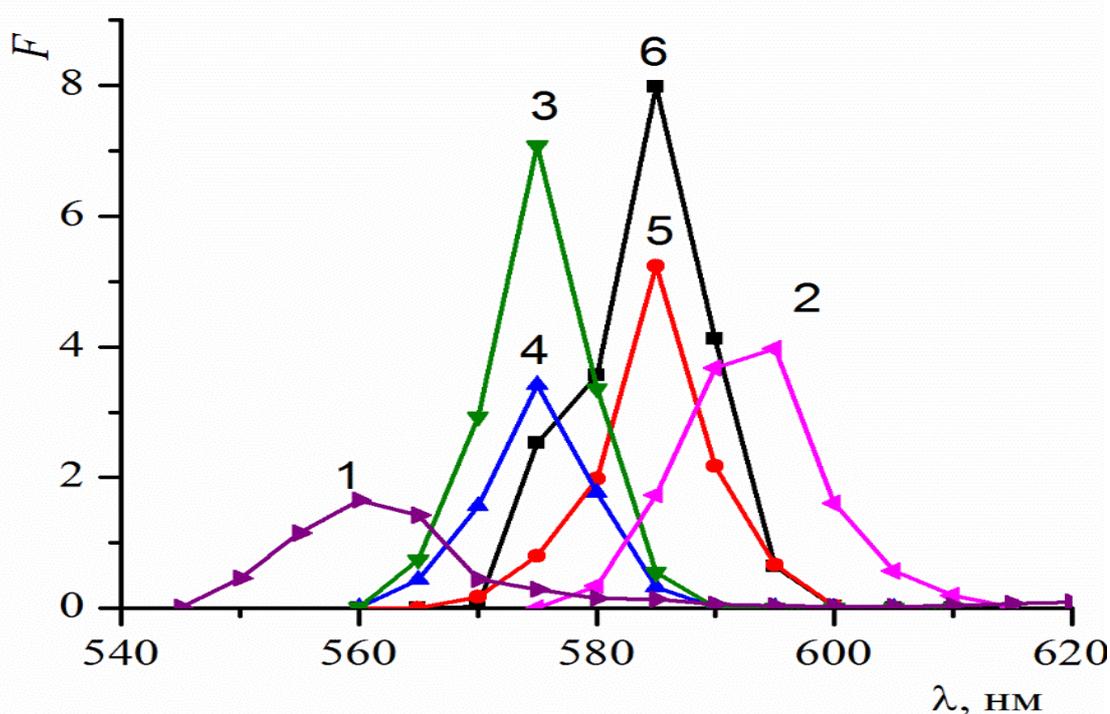


Рисунок 22 - Спектры диффузного отражения: родамина Б (1); родамина Б иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине (2); комплексов ТМ с родамином Б иммобилизованным на глине: Cu^{2+} (1.27 мг/г) (3); Zn^{2+} (2.62 мг/г) (4); Cd^{2+} (3.37 мг/г) (5); Pb^{2+} (8.28 мг/г) (6)

Для установления зависимости функции ΔF при сорбции ТМ на Са-монтмориллонитовой глине модифицированной родамином Б от содержания ТМ в водной фазе концентрации Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} варьировали в интервале 0.005–1.2 мкг/см³, в объеме 100 см³ для всех ТМ. Коэффициент диффузного отра-

жения твердых фаз измеряли в режиме сканирования, рассчитывали функцию ΔF . На основе полученных данных построены градуировочные зависимости (рис. 23).

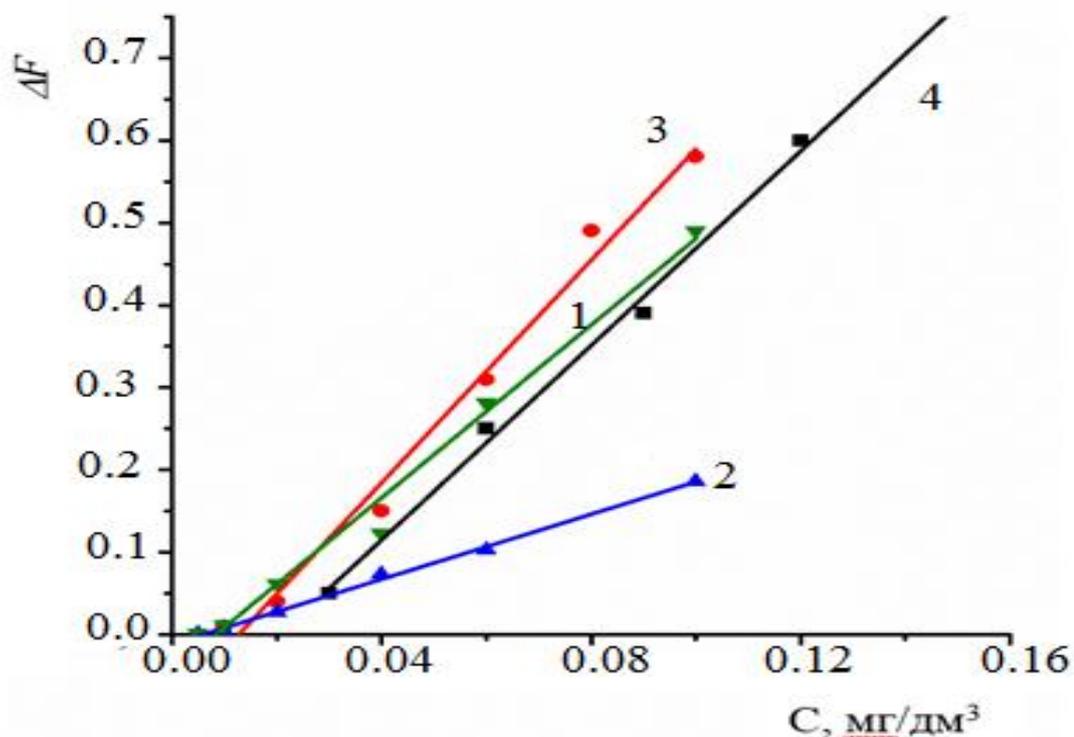


Рисунок 23 - Зависимость функции ΔF комплексов: Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3), Pb^{2+} (4)* с родамином Б иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине от концентрации металла ($V=100$ см³; $m = 0.3$ г; $pH = 5 \pm 0.5$; $t = 293 \pm 2$ К; $\tau = 30$ мин)

*Линейность соблюдается до концентрации Pb^{2+} 0.6 мг/дм³.

Установлено, что цветовые различия комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, по ΔE и другим цветометрическим характеристикам (табл. 15) имеют область линейности практически в том же интервале концентраций ТМ, что и функция ΔF (рис. 23 и 24).

