

4

На правах рукописи

СИМАКОВ Петр Евгеньевич

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МИКРОКОЛИЧЕСТВ
МОЛИБДЕНА (VI), ЦИРКОНИЯ (IV) И ТИТАНА (IV) В ПОРОДАХ И
СПЛАВАХ ПОЛИМЕРНЫМИ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ
СОРБЕНТАМИ**

Специальность 02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва – 2010

С. С. 1

Работа выполнена на кафедре химии Орловского государственного
университета

Научный руководитель доктор химических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ
Басаргин Николай Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Дмитриенко Станислава Григорьевна

доктор химических наук, профессор
Мустафин Дмитрий Исхакович

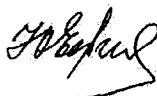
Ведущая организация Институт геохимии и аналитической
химии им. В.И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится «27» января 2010 года в _____ часов на
заседании диссертационного совета Д 212.120.05 в Московской государственной
академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова по адресу:
119571 г. Москва, пр-т Вернадского, д.86 в _____ ауд.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МИТХТ
им. М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «17» декабря 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.120.05



Ефимова Ю.А.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Анализ природных объектов сложного химического состава, содержащих микроколичества молибдена (VI), циркония (IV), титана (IV) принадлежит к наиболее трудоемким процедурам аналитической химии и является актуальной задачей современной аналитической практики. Прямое определение микроэлементов в природных и технических объектах сложного состава в присутствии макроколичеств мешающих фоновых элементов приводит к значительному снижению точности и чувствительности определения современными физико-химическими методами анализа. Широкое многообразие объектов, содержащих микроколичества молибдена, циркония, титана делает необходимым разработку высокоизбирательных, высокочувствительных и экспрессных методов определения этих элементов в лабораторных условиях. В этом плане перспективны исследования, направленные на повышение чувствительности и избирательности сорбционно-спектрофотометрических методов анализа.

Успешного решения подобных задач можно достичь сочетанием предварительного избирательного выделения (концентрирования) элементов полимерными комплексообразующими сорбентами (ПКС). Важной характеристикой ПКС является наличие в их структуре химически активных функциональных аналитических групп (ФАГ), реагирующих с определяемым ионом микроэлемента с образованием хелатного комплекса. Концентрирование с помощью ПКС позволяет значительно снизить пределы определения элементов, устранить влияние макрокомпонентов матрицы и улучшить метрологические характеристики методов определения.

Перспективным является целенаправленный выбор, синтез и применение ПКС в анализе на основе установления количественных функциональных корреляций между строением, свойствами ФАГ ПКС с одной стороны и аналитическими характеристиками их комплексов с другой. Поэтому исследованиям такого характера в работе уделено особое внимание.

Данная работа является продолжением исследований, выполненных по Проекту №095-03-09126а Российского Фонда Фундаментальных исследований Российской академии наук, научный руководитель проекта профессор, д.х.н. Басаргин Н.Н.: «Теоретические и экспериментальные исследования в области корреляций между физико-химическими свойствами органических полимерных сорбентов и аналитическими параметрами процесса сорбции микроэлементов. Разработка эффективных методов концентрирования и определения микроэлементов».

Цели работы

Систематическое физико-химическое и аналитическое изучение класса моно- и дизамещенных полимерных комплексообразующих сорбентов, содержащих в своей структуре *o,o'*-диокси-(1-азо-1')-функциональную аналитическую группировку и различной электронной природы заместители (-Cl, -SO₃H, -NO₂, -COOH).

Разработка и внедрение в аналитическую практику новых эффективных комбинированных методик концентрирования выделения и спектрофотометрического определения микроколичеств ($n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-5}$ %) молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV) в анализе природных и технических объектов (горные породы, стали и сплавы) с использованием полимерного комплексообразующего сорбента, обладающего высокой избирательностью, сорбционной емкостью, полнотой извлечения и хорошими кинетическими свойствами.

Реализация поставленных целей предусматривает решение следующих экспериментальных и теоретических задач:

- изучение процессов сорбции и десорбции микроколичеств молибдена, циркония, титана;
- установление вероятного химизма комплексообразования ионов Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) с изучаемыми сорбентами;
- установление зависимости между кислотно-основными свойствами ($pK_{\text{нов}}$) ФАГ сорбентов и аналитическими параметрами сорбции: pH_{50} сорбции изучаемых элементов и констант устойчивости их хелатов ($Ig\beta$);
- выбор наиболее перспективного в аналитическом отношении сорбента для разработки эффективных методик концентрирования (выделения) и определения микроколичеств молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV) с учетом специфики химического состава объектов анализа.

Научная новизна

Систематически исследована индивидуальная сорбция микроколичеств Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) синтезированными полимерными комплексообразующими сорбентами, содержащими в своей структуре *o,o'*-диокси-(1-азо-1')-функциональную аналитическую группировку и различной электронной природы заместители (-Cl, -SO₃H, -NO₂, -COOH).

Впервые, на примере изученных систем сорбент - молибден (цирконий, титан) установлены, описаны графически и математическими уравнениями корреляции типа: $pH_{50} - pK_{\text{OH}}$, $pH_{50} - \sigma$, $Ig\beta - pK_{\text{OH}}$, $Ig\beta - \sigma$. Установленные корреляции являются основой количественного прогноза для выбора, направленного синтеза и применения сорбентов данного класса в неорганическом анализе, а также служат подтверждением правильности полученных экспериментальных данных.

Определены оптимальные условия индивидуального концентрирования (выделения) молибдена, циркония, титана; обсужден вероятный химизм процесса сорбции этих элементов; показана перспективность использования для избирательного концентрирования Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) сорбента полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензола в анализе природных и технических объектов (горные породы, стали и сплавы).

Практическая значимость работы

В результате проведенных исследований разработаны новые комбинированные сорбционно-спектрофотометрические методики концентрирования (выделения) и определения ($n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-5}$ %) Mo(VI), Zr(IV),

Ti(IV) с применением комплексообразующего сорбента полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензола в горных породах, сталях и сплавах.

Разработанные методики концентрирования (выделения) и последующего спектрофотометрического определения изучаемых элементов апробированы в лаборатории анализа минеральных веществ ИГЕМ РАН, лаборатории ООО «Стандарт-Сервис», что подтверждено экспертными заключениями.