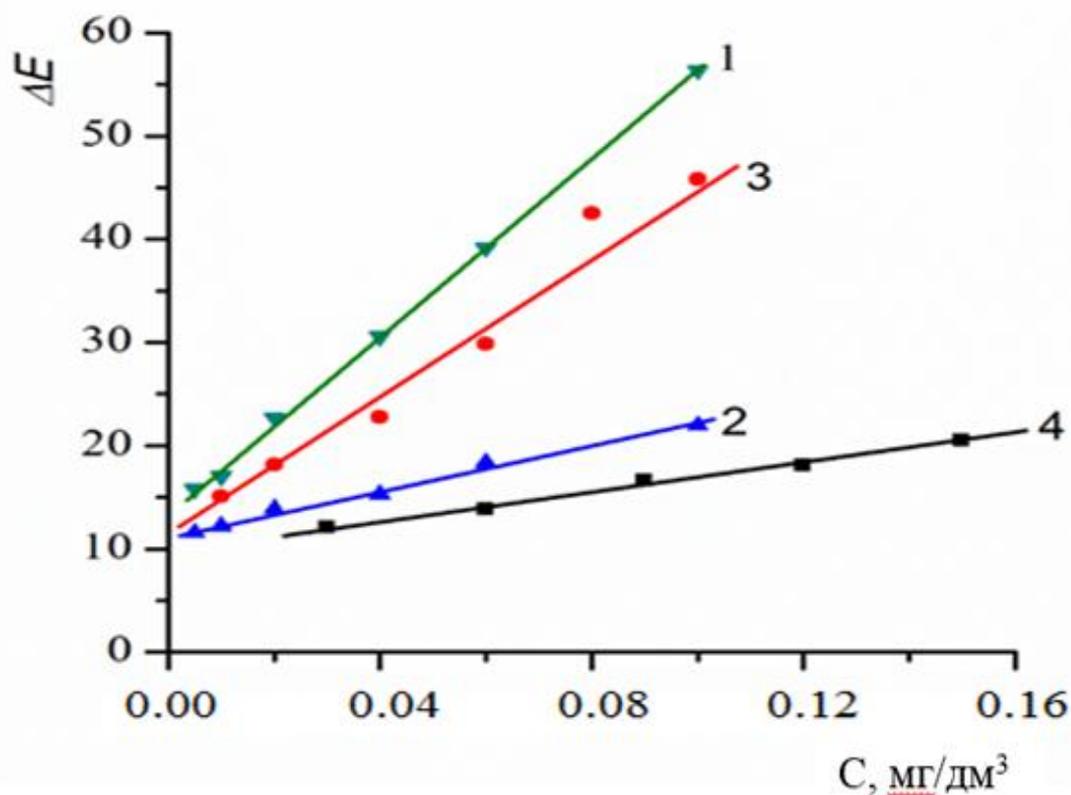


Рисунок 24 - Зависимость ΔE комплексов: Cu^{2+} (1), Zn^{2+} (2), Cd^{2+} (3), Pb^{2+} (4)* с родамином Б иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине от концентрации металла ($V = 100 \text{ см}^3$, $m = 0.3 \text{ г}$, $\text{pH} = 5.5 \pm 0.5$, $t = 293 \pm 2 \text{ К}$; $\tau = 30 \text{ мин}$)

*Линейность соблюдается до концентрации Pb^{2+} 0.6 мг/дм^3 .

Таблица 15 - Уравнения градуировочных зависимостей функции ΔF и цветометрических характеристик комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине

	Cu^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Pb^{2+}
ΔF	$y = (5.2 \pm 0.9) x - (0.04 \pm 0.02)$ $R^2 = 0.994$	$y = (2.0 \pm 0.1) x - (0.012 \pm 0.004)$ $R^2 = 0.997$	$y = (7 \pm 1) x - (0.09 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.988$	$y = (5.9 \pm 0.3) x - (0.12 \pm 0.03)$ $R^2 = 0.997$
ΔE	$y = (429 \pm 3) x + (13.46 \pm 0.04)$ $R^2 = 0.999$	$y = (110 \pm 7) x + (11.2 \pm 0.1)$ $R^2 = 0.991$	$y = (389 \pm 19) x + (10 \pm 1)$ $R^2 = 0.987$	$y = (70 \pm 6) x + (9.9 \pm 0.6)$ $R^2 = 0.994$
ΔS	$y = (459 \pm 10) x$	$y = (73 \pm 5) x +$	$y = (158 \pm 8) x +$	$y = (66 \pm 5) x +$

	(7 ± 1) $R^2 = 0.998$	(12 ± 1) $R^2 = 0.996$	(9 ± 1) $R^2 = 0.984$	(5.1 ± 0.4) $R^2 = 0.987$
ΔL	$y = (247 \pm 8) x +$ (5.2 ± 0.4) $R^2 = 0.998$	$y = (69 \pm 5) x +$ (22.3 ± 0.2) $R^2 = 0.995$	$y = (152 \pm 17) x +$ (6 ± 1) $R^2 = 0.988$	$y = (29 \pm 3) x +$ (6.7 ± 0.2) $R^2 = 0.988$

На основании приведенных в табл. 15, градуировочных уравнений можно сделать вывод о том, что функция ΔE является многократно более чувствительной характеристикой окрашенных комплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, чем функция ΔF .

Для количественной оценки величины концентрирования вычислили коэффициент распределения (D) по формуле:

$$D = \frac{C_0 - C_{\text{равн}}}{C_{\text{равн}}} \cdot \frac{V}{m}, \quad (16)$$

где C_0 - концентрация элемента в исходном растворе, мг/дм³; $C_{\text{равн}}$ - остаточная равновесная концентрация извлекаемого элемента в растворе, мг/дм³; V - объём исследуемого раствора, дм³; m - масса воздушно-сухого сорбента, г [135]. Рассчитаны предел обнаружения (C_{min}) и предел определения (C_{lim}) по уравнениям: $C_{\text{min}} = 3s_0 / S_b$; $C_{\text{lim}} = 3C_{\text{min}}$, где s_0 – стандартное отклонение фонового сигнала; S_b коэффициент чувствительности, определяемый как тангенс угла градуировочной прямой [136].

Из результатов, представленных в табл. 16, можно заключить, что на основе твердофазной реакции взаимодействия ТМ с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, возможно создать методики концентрирования и определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в водных растворах.

Таблица 16 - Характеристики методики определения ТМ в водном растворе роданином Б, иммобилизованном на Са-монтмориллонитовой глине*

Ион	C_{min} мг/дм ³	C_{lim} мг/дм ³	Диапазон линейности, мг/дм ³	$D, n \cdot 10^4$, см ³ /г	Не мешают, кратные количества
Cu^{2+}	0.0006	0.0018	0.0018–0.1	1.8 ± 0.3	Na^+ 1:11000; K^+ 1:35000; Mg^{2+} 1:1500; Ca^{2+} 1:1500
Zn^{2+}	0.0016	0.0048	0.0048–0.1	1.1 ± 0.2	Na^+ 1:11000; K^+ 1: 35000; Mg^{2+} 1:1500; Ca^{2+} 1:1500
Cd^{2+}	0.0005	0.0015	0.0015–0.1	3.3 ± 0.4	Na^+ 1:25000; K^+ 1:70000; Mg^{2+} 1:2500; Ca^{2+} 1:2500
Pb^{2+}	0.005	0.015	0.015–0.6	3.1 ± 0.4	Na^+ 1:45000; K^+ 1:10000; Mg^{2+} 1:4000; Ca^{2+} 1:4000

Примечание: * — характеристики методики определения ТМ в водном растворе представлены по ΔE

Установлено, что при определении Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} СДО не мешают $n \cdot 10^4$ -кратные избытки Na^+ и K^+ , $n \cdot 10^3$ -кратные избытки Ca^{2+} и Mg^{2+} (табл. 16). Избирательному определению мешают не только совместное присутствие Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} , но и наличие в растворе Fe^{3+} , Co^{2+} , Mn^{2+} в эквивалентных количествах, которые при $pH 5.5 \pm 0.5$ также образуют окрашенные комплексы с роданином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине. Для устранения мешающего влияния этих металлов при их совместном присутствии, в анализируемые растворы сложного состава необходимо вводить маскирующие реагенты.

С целью разработки методики СДО определения ТМ при совместном присутствии анализировали следующие модельные растворы (табл. 17): № 1 раствор, содержащий один определяемый ТМ с концентрацией 0.05 мг/дм³; № 2 раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/дм³ без маскирования; № 3 раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/дм³ с применением соответствующих маскирующих реагентов: при определе-

нии Cu^{2+} – унитиола; Zn^{2+} – ДЭДКNa; Cd^{2+} – винной кислоты; Pb^{2+} – глицина [137].

Таблица 17 - Результаты определения ΔE комплексов ТМ с родамином Б, иммобилизованным на глине* ($V = 100 \text{ см}^3$, $m = 0.3 \text{ г}$, $\tau = 30 \text{ мин}$, $t = 293 \pm 2 \text{ К}$, $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$)

Метал	λ , нм	№ 1	№2	№ 3
Cu^{2+}	575	34±3	92±8	35±3
Zn^{2+}	575	17±1	92±8	17±1
Cd^{2+}	585	26±3	88±8	27± 3
Pb^{2+}	585	13.5±0.4	88±8	13.9±0.4

Примечание: * – № 1 раствор, содержащий один определяемый ТМ с концентрацией 0.05 мг/дм^3 ; № 2 – раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/дм^3 без маскирования; № 3 – раствор, содержащий все определяемые ТМ с концентрацией по 0.05 мг/дм^3 с применением маскирующих реагентов.

Из результатов расчета функции ΔE представленных в табл. 17, видно, что при использовании соответствующего маскирующего реагента можно селективно определить каждый металл в водном растворе в присутствии других ТМ.

3.8 Определение Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде с использованием родамина Б иммобилизованного на Са-монтмориллонитовой глине

Са-монтмориллонитовая глина, модифицированная родамином Б, опробована для концентрирования и количественного определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде методом «введено-найдено». В пробы водопроводной воды объемом по 1 дм^3 вводили ТМ определенной концентрации, добавляли 6 мл разведенной водой H_2SO_4 (1:1), 0.5 г пероксодисульфата аммония для разрушения комплексов ТМ с органическими примесями и окисления марганца(II) до перманганата, хрома(III) до хрома(VI) и ванадия(IV) до ванадия(V), анионные формы которых с родамином Б, иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине не образуют устой-

чивых комплексов. Избыток пероксодисульфата аммония разрушали путем кипячения растворов в течение 10–15 мин. После охлаждения анализируемых проб до комнатной температуры избыток кислоты нейтрализовали 10% раствором NaOH до $\text{pH } 5.5 \pm 0.5$. Затем к пробам воды добавляли 0.5 г NH_4F для маскирования Fe^{3+} , Al^{3+} и Co^{2+} и по 0.5 г маскирующего реагента – унитиола для маскирования Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} при определении Cu^{2+} ; ДЭДКNa для маскирования Cu^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} при определении Zn^{2+} ; винную кислоту для маскирования Cu^{2+} , Zn^{2+} и Pb^{2+} при определении Cd^{2+} ; глицин для маскирования Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} при определении Pb^{2+} [137], перемешивали в течение 5 мин. В подготовленные пробы воды добавляли 0.3 г сорбента и перемешивали в течение 30 минут при комнатной температуре. Контроль процесса сорбции рН-метром серии "ЭКСПЕРТ-001" показал, что только при максимальном содержании ТМ в исследуемой воде рН системы уменьшался не более чем на 0.3 единицы. Поэтому для поддержания рН в системе не вводили фосфатный буфер.

Твердофазные комплексы ТМ с родамином Б, иммобилизованным на Самонтмориллонитовой глине отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и переносили в кювету с $l = 1$ мм для измерения коэффициента диффузного отражения (R) относительно модифицированного сорбента. Значения R комплексов Cd^{2+} и Pb^{2+} определяли при 585 нм, комплексов Cu^{2+} и Zn^{2+} - при 575 нм. Содержание Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в пробах воды рассчитывали по уравнениям градуировочных зависимостей ΔE (табл. 15). Для сравнения дисперсий результатов СДО анализа содержание ТМ в пробах воды параллельно определяли атомно-абсорбционной спектрометрией в элюатах, полученных обработкой окрашенных твердофазных комплексов 10 мл 1 М раствора HCl (табл. 18).

Сравнение величин относительных стандартных отклонений (s_r) результатов определения ионов ТМ методами СДО и ААС (табл. 18), табличных и экспериментальных коэффициентов Фишера (F) и Стьюдента (t) ($F_{\text{экс}} < F_{\text{табл}}$; $t_{\text{экс}} < t_{\text{табл}}$), свидетельствует о близости результатов полученных разными методами, и воспроизводимость обеих методик одинакова, т.е., «дисперсии однородны» [136].

Таблица 18 - Результаты определения ТМ в питьевой воде г. Махачкала СДО и ААС ($n = 5$; $P = 95 \%$; $F_{таб} = 6.4$; $t_{таб} = 2.31$)

Ион	Введено, мкг/дм ³	СДО		ААС ПА		$F_{экс}$	$t_{экс}$
		Найдено, мкг/дм ³	s_r	Найдено, мкг/дм ³	s_r		
Pb ²⁺	0.0	4.9 ± 0.1	0.02	4.7 ± 0.2	0.03	2.1	2.08
	10.0	15.0 ± 0.2	0.01	14.9 ± 0.2	0.01	1.7	1.55
	20.0	25 ± 1	0.04	25 ± 1	0.04	1.4	0.02
Cd ²⁺	0.00	0.10 ± 0.03	0.08	0.08 ± 0.01	0.06	2.8	0.56
	1.0	1.10 ± 0.06	0.04	1.09 ± 0.07	0.05	1.5	0.32
	2.0	2.08 ± 0.05	0.03	2.08 ± 0.04	0.03	1.0	0.51
Zn ²⁺	0.0	80 ± 4	0.04	80 ± 2	0.03	1.8	0.12
	10.0	90 ± 3	0.03	90 ± 2	0.05	2.8	0.07
	20.0	100 ± 3	0.05	98 ± 2	0.07	1.9	0.50
Cu ²⁺	0.0	18 ± 2	0.07	19 ± 1	0.04	2.7	1.82
	10.0	28 ± 2	0.01	29 ± 2	0.02	4.3	2.09
	20.0	38 ± 2	0.04	39 ± 2	0.03	1.7	0.95

Полученные результаты показывают возможность использования данной методики для количественной оценки содержания ТМ в воде, измеряя коэффициенты диффузного отражения твердофазных комплексов. При этом исключается необходимость проведения стадии десорбции ТМ в жидкую фазу и анализа на более дорогостоящей аппаратуре.

Из сравнительной характеристики предложенной и некоторых известных методик определения Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ и Pb²⁺ в воде методом диффузного отражения в которых в качестве матрицы использованы синтетические материалы, видно, что предложенная методика является наиболее чувствительной (табл. 19).