На защиту выносятся:

1. Результаты исследований физико-химических и аналитических характеристик сорбентов, их комплексов с элементами и процессов индивидуальной сорбции и десорбции молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV).

2. Экспериментально установленные для изученных систем «сорбент молибден (цирконий, титан)» и описанные графически и математическими уравнениями корреляции типа: $pH_{50} - pK_{OH}$, $pH_{50} - \sigma$, $lg\beta - pK_{OH}$, $lg\beta - \sigma$.

3. Вероятный химизм реакции комплексообразования в изученных системах.

4. Новые комбинированные методики концентрирования, выделения и последующего спектрофотометрического определения микроколичеств Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) сорбентом полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом в анализе горных пород, сталей и сплавов.

Апробация работы

Результаты работы доложены на XV Российской студенческой научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2005г.), III семинаре «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул» (Иваново, 2007г.), IV региональной научной конференции «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии» (Пермь, 2008г.), XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов» (Москва, 2009г.), I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (Курск 2009г.), а так же на ежегодных отчетных научных конференциях Орловского государственного университета.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 5 статей (из них 3 статьи в реферируемых журналах, рекомендованных ВАК), 5 тезисов докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, обзора литературы (глава I), экспериментальной части (главы II-V), выводов, списка литературы и приложения (акты апробации разработанных методик). Работа изложена на 146 страницах машинописного текста, содержит 30 рисунков, 11 таблиц и 149 литературных ссылок.

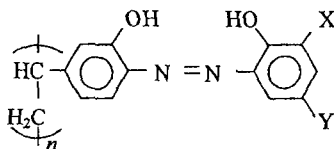
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В введении обоснована актуальность проблемы, научная новизна и практическая значимость работы, сформулированы цели и задачи исследования.

В первой главе рассмотрены особенности поведения молибдена, циркония, титана в растворах, приведены данные по константам гидролиза ионов этих элементов. Показано воздействие ионов молибдена(VI) на организм человека. На основании обзора литературы обсуждены сорбционные методы концентрирования молибдена, циркония, титана при их определении в различных объектах. Отмечены достоинства и недостатки методов, которые сопоставлены по степени концентрирования, избирательности, доступности и удобству применения при анализе сложных природных и технических объектов. Показаны преимущества (избирательность, эффективность концентрирования, простота процессов сорбции и десорбции) использования полимерных комплексообразующих сорбентов, содержащих ФАГ в полимерной матрице, для выделения (концентрирования) микроэлементов из природных и технических объектов сложного химического состава. Обоснована необходимость поиска, изучения и применения новых полимерных комплексообразующих сорбентов для концентрирования (выделения) Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) в анализе природных и технических объектов, содержащих большие количества матричных макроэлементов.

Во второй главе описана методика экспериментальных исследований. В работе использованы моно- и дивалентные полимерные комплексообразующие сорбенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры марки 15/100 с *o,o'*-диокси-(1-азо-1')-функциональной аналитической группировкой, синтезированные в ЦХЛ ИГЕМ РАН.

Изучаемые сорбенты (фрагмент структуры с ФАГ):



№ сорбента	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X заместители	H	H	H	H	SO ₃ H	SO ₃ H	SO ₃ H	NO ₂	COOH
Y заместители	H	Cl	SO ₃ H	NO ₂	Cl	SO ₃ H	NO ₂	NO ₂	SO ₃ H

При проведении исследований использовали комплекс современных химических и физико-химических методов исследования (методы определения констант устойчивости образующихся комплексов, ИК-спектроскопия,

квантово-химические расчеты структур сорбентов и их комплексов с элементами и др.).

Основными физико-химическими свойствами полимерных комплексообразующих сорбентов являются сорбционные свойства (степень сорбции – R , %; pH_{opt} и pH_{50} сорбции; сорбционная емкость сорбента – SEC , мг/г; время и температура сорбции – τ и t °С, коэффициент распределения (D) элемента в системе «раствор - сорбент»); кислотно-основные свойства ФАГ сорбента (pK_{ion}); прочность образующихся полихелатов ($Ig\beta$).

Сорбцию изучаемых катионов элементов исследовали в статических условиях. Степень сорбции элементов (R) определяли по концентрации элемента после проведения сорбции в фильтрате и (или) в фазе сорбента.

Величины pH_{opt} и pH_{50} определяли по графикам зависимости степени извлечения элемента (R ,%) от кислотности среды для каждого сорбента; оптимальное время и температуру сорбции при pH_{opt} - последовательно измеряя эти параметры; SEC_{Me} устанавливали, анализируя содержание элементов в сорбенте и равновесном растворе после сорбции в оптимальных условиях, меняя количество введенного элемента. Оценку избирательности действия комплексообразующих сорбентов проводили по экспериментальным данным о массовых кратных количествах сопутствующих элементов, не мешающих сорбции изучаемого элемента. Значение коэффициентов распределения D для каждой из сорбционных систем находили из изотерм сорбции, представляющих собой зависимость содержания сорбируемого катиона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного катиона в растворе.

Для определения величин $Ig\beta$ был использован потенциометрический метод.

При изучении сорбционных процессов концентрацию элементов в анализируемых растворах определяли на спектрофотометре СФ-46 с применением реагентов тихроминна [Mo(VI), Ti(IV)] и арсеназо III [Zr(IV)]. Значения pH растворов измеряли на иономере И-500 с точностью измерения $\pm 0,05$ ед. pH . Условия снятия ИК-спектров: ИК-спектрометр с Фурье-преобразованием Infracum-FT, шаг сканирования - 4см^{-1} , число сканов – 16. Диапазон сканирования $4000\text{-}500\text{ см}^{-1}$. Пробоподготовка – таблетирование с бромидом калия.

В третьей главе обсуждены результаты определения оптимальных условий взаимодействия ПКС с катионами исследуемых элементов; предложен и обоснован на основе комплекса данных вероятный химизм комплексообразования Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) с изучаемыми сорбентами.

Определены оптимальные условия и параметры процесса концентрирования молибдена, циркония, титана (pH_{opt} , pH_{50} , R %-степень сорбции, t °С, τ мин, SEC_{Me} , D). Установлено, что количественная сорбция молибдена наблюдается в интервале кислотности pH 1,3-5,0 в течение 80 мин.; циркония – в интервале кислотности 1 М HCl - pH 5,0 в течение 120 мин.; титана - в интервале кислотности pH 1,0-4,5 в течение 90-110 мин. при

комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) и перемешивании на магнитной мешалке. Степень извлечения элементов составляет 98-100%. Величины СЕС находятся в диапазоне 6,0-8,0 мг Мо/г сорбента, 5,4-7,0 мг Zr/г сорбента, 5,2-7,2 мг Ti/г сорбента. Полученные данные представлены в табл. 1.