Таблица 19 - Сравнительная характеристика методик определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в воде

Ион	Твердофазный реагент	Предел определения, мг/дм ³	Диапазон определяемых содержаний, мг/дм ³	Литература
Pb^{2+}	СЗ	0.01	0.01–0.1	[134]
	ДФК-ППУ	8.3	8.3–116.0	[103]
	АМБ-ЦН	0.022		[100]
	Гель-БПК	0.079	20.7	[105]
	РБ-Г	0.015	0.015–0.6	Предложенный [138]
Zn^{2+}	СЗ	0.013	0.013–0.13	[134]
	ДФК-ППУ	1.6	1.6–7.8	[103]
	АМБ-ЦН	0.043		[100]
	РБ-Г	0.0048	0.0048–0.1	Предложенный [138]
Cu^{2+}	ДФК-ППУ	0.014	0.014–0.102	[103]
	АМБ-ЦН	0.043		[100]
	РБ-Г	0.0018	0.0018–0.1	Предложенный [138]
Cd^{2+}	ДФК-ППУ	4.50	4.5–62.9	[103]
	РБ-Г	0.0015	0.0015–0.1	Предложенный [138]

Примечание: СЗ–кремнезём, модифицированный тринилоктадециламмонием и комплексом Fe(III) с ксиленоловым оранжевым; ДФК-ППУ – пенополи-

уретан, модифицированный 1,5-дифенилкарбазоном; АМБ-ЦН – амберлит, модифицированный цинконом; Гель-БПГК - желатиновый гель, модифицированный бромпирогаллоловым красным; РБ-Г – Са-монтмориллонитовая глина, модифицированная родамином Б

Кроме того преимуществом разработанного твердофазного реагента является то, что в нем в качестве матрицы использована Са-монтмориллонитовая глина, проявляющая высокую сорбционную активность по ТМ (0.26–0.28 ммоль/г) и химическую стойкость [3]. Модифицирование данной глины родамином Б привело к увеличению емкости сорбента по определяемым ТМ в несколько раз (1.5–2.2 ммоль/г, рис. 21) и образованию окрашенных комплексов ТМ с родамином Б иммобилизованным на Са-монтмориллонитовую глину для определения ТМ в воде.

Таким образом, в результате проведенных исследований разработана высокочувствительная и воспроизводимая методика определения содержания Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} методом СДО в водных растворах, которая апробирована на питьевой воде. Так как Na^+ , K^+ , Mg^{2+} и Ca^{2+} в макроколичествах не мешают сорбции и образованию окрашенных комплексов ионов ТМ с родамином Б иммобилизованным на Са-монтмориллонитовой глине, то предложенная методика может быть успешно использована и при анализе других природных и сточных вод.

ВЫВОДЫ

1. Изучены структурные характеристики, фазовый и химический состав глинистого материала с месторождения бентонитовых глин Левашинского района Республики Дагестан. Исследованная глина относится к кальциевой разновидности монтмориллонита, способной к сорбции различных ионов (в основном, катионов), и при этом она обладает механической устойчивостью и практически не разбухает в водной среде.

2. Исследована сорбция Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов на монтмориллонитовую природную глину, рассчитаны значения кинетических и термодинамических функции сорбции тяжелых металлов на исследуемую глину в интервале температур 288–313 К. Сорбция металлов на природной глине протекает по ионообменному механизму, является эндотермическим и описывается уравнением изотермы Ленгмюра. Кинетика данного процесса представляет собой комбинацию внешней и внутренней диффузионной кинетики с некоторым преобладанием внешней диффузионной кинетики и лучше описывается моделью реакции псевдо-второго порядка. На основании полученных результатов предложена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения тяжелых металлов в водах.

3. Определены сорбционные характеристики обработанной 1 М раствором соляной кислоты монтмориллонитовой глины в статических и динамических условиях по отношению к тяжелым металлам. Предложена и апробирована технологическая схема очистки хромсодержащих сточных вод от тяжелых металлов с использованием исследуемой глины, показано, что данный материал обеспечивает доочистку сточных вод по всем тяжелым металлам до требований ПДК.

4. Имобилизацией родамина Б на глинистый минерал получен высокоэффективный сорбционный материал для индивидуального и группового концентрирования Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} для целей анализа и очистки водных растворов. Полученный материал по сравнению с природным характеризуется сорбционной

емкостью, которая увеличивается в 3.7 – 7.8 раза, в зависимости от природы тяжелого металла.

5. Определены условия концентрирования Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} из водных растворов с использованием глины, модифицированной родамином Б и цветометрические характеристики окрашенных комплексов Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} с родамином Б, иммобилизованным на глине. Рассчитаны коэффициенты распределения тяжелых металлов, установлены граничные концентрации макрокомпонентов воды, не мешающих определению исследуемых металлов с родамином Б, иммобилизованного на глине. Предложены маскирующие реагенты для устранения мешающего влияния определяемых металлов при их совместном присутствии в воде. Предложена методика определения меди, цинка, кадмия и свинца в питьевой воде спектроскопией диффузного отражения. Оценены метрологические характеристики предложенной методики: относительные стандартные отклонения (s_r) результатов анализа проб воды составили 0.01–0.08; предел обнаружения тяжелого металла в питьевой воде и диапазон линейности соответственно составили, мкг/дм³: Cu^{2+} 0.6, 1.8 – 100; Zn^{2+} 1.6, 4.8 – 100; Cd^{2+} 0.5, 1.5 – 100; Pb^{2+} 5.0, 15 – 600.

6. Методики сорбционно-атомно-абсорбционного и твердофазного спектроскопического определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в водных объектах апробированы на образцах реальных вод.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2013 году», 2014. – 463 с.
2. Павлов, Д. В. Ресурсосберегающие очистные сооружения промышленных предприятий / Д. В. Павлов, П. Н. Кисиленко, В. А. Колесников // Чистая вода: проблемы и решения. – 2012. – № 3. – 4. – С. 74-78.
3. Рамазанов, А. Ш. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2014. – Вып. 1. – С. 179-183.
4. Салахутдинова, А. Р. Установка для очистки воды с использованием сорбента на основе опок Астраханской области / А. Р. Салахутдинова, Н. М. Алыков, Н. Н. Алыков // Экология и промышленность России. – 2014. – № 5. – С. 8-12. – DOI: <http://dx.doi.org/10.18412/1816-0395-2014-5-8-12>.
5. Рамазанов, А. Ш. Очистка сточных вод гальванического производства от тяжелых металлов с использованием монтмориллонитовой глины / А. Ш. Рамазанов, Гамил Касим Есмаил // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19. – № 12. – С. 11-15. DOI: [10.18412/1816-039-2015-12-11-15](https://doi.org/10.18412/1816-039-2015-12-11-15).
6. Рамазанов, А. Ш. Кинетика и термодинамика сорбции ионов тяжелых металлов на монтмориллонит содержащей глине / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил, Д. А. Свешникова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, – Вып. 5. – С. 672-682.
7. Meunier, A. Clays / A. Meunier. – Heidelberg: Springer, 2005. – 472 p.
8. Подопригора, Р. В. Минерально-сырьевая база Южного Федерального округа / Р. В. Подопригора, В. И. Голик, А. Ф. Еналдиев // Горный информационно-аналитический бюллетень (Научно-технический журнал). – 2004. – №10. – С. 117-119.
9. Рамазанов, А. Ш. Сорбционные свойства природных глинистых материалов Республики Дагестан / А. Ш. Рамазанов, М. А. Каспарова, И. В. Сараева, Х. А.

- Мирзаева, Г. Р. Рамазанова, Д. Р. Атаев // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2013. – Вып.1. – С. 212-217.
10. Косов, В. И. Использование торфа для очистки вод, загрязненных нефтепродуктами / В. И. Косов, С. Р. Испирян // Вода и Экология: проблемы и решения. – 2001. – № 4. – С. 41-46.
 11. <http://www.irms.ru/r-nerud/glina.php> (Дата обращения 24.12.2013).
 12. Везенцев, А. И. Установление кинетических закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} нативными и магний – замещенными формами монтмориллонитовых глин / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, – Вып. 1. – С. 115-120.
 13. Кондратюк, Е. В. Очистка сточных вод от ионов свинца на модифицированных базальтовых сорбентах / Е. В. Кондратюк, И. А. Лебедев, Л.Ф. Комарова // Ползуновский вестни. – 2006. – № 2. – С. 275-280.
 14. Костин, А. В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А. В. Костин, Л. В. Мосталыгина, О. И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, – Вып. 6. – С. 949-957.
 15. Каньгина, О. Н. К вопросу о сорбционной очистке воды монтмориллонит содержащей глиной / О. Н. Каньгина, А. Г. Четверикова, А. Д. Стрекаловская, О. В. К Варламова // Вестник ОГУ. – 2014. – № 9 (170). – С. 161-163.
 16. Mhamdi, M. Adsorption of lead onto smectite from aqueous solution / M. Mhamdi, H. Galai, N. Mnasri, E. Elaloui, M. Trabelsi-Ayadi // Environ Sci Pollut Res. – 2012. <http://link.springer.com/article/10.1007/s11356-012-1015-9#page-1>.
 17. Wingenfelder, U. Adsorption of Pb and Cd by amine-modified zeolite / U. Wingenfelder, B. Nowack, G. Furrer, R. Schulin // Water Research. – 2005. – V. 39. – P. 3287-3297.
 18. Zuzana, Melichova. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} Ions from Aqueous Solutions on Natural Bentonite / Melichova Zuzana, Hromada Ladislav // Pol. J. Environ. Stud. – 2013. – V. 22, – №. 2. – P. 457-464.

19. Mazurak, O. Using of silicate materials for sewage sorption treatment from heavy metals / O. Mazurak, A. Mazurak, U. Marushchak, O. Pozniak // Вісник Національного університету "Львівська політехніка". – 2014. – № 781. – С. 134-138.
20. Есмаил, Гамил Касим, Сорбция ионов кадмия и свинца из водного раствора прокалённой глиной / Гамил Касим Есмаил, А. Ш. Рамазанов // Вестник Дагестанского государственного университета. – 2013. – Вып. 6. – С. 200-203.
21. Рамазанов, А. Ш. Адсорбция ионов стронция из водных растворов природным алюмосиликатом / А. Ш. Рамазанов, М. Б. Атаев, М. А. Каспарова и др. // Вестник Дагестанского научного центра. – 2011. – № 43. – С. 33-37.
22. Al-Degs, Yahya S., Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies / Yahya S. Al-Degs, Musa I. El-Barghouthi, Ayman A. Issa, Majeda A. Khraisheh, Gavin M. Walker. // Water Research. – 2006. – № 40. – P. 2645-2658.
23. Khachatryan, Sh. V. Heavy metal adsorption by Armenian natural zeolite from natural aqueous solutions / Sh. V. Khachatryan // Chemistry and Biology. – 2014. – № 2. – P. 31-35.
24. Wagner, Alves Carvalho, Removal of Heavy Metals from Wastewater by Brazilian Natural Materials / Alves Carvalho Wagner, de Souza Alves Gisele, Oliveira Souza Arlene, Fontana Juliane, Vignado Carolina // Revista CENIC Ciencias Químicas. – 2005. – V. 36, – No. Especial.
<http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=181620511034>.
25. Abdel Salam, Omar E. A study of the removal characteristics of heavy metals from wastewater by low-cost adsorbents / Omar E. Abdel Salam, Neama A. Reiad, Maha M. ElShafei // Journal of Advanced Research. – 2011. – P. 297-303.
26. Erdem, E. The removal of heavy metal cations by natural zeolites / E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. – P. 309-314.
27. Lukaszczyk, J. Sorbents for Removal Surfactants from Aqueous Solutions. Surface Modification of Natural Solids to Enhance Sorption Ability / J. Lukaszczyk, E.

- Lekawska, K. Lunkwitz, G. Petzold // *J. Appl. Pol. Sci.* – 2004. – № 2. – P. 1510-1515.
28. Wan, Ngah W. S. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A Review / W. S. Wan Ngah, M. A. Hanafiah // *Bioresource. Technol.* – 2008. – V. 99. – P. 3935-3948.
29. Unuabonah, E. I. Adsorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions onto sodium tetraborate-modified Kaolinite clay: Equilibrium and thermodynamic studies / E. I. Unuabonah, K. O. Adebawale, B. I. Olu-Owolabi // *Hydrometallurgy.* – 2008. – V. 93. – P. 1-9.
30. Jiang, M. Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay / M. Jiang, Q. Wang, X. Jin, Z. Chen // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 170. – P. 332-339.
31. Ozdemir, G. Adsorption and desorption behavior of copper ions on Namontmorillonite: Effect of rhamnolipids and pH / G. Ozdemir, S. Yapar // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 166. – P. 1307-1313.
32. Xu, H. Kinetic research on the sorption of aqueous lead by synthetic carbonate hydroxyapatite / H. Xu, L. Yang, P. Wang, Y. Liu // *J. Environ. Manage.* – 2008. – V. 86. – P. 319-328.
33. Nadeem, M. Sorption of cadmium from aqueous solution by surfactant-modified carbon adsorbents / M. Nadeem, M. Shabbir, M. A. Abdullah // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 148. – P. 365-370.
34. Di, Natale F. Experimental and modelling analysis of As(V) ions adsorption on granular activated carbon / F. Di Natale, A. Erto, A. Lancia, D. Musmarra // *Water. Res.* – 2008. – V. 42. – P. 2007-2016.
35. Azizian, S. Adsorption of methyl violet onto granular activated carbon: Equilibrium, kinetics and modeling / S. Azizian, M. Haeritar, H. Bashiri // *Chem. Eng. J.* – 2009. – V. 146. – P. 36-11.
36. Климов, Е. С. Природные сорбенты и комплексоны в очистке сточных вод / Е. С. Климов, М. В. Бузаева / Ульяновский государственный технический университет. – Ульяновск: УлГТУ, 2011. – 201 с.

37. Скитер, Н. А. Природные модифицированные сорбенты для деманганизации и обезжелезивания подземных вод: автореф. дис... канд. техн. наук: 05. 23. 04/ Скитер Наталья Анатольевна. - Новосибирск, 2004. – 24 с.
38. Годымчук, А. Ю. Технология изготовления силикатно-карбонатных сорбентов для очистки воды от катионов тяжелых металлов: автореф. дис...канд. техн. наук: 05. 17. 11/ Годымчук Анна Юрьевна. – Томск, 2003. – 24 с.
39. Wingenfelder, U. Sorption of antimonite by HDTMA-modified zeolite / U. Wingenfelder, G. Furrer, R. Schulin // *Micropor. Mesopor. Mat.* – 2006. – V. 95. – P. 265-271.
40. Wang, Y. Ammonium exchange in aqueous solution using Chinese natural clinoptilolite and modified zeolite / Y. Wang, F. Lin, W. Pang // *J. Hazard. Matter.* – 2007. – V. 142. – P. 160-164.
41. Chutia, P. Arsenic adsorption from aqueous solution on synthetic zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 162. – P. 440-447.
42. Chutia, P. Adsorption of As (V) on surfactant-modified natural zeolites / P. Chutia, S. Kato, T. Kojima, S. Satokawa // *J. Hazard. Matter.* – 2009. – V. 162. – P. 204-211.
43. Christidis, G. Chemical and thermal modification of natural HEU-type zeolitic materials from Armenia, Georgia and Greece / G. Christidis, D. Moraetis, E. Keheyan // *Applied Clay Science.* – 2003. – V. 28. – P. 79-91.
44. Sanhueza, V. Synthesis of ZSM-5 from diatomite: a case of zeolite synthesis from a natural material / V. Sanhueza, U. Kelm, R. Cid, L. Lopez-Escobar // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* – 2004. – V. 79, – № 7. – P. 686-690.
45. Adebawale, K. O. Adsorption of some heavy metal ions on sulfate- and phosphate-modified kaolin / K. O. Adebawale, I. E. Unuabonah, B. I. Olu-Owolabi // *Applied Clay Science.* – 2005. – V. 30. – P. 145-148.
46. Al-Degs, Y. Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite / Y. Al-Degs, M. A. Khraisheh, M. F. Tutunji // *Water Research.* – 2001. – V. 35, – № 15. – P. 3724-3728.