Таблица 1

Физико-химические и аналитические характеристики сорбентов и процесса сорбции молибдена, циркония, титана

($t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$, $\mu = 1$, R 98-100%)

№	Название сорбента	Me	pK'он*	pH _{отг.}	τ , мин	СЕС _{Me} , мг/г	lg β	D10 ³ , мл/г
1	Полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2-оксibenзол	Mo	8,29	3,5-5,0	80	6,2	12,60	17
		Zr		2,0-5,0	120	5,4	13,82	21
		Ti		2,6-4,5	110	5,6	12,50	15
2	Полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2-окси-5-хлорбензол	Mo	8,04	3,2-5,0	60	6,4	12,20	19
		Zr		1,6-4,5	100	5,6	13,42	14
		Ti		2,2-4,5	100	5,8	12,22	18
3	Полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2-окси-5-сульфобензол	Mo	7,69	3,0-4,5	60	7,4	10,80	15
		Zr		1,4-3,6	120	6,5	12,90	24
		Ti		2,0-4,0	110	6,2	11,55	18
4	Полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2-окси-5-нитробензол	Mo	7,39	2,8-4,5	60	6,8	10,40	20
		Zr		1,2-3,6	120	5,8	12,42	38
		Ti		1,4-3,5	110	6,0	11,20	18
5	Полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2-окси-5-хлор,3-сульфобензол	Mo	7,86	2,4-4,0	60	6,0	11,65	26
		Zr		1,0-3,2	100	5,0	13,14	28
		Ti		1,8-4,0	100	5,2	11,62	16
6	Полистирол-2-окси(1-азо-1')-2-окси-3,5-дисульфобензол	Mo	7,70	2,0-4,0	70	7,0	10,00	24
		Zr		0,5-2,2	100	6,2	13,04	34
		Ti		1,6-4,0	100	5,8	11,13	20
7	Полистирол-2-окси(1-азо-1')-2-окси-5-нитро-3-сульфобензол	Mo	7,47	1,5-4,0	60	7,6	9,60	18
		Zr		1M HCl -2,5	100	6,8	12,56	26
		Ti		1,2-3,5	90	7,0	9,58	24
8	Полистирол-2-окси(1-азо-1')-2-окси-3,5-динитробензол	Mo	7,33	1,3-4,0	60	8,0	9,20	22
		Zr		1M HCl -2,5	120	7,0	12,36	32
		Ti		1,0-3,5	90	7,2	9,50	28
9	Полистирол-2-окси(1-азо-1')-2-окси-5-сульфо-3-карбоксібeнзол	Mo	8,20	3,2-5,0	80	7,5	12,40	16
		Zr		2,0-5,0	120	6,8	13,67	24
		Ti		2,8-3,6	110	7,0	12,46	18

* Литературные данные [Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р. и др. Теоретические и практические аспекты применения полимерных хелатообразующих сорбентов с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой в анализе объектов окружающей среды на содержание Be, Cd, Se, Y, Co, Ni. Монография, т.1. Орел: ОГУ, «Картуш», 2006, 176 с.]

Установлено, что на процесс сорбции значительное влияние оказывает природа элементов, особенности поведения их ионов в растворах с одной стороны и свойства используемых сорбентов с другой. Введение в структуру сорбента электроноакцепторных заместителей приводит к смещению pH сорбции элементов в более кислую область (рис.1). При сравнении pH_{отг}

сорбции элементов на сорбенте показано, что pH_{opt} уменьшается в ряду молибден(VI)>титан(IV)>цирконий(IV) (рис.2).

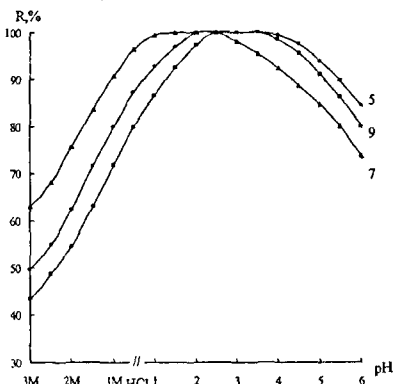


Рис.1. Влияние $[H^+]$ на сорбцию ионов $Ti(IV)$ сорбентами № 5,7,9 [условия: 25 мг сорбента, 25 мкг элемента, объем раствора 25 мл, $t=20\pm 2^\circ C$]

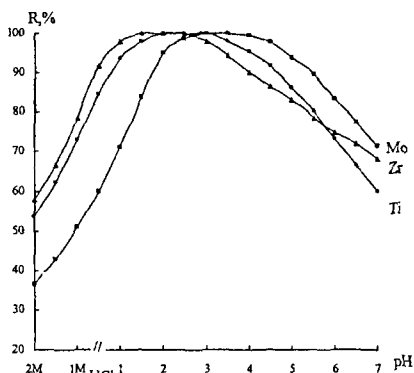


Рис.2. Влияние $[H^+]$ на сорбцию ионов $Mo(VI)$, $Zr(IV)$, $Ti(IV)$ сорбентом полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5-нитробензолом

Для характеристики процесса сорбции нами были использованы изотермы сорбции. Изотермы сорбции, построенные в координатах $a = f(c)$ (где c - концентрация введенного элемента в растворе, мг/л; a - содержание иона элемента в фазе сорбента, мг/г) для всех изученных систем «элемент – сорбент», линейны вплоть до точки насыщения (изгиб, выход кривой на «плато»), и проекция этой точки на ось ординат совпадает с величинами SEC_{Me} соответствующих сорбентов (табл.1), (рис.3). Это свидетельствует о том, что после насыщения ФАГ сорбента катионом элемента процесс сорбции заканчивается, т.е. протекает процесс хемосорбции, а не адсорбции поверхностью сорбента.