47. Луценко, М. М. Совершенствование технологии очистки стоков гальванических производств от ионов меди и никеля: автореф. дис. ... канд. техн. наук: 05. 23. 04/ Луценко Мария Михайловна – СПб., 2004. – 20с.
48. Tyagi, B. Characterization of surface acidity of an acid montmorillonite activated with hydrothermal, ultrasonic and microwave techniques / B. Tyagi, C. Chudasama, R. Jasra // *Applied Clay Science*. – 2006. – V. 31. – P. 16-28.
49. Jimenez, de Haro M. C. Effect of ultrasound on preparation of porous materials from vermiculite / M. C. Jimenez de Haro, J. L. Perez-Rodriguez, J. Poyato // *Applied Clay Science*. – 2005. – V. 30. – P. 11-20.
50. Патент СССР № 1834704. Способ получения композиционного сорбента UNEKS-C на основе природных глин / Бортун, А. И., Хайнаков, С. А.: заяв. 16.07.91; опуб. 15.08.93, Бюл. – № 30.
51. Патент РФ № 2096081. Способ производства сорбента тяжелых металлов и других загрязнителей на основе глинистых пород / Кнатько, В. М., Щербакова, Е. В.: заяв. 13.04.1993; опуб. 20.11.1997.
52. Патент РФ № 2104777. Способ получения сорбента / Бажанов, А. П.: заяв. 17.07.1996; опуб. 20.02.1998.
53. Патент РФ № 2471549. Сорбент / Буханов, В. Д., Везенцев А. И., Воловичева Н. А. и др.: заяв. 04.04.2011; опуб. 10.01.201, Бюл. – № 1.
54. Везенцев, А. И. Сорбционные свойства нативной, обогащенной и активированной глины месторождения Маслова Пристань Белгородской области по отношению к ионам хрома (III) / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева, С. В. Худякова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2009. – Т. 9, – Вып. 6. – С. 830-834.
55. Везенцев, А. И. Физико-химические характеристики природной и модифицированной глины месторождения поляна Белгородской области / А. И. Везенцев, С. В. Королькова, Н. А. Воловичева // *Сорбционные и хроматографические процессы*. – 2008. – Т. 8, – Вып. 5. – С. 790-795.

56. Иванов, В. М. Сорбция ионов меди(II) висмутолом I, иммобилизованным на природном цеолите / В. М. Иванов, Р. А. Полянсков, А. А. Седова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2005. – Т. 46, – № 1. – С. 61- 65.
57. Сомин, В. А. Умягчение подземных вод с использованием нового сорбента на основе бентонитовых глин / В. А. Сомин, Л. В. Куртукова, Л. Ф. Комарова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19, – № 1. – С. 30-33.
58. Буравлев, В. О. Очистка подземных вод от соединений марганца на сорбенте из модифицированного базальтового волокна / В. О. Буравлев, Л. Ф. Комарова, Е. В. Кондратюк, Л. В. Куртукова // Экология и промышленность России. – 2015. – Т. 19, – № 2. – С. 13-17.
59. Бюрниева, У. Г. Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием полимерных сорбентов, модифицированных азосоединениями: дисс. ... канд. хим. Наук: 02. 00. 02 / Бюрниева Ульзана Гамзатовна- Дагестанский гос. ун-т – Махачкала, 2009. – 111 с.
60. Кузьмин, Н. М. Концентрирование следов элементов / Н. М. Кузьмин, Ю. А. Золотов - М.: Наука, 1988. – 268 с.
61. Золотов Ю. А. Концентрирование микроэлементов / Ю. А. Золотов, Н. М. Кузьмин – М.: Химия, 1982. – 288 с.
62. Мицуике, А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике - М.: Химия, 1986. – 151 с.
63. Москвин, Н. Л. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Н. Л. Москвин, Л. Г. Царицина. - Л.: Химия, 1991. – 256 с.
64. Золотов, Ю. А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа / Ю. А. Золотов, Г. И. Цизин, Е. И. Моросанова, С. Г. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, – № 1. – С. 41- 66.
65. Purzunska, Kristina, Preconcentration of cadmium with use various of sorbents in system flow-injection analysis / Kristina Purzunska, J. Calataud Martines, J. V. GarsiaMateo // Shem. Anal. – 2001. – Vol. 46, – № 4. – С. 539-546.
66. Bakırcıoğlu, Yasemin. Determination of Cadmium, Copper, and Zinc by Flame Atomic Absorption Spectrometry after preconcentration using a DETA (diethylene-

- triamine) polymer / Yasemin Bakırcıoğlu, Gulay Seren, Suleyman Akman // *Anall. lett.* – 2001. – Vol. 34, – № 3. – P. 439-447.
67. Неудачина, Л. К. Синтез и сорбционные свойства новых хелатообразующих сорбентов с неорганической основой и функциональными группами в-аланина / Л. К. Неудачина, Д. В. Еремин, Ю. А. Скорик, Ю. Г. Ятлук, Н. В. Лакиза // *Материалы VII конференции «Аналитика Сибири и Дальнего востока».* – 2004. <http://www.anchem.ru/literature/books/asdv-2004/030.asp>.
68. Ахмедов, С. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение меди, железа и цинка в питьевых и природных водах / С. А. Ахмедов, М. А. Бабуев // *Вестник Дагестанского научно-центра.* – 2002. – № 13. – С. 55-57.
69. Lessi, Pedro. Sorption and preconcentration of metal ions on silica gel modified with 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole / Pedro Lessi, Filho Newton L. Dias, Jose C. Moreira, Joaquim T. S. Campos // *Anal. chim. Acta.* – 1996. – V.327, – №2. – P. 183-190.
70. Гамзаева, У. Г. Групповое концентрирование Zn, Cu, Cr и Mn модифицированными сорбентами и их определение в биологических объектах / У. Г. Гамзаева, С. Д. Татаева, С. А. Ахмедов // *Материалы 5 Всероссийск. конф. по анализу объектов окружающей среды с межд. участием.* СПб. – 2003. – С. 313.
71. Alikov, Nariman M. Sorption concentration by sorbent CB–1 in order to further determination of lead, copper, zinc, cadmium and mercury from water-soltsistem / Nariman M. Alikov, Anna S. Resnyanskaya // *Int. Congr. Anal. chem. Moscow.* – 1997. – P.24.
72. 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 // *Журн. аналит. химии.* – 1992. – Т. 47, – №5. – С. 787-790.
73. 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 и др. // *Заводская лаборатория.* – 1992. – Т. 58, – №3. – С. 8-9.