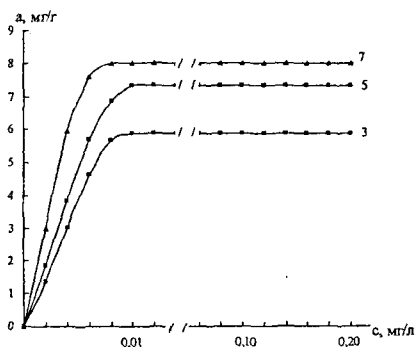
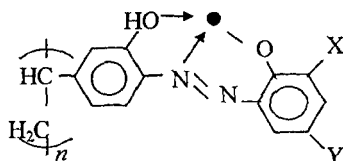
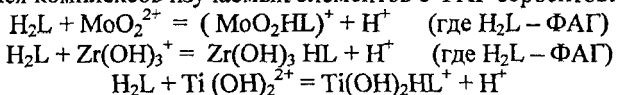


Рис. 3. Изотермы сорбции циркония сорбентами (3,5,7 – номера сорбентов)

Комплекс полученных данных - известная структура ФАГ, проведенные квантово-химические расчеты, ионное состояние молибдена, циркония, титана в слабокислой среде, установленные корреляции $pK_{OH} - lg\beta$, $pH_{50} - \sigma$ позволяет предложить наиболее вероятную схему комплексообразования и структуру образующихся комплексов изучаемых элементов с ФАГ сорбентов:



где ● - MoO_2^{2+} , $Zr(OH)_3^+$, $Ti(OH)_2^{2+}$

В данной структуре комплекса катионы элементов связаны валентной связью с атомом фенольного кислорода, координационной - с атомом азота азогруппы и второй координационной связью - с кислородом фенольной группы, которая в условиях сорбции недиссоциирована ($pK_{OH}=9,08-9,80$; $pH_{отт} 1M HCl - 2,5 pH$). Остающийся на катионе положительный заряд компенсируется анионом Cl^- , присутствующим в растворе.

Таким образом, проведенные исследования показали, что при взаимодействии катионов исследуемых элементов с ФАГ сорбента в слабокислых растворах протекает процесс хемосорбции. Образующиеся комплексы обладают высокой прочностью ($lg\beta$ комплексов сорбентов с молибденом - 9,2-12,6, с цирконием - 12,36-13,82, с титаном - 9,82-12,60), устойчивы во времени, что позволяет использовать данную группу сорбентов для количественного извлечения молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV).

Проведено исследование ИК-спектров сорбентов и их комплексов с изучаемыми элементами. В спектрах комплексов по сравнению со спектрами сорбентов наблюдается смещение полосы поглощения валентных колебаний 2'-гидроксогруппы, представленной на спектре незамещенного сорбента, что указывает на ее участие в образовании связи с катионом элемента.

С целью получения информации о строении ФАГ сорбентов, изменении величины зарядов на атомах в комплексах металл-сорбент по сравнению с сорбентом, о значении энергии образующихся связей, нами были проведены расчеты фрагментов сорбентов и их комплексов с изучаемым элементом квантово-химическим методом ZINDO 1, доступным в пакете программ HyperChem. Установлено, что при образовании связей элементов с ФАГ сорбента изменяется величина заряда на кислороде гидроксильных групп ($\Delta q=0,02-0,03$), а значения энергии связи $H'O-Mo(Zr, Ti)$ находятся в границах -659 кДж/моль - 1040 кДж/моль, что характерно для образования ковалентных связей.

В четвертой главе рассмотрены впервые установленные количественные корреляционные зависимости физико-химических свойств ФАГ сорбентов и аналитических параметров сорбции изучаемых элементов. Результаты проведенных исследований показывают, что характеристики процесса сорбции ($pH_{\text{опт}}$, pH_{50}) и характеристики образующихся комплексов ($lg\beta$) меняются при введении в структуру сорбента различных по своей электронной природе заместителей (табл.1, рис.1). Количественно влияние заместителей, введенных в *o*- и *n*-положение к ОН-группе ФАГ сорбента, можно охарактеризовать с помощью электронных констант Гаммета (σ). Причем, для дизамещенных сорбентов допустимо исходить из эмпирического правила аддитивности их влияния, которое характеризуется арифметической суммой электронных констант Гаммета для *o*- и *n*-заместителей (σ_{o+n}).

Для рассматриваемого класса ПКС нами установлено, что значения pH_{50} сорбции молибдена (титана) и $lg\beta$ комплекса элемент - сорбент коррелируют с константами Гаммета. Данные линейные корреляции описываются графически (рис.4,5) и уравнениями:

система «цирконий-сорбент»
 $lg\beta = 13,82 - 1,67\sigma$ ($r = 0,995$)

система «титан-сорбент»
 $lg\beta = 12,52 - 0,03\sigma$ ($r = 0,98$)
 $pH_{50} = 1,10 - 0,01\sigma$ ($r = 0,99$)

система «молибден-сорбент»
 $lg\beta = 12,57 - 0,03\sigma$ ($r = 0,98$) (r -коэффициент корреляции)
 $pH_{50} = 1,45 - 0,01\sigma_n$ ($r = 0,98$) – для монозамещенных сорбентов,
 $pH_{50} = 1,76 - 0,09\sigma_{n+o}$ ($r = 0,98$) – для дизамещенных сорбентов

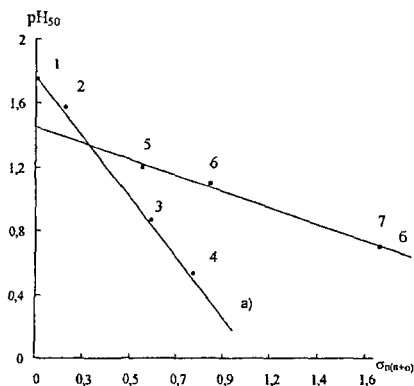


Рис.4. Корреляции между значением pH_{50} сорбции MoO_2^{2+} и константами Гаммета для моно-(а) и дизамещенных сорбентов (б); (1-7 – номера сорбентов)

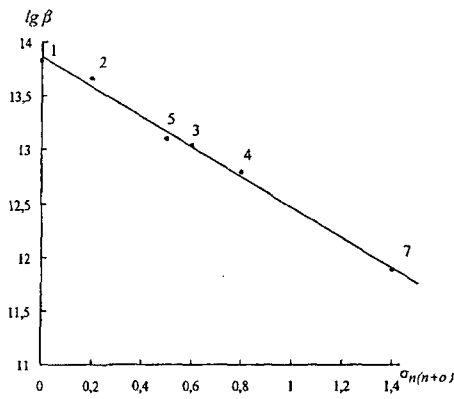


Рис.5. Корреляции между константами устойчивости ($lg\beta$) комплексов сорбентов с цирконием и константами Гаммета $\sigma_{n(o)}$ (1-7 – номера сорбентов)

Для системы цирконий – сорбент корреляция данного типа не может быть установлена, поскольку сорбция циркония протекает в сильноокислой среде.

При сопоставлении значений pK_{OH} - pH_{50} сорбции элементов и pK_{OH} - $lg\beta$ комплексов получены аналогичные зависимости, описанные уравнениями:

система «молибден-сорбент»

$$pK_{OH} = 0,77 + 0,60 lg\beta \quad \text{или} \quad lg\beta = 1,67 pK_{OH} - 1,28 \quad (r = 0,98),$$

$$pK_{OH} = 6,99 \cdot (1,1)^{pH_{50}} \quad \text{или} \quad pH_{50} = \log_{1,1} \frac{100 pK_{OH}}{699} \quad (r = 0,98).$$

система «титан-сорбент»

$$pK_{OH} = 7,28 + 0,02 pH_{50} \quad (r = 0,98) \text{ - для монозамещенных сорбентов,}$$

$$pK_{OH} = 6,02 + 0,04 pH_{50} \quad (r = 0,98) \text{ - для дизамещенных сорбентов.}$$

для монозамещенных сорбентов:

$$pK'_{OH} = 5,98 + 0,065 lg\beta \quad \text{или} \quad lg\beta = 92 - 15,39 pK'_{OH} \quad (r = 0,98)$$

для дизамещенных сорбентов:

$$pK'_{OH} = 7,20 + 0,027 lg\beta \quad \text{или} \quad lg\beta = 266,67 - 37,04 pK'_{OH} \quad (r = 0,98)$$

система «цирконий-сорбент»

$$pK'_{OH} = 0,65 lg\beta - 0,7 \quad \text{или} \quad lg\beta = 1,54 pK'_{OH} + 1,08 \quad (r = 0,99)$$

Полученные корреляции подтверждают (рис.6,7), что свойства образующихся комплексов зависят от природы ионов металлов и кислотно-основных свойств 2-гидроксогруппы ФАГ сорбентов. Причем с введением в структуру электрофильных заместителей, т.е. с увеличением кислотных свойств ФАГ сорбента, прочность комплексов с молибденом, цирконием, титаном уменьшается, а $pH_{отт}$ и pH_{50} сдвигается в более кислую область.

При сопоставлении $lg\beta$ с $pK_{ион}$ второй гидроксильной группы корреляционной зависимости не выявлено.

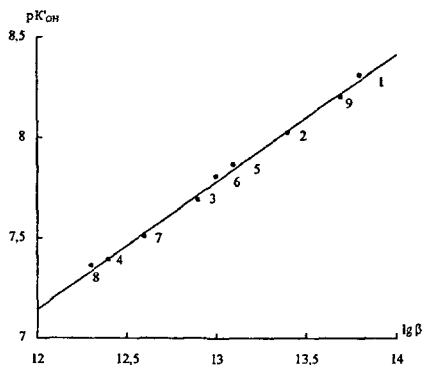


Рис.6. Корреляции кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ сорбентов и констант устойчивости ($lg\beta$) их комплексов с цирконием (1-9-номера сорбентов)

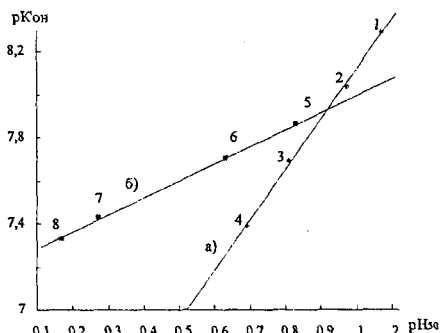


Рис.7. Корреляции кислотно-основных свойств (pK'_{OH}) ФАГ и pH_{50} сорбции титана для моно(а) и дизамещенных сорбентов (б) (1-8 – номера сорбентов)

Установленные нами впервые для изученных систем количественные функциональные корреляции имеют большое теоретическое и практическое значение. Они не только позволяют количественно оценить влияние введенных в сорбент заместителей на процесс комплексообразования ($pH_{50-\sigma}$, $pH_{50} - pK'_{OH}$), на свойства образующихся комплексов ($lg\beta - pK'_{OH}$, $lg\beta - \sigma$); подтвердить участие первой наиболее кислотной гидроксильной группы ФАГ сорбентов в процессе комплексообразования ($pK'_{OH} - pH_{50}$, $pK'_{OH} - lg\beta$). Эти корреляции дают возможность предсказывать свойства несинтезированных сорбентов этого класса с новыми заместителями, что позволяет значительно экономить время методических исследований и реактивы, синтезировать или выбирать на практике сорбенты с необходимыми свойствами для проведения концентрирования.

Так, можно рассчитать значения pH_{50} и $lg\beta$ комплексов сорбент-элемент для несинтезированного сорбента, содержащего заместитель Y-арсоногруппу AsO_3H_2 . Согласно литературным данным σ_n для данного заместителя равна 0,460. Рассчитанные параметры по установленным корреляциям следующие: $lg\beta - 12,53$ (Mo-сорбент), 12,50 (Ti-сорбент), 13,05 (Zr-сорбент); $pH_{50} - 1,4$ (Mo), 1,04 (Ti).

Таким образом, расчетные данные свидетельствуют о том, что прогнозируемый сорбент не превосходит уже синтезированный нитрозамещенный сорбент по величине pH_{50} сорбции [сдвиг составляет 1,8 (Mo), 0,6 (Ti)] и его синтез для дальнейшего использования при разработке нового метода концентрирования нецелесообразен, учитывая труднодоступность исходного продукта.

Полученные нами корреляционные зависимости позволяют также прогнозировать улучшение аналитических свойств сорбентов. Введение двух заместителей в *орто*- и *пара*-положение приведет к взаимному усилению их влияния, что количественно выражается в увеличении значений σ_{ort} , а значит к смещению $pH_{орт}$ в более кислую область.

Исследование свойств синтезированных дизамещенных сорбентов подтвердили наше предположение (табл. 1). С введением группы NO_2 в *орто*- и *пара*-положение к OH' -группе ФАГ сорбента величина pH_{50} сорбции элемента смещается в более кислую область: 1 М HCl (Zr), 1,3 (Mo), 1,0 (Ti).