74. 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.
75. 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, А. В. Дьяченко, В. А. Голосницкая // Новочерк. Гос. ун-т. – Новочеркасск. Библиогр.: 4 назв. – Рус. – Деп. в ВИНТИ 29.08.97, №2771 – В97 – 1997. – 6 с.
76. 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.
77. 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.
78. Kubota, Lauro T. Adsorption of metal ions from ethanol on an iminosalicyl – modified silica gel / Lauro T. Kubota, Jose C. Moreira, Yoshitaka Gashikem // Analyst. – 1989. – V.114, – №11. – P. 1385-1388.
79. Tong, A. Pre-concentration of copper, cobalt and nickel with 3-methyl-1-phenyl-4-stearoyl-5-pyrazolone loaded on silica gel / A. Tong, Yoshifumi Akama, S. Tanaka // Analyst. – 1990. – V.115, – №7. – P. 947-949.
80. 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. Oskotskaya, V. Anikin, R. Grebennikova, D. Salikhiv, G. Karpushina, D. Ignatov, A. Diachenko, Y. Rozovskij, Y. Zibarova // International Congress on Analytical Chemistry Abstracts. Moscow. – 1997. – V. 2, – № 38. – 58p.
81. Тихомирова, Т. И. Концентрирование некоторых переходных металлов на кремнеземе с привитыми группами иминодиуксусной кислоты / Т. И. Тихо-

- мирова, М. В. Лукьянова, В. И. Фадеева, Г. В. Кудрявцев, О. В. Шпигун // Журн. аналит. химии. – 1993. – Т.48, – №1. – С. 73-77.
82. Nakagowa, Koichi. Concentration of same metal ions using 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(N-propyl-N-sulphopropylami-no) phenol and C18 bonded silica gel / Koichi Nakagowa, Kensaki Maraguchi, Toshio Ogota // Anal. Sci. – 1998. – V.14, – №2. – P.317-320.
83. Неудачина, Л. К. Кинетика сорбции ионов тяжелых металлов придиэтилированным аминопропилсилоксаном / Л. К. Неудачина, Ю. С. Петрова и др. // Аналитика и контроль. – 2011. – Т.15, – № 1. – С. 87- 95.
84. 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.
85. Костенко, Е. Е. Твердофазная спектрофотометрия – эффективный метод определения тяжелых металлов в пищевых объектах / Е. Е. Костенко, М. И. Штокало // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т.59, – № 12. – С. 1276-1282.
86. 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 // Журн. аналит. химии. – 2005. – Т.60, – № 12. – С. 1251-1254.
87. Дедкова, В. П. Тест-метод отдельного ртути (II), кадмия и свинца из одной пробы на волокнистом сорбенте ПАНВ-АВ-17 / В. П. Дедкова, О. П. Швоева, С. Б. Савин // Журн. аналит. химии. – 2006. – Т.61, – № 8. – С. 880-885.
88. Бабуев, М. А. Сорбционно-атомно-абсорбционное определение кадмия (II) в природных водах / М. А. Бабуев, Н. Н. Басаргин, Р. Х. Арсланбейков, Ю. Г. Розовский, М. А. Касумова // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2011. – Т. 77, – № 8. – С. 3-5.
89. Зейналов, Р. З. Концентрирование и определение меди, цинка и кадмия хелатообразующим модифицированным сорбентом / Р. З. Зейналов, С. Д. Татаева, Н. И. Атаева // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, – № 1. – С. 89-96.

90. 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.
91. Брыкина, Г. Д. Получение, свойства и практическое применение кремнеземов, химически модифицированных тиазольными азосоединениями / Г. Д. Брыкина, Л. С. Крысина и др. // Журн. аналит. химии. – 1989. – Т.44, – № 12. – С. 2186-2190.
92. Первова, И. Г. Сорбционно-аналитические свойства минеральных сорбентов с иммобилизованными гетарилформазаиновыми группировками / И. Г. Первова, Т. И. Маслакова, Т. В. Скорых, Т. А. Мельник, И. Н. Липунов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2009. – Т. 9, Вып. 3. – С. 383-390.
93. 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. – С. 409.
94. 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. Библиогр: Знач. – Рус. – Деп. В ВИНТИ 04.08.97, №2606 –В97 –1997. – 8с.
95. Шилина, А. С. Сорбционная очистка природных и промышленных вод от катионов тяжелых металлов и радионуклидов новым типом высокотемпературного алюмосиликатного адсорбента / А. С. Шилина, В. К. Милинчук // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, – Вып. 2. – С. 237-245.
96. Саввин, С. Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С. Б. Саввин, В.

- П. Дедкова, О. П. Швоева // Успехи химии. – 2000. – Т. 69, – № 3. – С. 203-217.
97. Иванов, В. М. Химическая цветометрия: возможности метода, области применения и перспективы / В. М. Иванов, О. В. Кузнецова // Успехи химии. – 2001. – Т. 70, – № 5. – С. 411-428.
98. Лосев, В. Н. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметилен-гуанидином и сульфопроизводными органических реагентов / В. Н. Лосев, С. Л. Дидух // Журн. Сибирского фед. ун-та. Химия 1. – 2010. – № 3. – С. 64-72.
99. Холин, Ю. В. Кремнезем, химически модифицированный бензоилгидроксиламинол, в сорбции и твердофазном спектрофотометрическом определении Fe(III) / Ю. В. Холин, И. В. Христенко // Журн. прикл. химии. – 1997. – Т. 70, – № 6. – С. 939 - 942.
100. Татаева, С. Д. Групповое концентрирование и спектроскопическое определение некоторых d-элементов / С. Д. Татаева, А. Ш. Рамазанов, К. Э. Магомедов // Аналитика и контроль. – 2012. – Т. 16, – № 4. – С. 394-398.
101. Иванов, В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В. М. Иванов, Г. А. Кочелаева // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2001. – Т. 42, – № 2. – С. 103-105.
102. Иванов, В. М. Сорбционно-флуориметрическое определение цинка / В. М. Иванов, Е. В. Антонова // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. – 2010. – Т. 51, – № 4. – С. 307-314.
103. Никитина, Н. А. Твердофазные аналитические реагенты на основе дифенилкарбазона / Н. А. Никитина, Е. А. Решетняк, И. В. Христенко, Ю. В. Холин, Я. А. Бондаренко, В. Н. Шевченко, В. В. Хулап // Вісник Харківського національного університету. – 2012. – № 1026. – С. 200-211.
104. Темердашев, З. А. Тест-определение свинца с помощью тонкослойных сорбентов риб-металл-тест / З. А. Темердашев, В. М. Островская, Т. Б. Починок, А. В. Карякина, П. В. Тарасова // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2010. – № 2. – С. 81-86.