Кроме того, полученные количественные корреляции позволяют доказать, что при наличии сорбентов № 7,8 синтез аналогов, имеющих в своей структуре другие заместители не целесообразен.

В пятой главе рассмотрено использование перспективного сорбента изучаемого ряда на этапе пробоподготовки для концентрирования микроколичеств Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) в анализе горных пород, сталей и сплавов.

На основании сопоставления оптимальных условий сорбции, степени извлечения элементов, сорбционной емкости, учитывая доступность исходных продуктов для синтеза, себестоимость синтеза, для дальнейшего изучения

выбран сорбент № 7 - полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензол. Количественная сорбция молибдена наблюдается в интервале pH 1,5-4,0 в течение 60 мин.; циркония – в интервале 1M HCl - pH 2,5 в течение 100 мин.; титана - в интервале pH 1,2-3,5 в течение 90 мин., при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке. Сорбционная емкость сорбента: 7,6 мг Mo /г сорбента, 6,8 мг Zr/г сорбента и 7,0 мг Ti /г сорбента.

Как было установлено экспериментально, количественному ($R=97-100\%$) концентрированию (выделению) изучаемых элементов при оптимальных условиях сорбции не мешают: $n \cdot 10^4$ кратные массовые количества Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , NO_3^- ; $n \cdot 10^3 - Zn^{2+}$, Fe^{3+} , Fe^{3+} , тиомочевина, сульфосалициловой кислоты, аскорбиновой кислоты, щавелевой кислоты, унитиола; $n \cdot 10^2 - Al^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Be^{2+} , ЭДТА.

Влияние некоторых тяжелых элементов, содержание которых превышает допустимые соотношения, в разработанных методиках устраняется применением маскирующих агентов и проведением сорбции в кислой [Mo(VI), Ti(IV)] и сильнокислой среде [Zr(IV)].

С целью снижения расхода сорбента, повышения экономичности анализа, а также сокращения времени анализа нами установлены условия количественной десорбции элементов из фазы сорбента минеральными кислотами. Количественная десорбция изучаемых элементов с сорбентов достигается промывкой концентрата на фильтре 6 M HCl для циркония и титана, 4 M HNO₃ для молибдена, что значительно сокращает время анализа и позволяет многократно (10-12 циклов) использовать ПКС.

Разработанные новые методики индивидуального концентрирования элементов на сорбенте полистирол-2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензоле включают в себя следующие аналитические процедуры:

- пробоподготовка образцов, обеспечивающая переводение определяемых элементов в раствор и ионные формы;
- концентрирование катионов элементов в форме полихелатов в оптимальных условиях для групповой или индивидуальной сорбции изучаемых катионов элементов (pH, время, температура сорбции, масса сорбента);
- десорбция ионов элементов обработкой полихелатов раствором минеральной кислоты;
- определение содержания элементов в элюате спектрофотометрическим методом.

Разложение минеральных и технических образцов проводили растворением в смеси кислот (H₂SO₄, HCl, HNO₃, HF). При необходимости (если проба растворилась не полностью) доплавливали остаток с небольшим количеством соды и буры.

Концентрирование молибдена, циркония, титана сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси, 5'-нитро, 3'-сульфобензолом с последующим спектрофотометрическим определением

Методика сорбционно-спектрофотометрического определения молибдена(VI) в горных породах, сталях и сплавах.

Аликвотную часть полученного при разложении (по известной методике) образца раствора, содержащую 10-15 мкг молибдена, помещают в стакан емкостью 500 мл, прибавляют 0,1 г сорбента, вводят по 100 мг аскорбиновой кислоты и унитиола, раствор доводят до объема 200-250 мл 0,2М раствором HCl, устанавливая кислотность среды pH=1,5 и перемешивают на магнитной мешалке в течение 60 мин. при комнатной температуре (20±2°C). Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают на фильтре 2-3 раза дистиллированной водой. Элюируют элемент из сорбента 20 мл 4М HNO₃. При определении элемента спектрофотометрическим методом концентрацию рассчитывают по предварительно построенному градуировочному графику с реагентом тихромином ($\lambda=610$ нм, в среде 2 М HCl, $l = 1$ см).

Параллельно проводят контрольный опыт, включающий все используемые реактивы и сорбент.

Методика сорбционно-спектрофотометрического определения циркония(IV) в горных породах, сталях и сплавах.

Аликвотную часть раствора образца, полученного при разложении (по известной методике), содержащую 10-15 мкг циркония, помещают в стакан емкостью 500 мл, прибавляют 0,1 г сорбента. Раствор доводят до объема 200-250 мл, добавляя раствор 1М HCl. Раствор перемешивают на магнитной мешалке в течение 100 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают на фильтре 2-3 раза дистиллированной водой. Элюируют цирконий из сорбента 20 мл 6М HCl и проводят его определение спектрофотометрическим методом с реагентом арсеназо III ($\lambda = 665$ нм; 2 М HCl; $l = 1$ см).

Параллельно проводят контрольный опыт, включающий все используемые реактивы и сорбент.

Методика сорбционно-спектрофотометрического определения титана в горных породах, сталях и сплавах.

Аликвотную часть полученного при разложении (по известной методике) образца раствора, содержащую 10-15 мкг титана, помещают в стакан емкостью 250-300 мл, вводят 10 мг аскорбиновой кислоты для маскирования железа, раствор доводят до объема 200-250 мл 0,5 М HCl и дистиллированной водой, прибавляют 0,1 г сорбента. Устанавливают кислотность среды pH 1,2 и перемешивают 90 мин. на магнитной мешалке при комнатной температуре. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают на фильтре 2-3 раза дистиллированной водой. Элюируют элемент из сорбента 20 мл 6М HCl и проводят его определение спектрофотометрическим методом по предварительно построенному градуировочному графику с реагентом тихромином ($\lambda=470$ нм, 1М HCl, $l=1$ см).

Параллельно проводят контрольный опыт, включающий все используемые реактивы и сорбент.

Правильность разработанных комплексных методик концентрирования (выделения) микроколичеств молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV) полимерным комплексообразующим сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом с последующим спектрофотометрическим определением проверена на стандартных образцах горных пород, сталей и сплавов (табл.2).

Таблица 2

Проверка правильности результатов определения Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) по разработанным методикам на стандартных образцах горных пород, сталей и сплавов после предварительного индивидуального концентрирования сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом ($n=5$, $P=0,95$)

Объекты анализа	Элемент	Содержание элемента по паспорту, %	Найдено предлагаемым методом, %	s_r
<i>Горные породы</i>				
СО Диабаз «ДИМ-1»	Zr	0,0150±0,0030	0,0157±0,0004	0,02
	Mo	0,00033±0,00008	0,00035±0,00006	0,02
СО Гранодиорит «Рыжик»	Zr	0,0157±0,0011	0,0163±0,0002	0,01
	Mo	0,00036±0,00006	0,00038±0,00008	0,01
СО Перидотит «Пим-1»	Mo	0,00017±0,00008	0,00018±0,00006	0,02
	Ti	0,0587±0,0070	0,0589±0,0073	0,04
<i>Сплавы и стали:</i>				
СО 11а	Zr	0,0310±0,0024	0,0318±0,0023	0,04
СО Амг10	Zr	0,0630±0,0050	0,0636±0,0054	0,03
СО С59	Zr	0,0110±0,0010	0,0109±0,0008	0,03
СО М2111х	Ti	0,0036±0,0003	0,0037±0,0004	0,04
СО С446	Ti	0,0310±0,0010	0,0312±0,0012	0,02
СО 03-ВД (С26)	Ti	0,0018±0,0003	0,0020±0,0002	0,02

Определение элементов проводили из навесок массой 0,2-0,5г. При содержании элемента в объекте на уровне 10^{-2} - 10^{-3} % относительное стандартное отклонение составляет 0,01-0,04. По разработанной методике проанализированы также образцы геологических объектов и сплавов (табл.3).

Таблица 3

Сорбционно-спектрофотометрическое определение Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) в андезитовых породах и сплавах после предварительного концентрирования сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом (n=5, P=0,95)

Объекты анализа	Элемент	Найдено предлагаемым методом, %	Найдено методом добавок, %	s _r
0127/ОК-1	Mo ($n \cdot 10^{-5}\%$)	2,7 ± 0,6	2,5 ± 0,7	0,02
0186/ОК-1		1,8 ± 0,4	1,6 ± 0,6	0,03
0275/ОК-1		3,1 ± 0,6	3,0 ± 0,5	0,02
0292/ОК-1		2,9 ± 0,8	2,8 ± 0,4	0,01
0534/ОК-1		3,6 ± 0,6	3,4 ± 0,6	0,02
0567/ОК-1		1,9 ± 0,6	1,8 ± 0,4	0,02
0627/ОК-1		3,2 ± 0,8	3,0 ± 0,6	0,01
0721/ОК-1		2,4 ± 0,4	2,2 ± 0,6	0,03
0886/ОК-1		3,8 ± 0,4	3,6 ± 0,6	0,03
0939/ОК-1		2,5 ± 0,6	2,8 ± 0,4	0,02
Сплав Д18 (М220-1)		Zr	0,0080 ± 0,0010	0,0078 ± 0,0012
Сплав Д18 (М220-3х)	0,0280 ± 0,0070		0,0256 ± 0,0050	0,03
Сплав Д18 (М220-4)	Ti	0,0200 ± 0,0004	0,0186 ± 0,0006	0,02
Сплав Д18 (М220-5)		0,0400 ± 0,0020	0,0365 ± 0,0022	0,02

Проведенные исследования позволили разработать новые комплексные сорбционно-спектрофотометрические методики, обеспечивающие избирательное и высокочувствительное определение молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV) в сложных по химическому составу природных и технических объектах с полимерным комплексобразующим сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом. Предлагаемые методики обеспечивают «сбрасывание» фона и исключают тем самым нежелательное влияние матрицы на точность определения.

Предложенные методики концентрирования (выделения) изучаемых элементов были апробированы в лаборатории анализа минеральных веществ ИГЕМ РАН, (г. Москва), в лаборатории ООО «Стандарт-Сервис» (г. Мценск).

Выводы

1. Обсуждены литературные данные о сорбционных методах концентрирования Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) при их определении в различных объектах. Отмечены их достоинства и недостатки. Показаны преимущества (избирательность, эффективность концентрирования, простота процессов сорбции и десорбции) использования полимерных комплексообразующих сорбентов с функциональными аналитическими группами, привитыми к полимерной матрице, на этапе пробоподготовки при определении микроэлементов в природных и технических объектах сложного химического состава. Обоснована необходимость поиска, изучения и применения новых полимерных комплексообразующих сорбентов для концентрирования (выделения) Mo(VI), Zr(IV), Ti(IV) в анализе.

2. Впервые проведено систематическое изучение процессов сорбции микроколичеств молибдена (VI), циркония (IV), титана (IV) моно- и дизамещенными полимерными комплексообразующими сорбентами с *o,o'*-диокси-(1-азо-1')-функциональной аналитической группировкой и различной электронной природы заместителями (-Cl, -SO₃H, -NO₂, -COOH). Изученные сорбенты количественно сорбируют молибден в интервале кислотности pH 1,3-5,0 в течение 80 мин.; цирконий – в интервале кислотности 1 М HCl-pH 9,0 в течение 120 мин.; титан - в интервале кислотности pH 1,0-4,5 в течение 90-110 мин. при комнатной температуре и перемешивании на магнитной мешалке. Степень извлечения элементов составляет 98-100 %. Величины СЕС находятся в диапазоне 6,0-8,0 мг Mo/г сорбента, 5,4-7,0 мг Zr/г сорбента, 5,2-7,2 мг Ti/г сорбента. Определены константы устойчивости комплексов сорбентов ($lg\beta$) с молибденом (9,2-12,6), цирконием (12,36-13,82), титаном (9,82-12,6).

3. Для изученных систем «элемент-сорбент» впервые установлены количественные корреляции типа $pH_{50} - pK_{OH}$, $pH_{50} - \sigma$, $lg\beta - pK_{OH}$, $lg\beta - \sigma$. Полученные корреляционные зависимости позволяют проводить целенаправленный поиск, синтез и применение сорбентов в соответствии с целями анализа, особенностью объектов исследования.