105. Починок, Т. Б. Сорбционно-спектроскопическое определение Pb(II) с бромпирогаллоловым красным, иммобилизованным в отвержденный желатиновый гель / Т. Б. Починок, П. В. Анисимович, З. А. Темердашев, Е. А. Решетняк // Аналитика и контроль. – 2013. – Т. 17, – № 4. – С. 477-484.
106. Анисимович, П. В. Визуальное тест-определение Pb(II) с использованием индикаторной желатиновой пленки / П. В. Анисимович, З. А. Темердашев, Т. Б. Починок, Е. А. Решетняк, Т. С. Смоленская, О. Ю. Ломакина // Аналитика и контроль. – 2014. – Т. 18, – № 3. – С. 328 - 337.
107. Починок, Т. Б. Использование тонкослойных сорбентов на основе пирогаллолового красного для тест-определения свинца / Т. Б. Починок, В. М. Островская, П. В. Тарасова, В. В. Хадеева, Е. В. Артюх, А.С. Перегудов // Экологический вестник научных центров ЧЭС. – 2010. – № 3. – С. 37-42.
108. Коростелев, П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе / П. П. Коростелев. – М.: Металлургия, 1977. – 400 с.
109. Morteza, Bahram. Modeling and Optimization of Removal of Rhodamine - B from Wastewaters by Adsorption on Modified Clay / Bahram Morteza, Talebi Robabeh, Naseri Abdolhossein // Chiang Mai J. Sci. – 2014. – № 41. – P. 1230-1240.
110. Ellass, K. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies to study the sorption of Rhodamine-b by moroccan clay / K. Ellass, A. Laachach, M. Azzi // Global NEST Journal. – 2013. – V. 15, – №. 4. – P. 542 - 550.
111. Hajira, Tahir. Physiochemical Modification and Characterization of Bentonite Clay and Its Application for the Removal of Reactive Dyes / Tahir Hajira, Sultan Muhammad, Qadir Zainab // International Journal of Chemistry. – 2013. – V. 5, – №. 3. – P. 19-34.
112. Khulood, A. S. AL-Saadi. Adsorption of dye rhodamine b by iraqi bentonite clay / AL-Saadi. A. S. Khulood, AL-Mammer Dunya Edan and Al-safi. A. J. Saria // Journal of Al-Nahrain University. – 2007. – V. 10. – P. 109-117.
113. Anderson, J. R. Structure of metallic catalysis / J. R. Anderson. – New Vork: Acodemic press, 1975. – 258p.

114. ГОСТ 20255.1-89. Методы определения статической обменной емкости. ИПК. Изд-во стандартов, Москва.
115. Рунов, В. К. Оптические сорбционно-молекулярно-спектроскопические методы анализа. Методические вопросы количественных измерений в спектроскопии диффузного отражения / В. К. Рунов, В. В. Тропина // Журн. аналит. химии. – 1996. – Т. 1, – № 1. – С. 71-77.
116. Алосманов, Р. М. Исследование кинетики сорбции ионов свинца и цинка фосфорсодержащим катионитом / Р. М. Алосманов // Вестн. Моск. ун-та. Сер.2.Химия. – 2011. – Т. 52, – № 2. – С. 145-148.
117. Сигодина, А. Б. Кинетика ионного обмена на сульфокатионитах / А. Б. Сигодина, Н. И. Николаев, Н. Н. Туницкий // Успехи химии. – 1964. – Т. XXXIII, – Вып. 4. – С. 440-461.
118. Свешникова, Д. А. Сорбция ионов рубидия из водных растворов активированными углями / Д. А. Свешникова, К. Г. Кунжуева, Д. Р. Атаев, А. Ш. Рамазанов, М. М. Гафуров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т.12, – №. 5. – С. 789-796.
119. Choy, K. K. H. Film and intraparticle mass transfer during the adsorption of metal ions onto bone char / K. K. H. Choy, D. C. K. Ko, Ch. W. Cheung, J. F. Porter, G. McKay // J. Colloid and Interface Sci. – 2004. – V. 271. – P. 284-295.
120. Бойд, Д. Е. Хроматографический метод разделения ионов / Д. Е. Бойд, А. В. Адамсон, Л. С. Майерс. – М.: ИЛ., 1969. – 333 с.
121. Тимофеев Д. П. Кинетика адсорбции / Д. П. Тимофеев. – М.: Изд-во Академии наук СССР, 1962. – 252 с.
122. Киекпаев, М. А. Исследование кинетики сорбции йода на высокоосновные иониты гелевой структуры / М. А. Киекпаев, Э. В. Строева // Вестник ОГУ. – 2006. – №5. – С. 35-39.
123. Пименова, Л. А. Исследование кинетики сорбции и механизма взаимодействия ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4ПХ2

- / Л. А. Пименова, Е. Л. Нестерова // *Фундаментальные исследования*. – 2008. – № 4. – С. 24-28.
124. Кировская, И. А. *Адсорбционные процессы* / И. А. Кировская. Иркутск: Изд-во Иркутского ун-та, 1995. – 304 с.
125. Karapinar, N. Adsorption behaviour of Cu^{2+} and Cd^{2+} onto natural bentonite / N. Karapinar, R. Donat // *Desalination*. – 2009. – V. 249. – P. 123-129.
126. Zuzana, Melichova. Removal of Pb^{2+} ions from aqueous solutions by Slovak Bentonites / Melichova Zuzana, Hromada Ladislav, Luptakova Andrea // *Rev. Roum. Chim.* – 2014. – V. 59, № 3 – 4. – P. 165-171.
127. Hamidpour, M. Kinetic and isothermal studies of cadmium sorption onto bentonite and zeolite / M. Hamidpour, M. Kalbasi, M. Afyuni, H. Shariatmadari // *Int. Agrophys.* – 2010. – № 24. – P. 253-259.
128. Huang, X. Thermodynamics and kinetics of cadmium adsorption onto oxidized granular activated carbon / X. Huang, N. Gao, Q. Zhang // *J. Environ Sci.* – 2007. – V. 19. – P. 1287-1292.
129. Щербов, Д. П. *Аналитическая химия кадмия* / Д. П. Щербов, М. А. Матвеев. – М.: Наука, 1973. – 256 с.
130. Живописцев, В.П. *Аналитическая химия цинка* / В.П. Живописцев, Е.А. Селезнева. – М.: Наука, 1975. – 221 с.
131. Zvi, Grauer. Sorption of Rhodamine B by Montmorillonite and Laponite. / Grauer Zvi, B. Adina, Malter, Yariv Shmuel, Avnir David // *Colloids and Surfaces*. – 1987. – № 25. – P. 41-65.
132. Пат.2563011 РФ, МПК В01И20/12, В01И20/30. Способ получения сорбента для очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и сорбент / А. Ш. Рамазанов, Г. К. Есмаил, заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «Дагестанский государственный университет». – № 2014108835/05. Заявл. 06.03 2014, Опубл. 10.09. 2015, Бюл. № 25. – 1с.
133. *Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе* / Ю. А. Золотов и [др.]. – М.: Наука, 2007. – 320 с.

134. Запорожец, О. А. Тест-определение свинца и цинка в воде с использованием иммобилизованного на кремнеземе ксиленолового оранжевого / О. А. Запорожец, Л. Е. Цюкало // Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, – № 4. – С. 434-439.
135. Сальникова, Е. В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов / Е. В. Сальникова, М. Л. Мурсалимова, А. В. Стряпков. Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.
136. Гармаш, А. В. Метрологические основы аналитической химии / А. В. Гармаш, Н. М. Сорокина. – М.: МГУ, 2012. – 47 с.
137. Пятницкий, И. В. Маскирование и демаскирование в аналитической химии / И. В. Пятницкий, В. В. Сухан. – М.: Наука, 1990. – 222 с.
138. Рамазанов, А. Ш. Определение меди, цинка, кадмия и свинца в воде методом спектроскопии диффузного отражения / А. Ш. Рамазанов, Гамил Касим Есмаил // Аналитика и контроль. – 2015. – Т. 19. – № 3. С. 259-267. DOI: 10.15826/analitika.2015.19.3.002.