4. Для всех систем «элемент – сорбент» предложен и обоснован химизм процесса сорбции. Способность сорбентов к комплексообразованию обусловлена наличием в полимерной матрице сорбента химически активных групп, входящих в ФАГ. Установлено, что катион элемента связан валентной связью с атомом фенольного кислорода, координационной – с атомом азота азогруппы и второй координационной связью – с кислородом фенольной группы, которая в условиях сорбции недиссоциирована; остающийся на катионе положительный заряд компенсируется анионом, присутствующим в растворе. Впервые получены данные ИК-спектроскопии для сорбентов и их комплексов с исследуемыми элементами. Подтверждено участие 2-окси-(1-азо-1')-2'-окси-ФАГ в комплексообразовании.

5. На основании сопоставления оптимальных условий сорбции, степени извлечения элементов, сорбционной емкости, учитывая доступность исходных продуктов и себестоимость синтеза, для практического использования

предложен сорбент полистирол-2-окси(1-азо-1')-2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензол. Для данного сорбента изучены условия количественной сорбции и десорбции всех трех элементов минеральными кислотами, что позволяет сократить время анализа.

6. Изучено влияние на полноту индивидуальной сорбции молибдена (VI), циркония (IV), титана (IV) макроэлементов и маскирующих агентов, определены их допустимые количества. Процессу индивидуальной сорбции изучаемых элементов не мешают: $n \cdot 10^4$ кратные массовые количества Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cl^- , NO_3^- ; $n \cdot 10^3 - \text{Zn}^{2+}$, Fe^{3+} , Fe^{3+} , тиомочевина, сульфосалициловой кислоты, аскорбиновой кислоты, щавелевой кислоты, унитиола; $n \cdot 10^2 - \text{Al}^{3+}$, Ga^{3+} , In^{3+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Be^{2+} , ЭДТА.

Влияние некоторых тяжелых элементов, содержание которых превышает допустимые соотношения, в разработанных методиках устраняется применением маскирующих агентов и проведением сорбции в кислой [Mo(VI), Ti(IV)] и сильноокислой среде [Zr(IV)].

7. Разработаны эффективные избирательные методики концентрирования молибдена(VI), циркония(IV), титана(IV) сорбентом полистирол-2-окси(1-азо-1') -2'-окси-5'-нитро-3'-сульфобензолом, позволяющие количественно ($\geq 98\%$) с высоким коэффициентом концентрирования (порядка 10^2) извлекать изученные микроэлементы из больших объемов водных растворов (до 500 мл) в фазу сорбента массой не более 0,05 г. При этом концентраты компактны, удобны для транспортировки и хранения, не токсичны, подвергаются количественной десорбции малыми объемами растворов минеральных кислот, что позволяет сочетать концентрирование с определением разными инструментальными методами.

8. Апробированы на реальных объектах новые комбинированные сорбционно-спектрофотометрические методики с предварительным выделением и концентрированием микроколичеств молибдена (VI), циркония (IV), титана (IV) из природных и технических объектов. Методики характеризуются экспрессностью, избирательностью, низким пределом обнаружения (0,01 мкг/л) и высокой воспроизводимостью результатов. При содержании элемента в объекте на уровне $10^{-2}-10^{-3}\%$ относительное стандартное отклонение составляет 0,01-0,04. Правильность методик подтверждена анализом стандартных образцов горных пород, сталей и сплавов, методом «введено-найдено». Методики апробированы и внедрены в практику лабораторий, что подтверждено актами внедрения и экспертизы.

*Научный консультант: Заслуженный работник Высшей школы РФ, д.х.н., проф. Оскотская Э.Р.

**Автор выражает благодарность к.х.н. Дорфеевой Е.Н. за помощь в снятии ИК-спектров.

Результаты исследований опубликованы в следующих работах:

Статьи

1. Н.Н.Басаргин, Э.Р.Оскотская, П.Е.Симаков, Ю.Г. Розовский. Концентрирование циркония полимерными хелатообразующими сорбентами с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой //Журнал неорганической химии. 2008. Т.53. № 12. С. 2105-2109.
2. Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Исследование процесса сорбции Мо ПХС с о-гидрокси<1-азо-1'>о'-гидрокси функциональной группировкой //Журнал физической химии. 2009. Т.83. №11. С. 2148-2152.
3. Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Концентрирование и спектрофотометрическое определение циркония (IV) при анализе горных пород полимерным хелатообразующим сорбентом //Заводская лаборатория. 2009. Т. 75. № 10. С. 14-16.
4. Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Исследование процесса сорбции титана полимерными хелатообразующими сорбентами с о,о'-диокси-(1-азо-1')-функциональную аналитическую группировку //Москва,2009. – Деп. в ВИНТИ, 19.10.09., №638-В2009.
5. Н.Н.Басаргин, Э.Р. Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Концентрирование и спектрофотометрическое определение титана (IV) при анализе горных пород и сталей полимерным хелатообразующим сорбентом //Москва,2009. – Деп. в ВИНТИ, 19.10.09., №639 - В 2009.

Материалы конференций

6. Симаков П.Е., Оскотская Э.Р. Квантово-химические расчеты структуры молекул полимерных хелатообразующих сорбентов с использованием ресурсов программы «HyperChem» // Сб. тезисов XV Рос. студ. науч. конф. «Проблемы теоретической и экспериментальной химии», Екатеринбург, 2005. С. 25-26.
7. Симаков П.Е., Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р. Использование ресурсов программы «HyperChem» для проведения квантово-химических расчетов структур функционально-аналитических групп полимерных хелатообразующих сорбентов // Материалы III семинара «Квантово-химические расчеты: структура и реакционная способность органических и неорганических молекул», Иваново, 2007г. С.176.
8. Н.Н. Басаргин, Э.Р.Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Корреляции кислотно-основных свойств ПХС с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой и характеристик их хелатов с Zr // IV региональная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной аналитической химии», Пермь, 2008г. С. 11.

9. Басаргин Н.Н., Э.Р.Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Применение полимерных комплексообразующих сорбентов с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой для концентрирования циркония и молибдена в анализе природных объектов сложного состава // Материалы докладов XVI Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов», Москва, 2009 г.[электронный ресурс].
10. Басаргин Н.Н., Э.Р.Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский. Исследование влияния заместителей на характеристики процесса сорбции молибдена полимерными хелатообразующими сорбентами с о,о'-диокси-азо-функциональной аналитической группировкой // Сборник статей I Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования», Курск, 2009 г. С.35-36.

