

61:02-2/459-6

Министерство образования Российской Федерации
Курский государственный педагогический университет

На правах рукописи

Королёва Елена Анатольевна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И КАДМИЯ
ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ
И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ В АБИОТИЧЕСКИХ И
БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 02.00.02 - «Аналитическая химия»

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научные руководители:
доктор химических наук
проф. Басаргин Н. Н.
кандидат химических наук
проф. Салихов В. Д.

Курск - 2002

Содержание

	стр.
ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	10
1.1. Ионное состояние Co(II), Ni(II) и Cd(II) в абиотических и биологических объектах окружающей среды и их влияние на организм человека.....	10
1.1.1. Кобальт.....	10
1.1.2. Никель.....	14
1.1.3. Кадмий.....	17
1.2. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в биологических и абиотических объектах окружающей среды.....	20
1.3. Ионнообменное концентрирование.....	24
1.4. Концентрирование на ионообменниках, модифицированных органическими реагентами.....	26
1.5. Концентрирование на полимерных сорбентах с привитыми комплексообразующими группами.....	29
1.5.1. Сорбенты на основе линейного полистирола.....	30
1.5.2. Сорбенты на основе сополимера стирола и дивинилбензола.....	32
1.6. Общая характеристика химического состава абиотических (воды) и биологических объектов (волосы, кровь).....	40
Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....	45
2.1. Используемые сорбенты, реактивы и аппаратура.....	45
2.2. Методика исследования кислотно-основных свойств полимерных хелатообразующих сорбентов.....	49
2.2.1. Определение статической емкости сорбентов по иону натрия.....	49
2.2.2. Потенциометрическое титрование сорбентов.....	50
2.2.3. Методика расчета констант кислотно-основной ионизации.....	51
2.3. Методика определения оптимальных условий сорбции.....	52
2.3.1. Определение влияния кислотности среды на сорбцию элементов.....	52
2.3.2. Определение влияния времени контакта и температуры раствора на сорбцию элементов.....	53
2.3.3. Определение коэффициентов распределения элементов в системе «раствор-сорбент».....	54
2.3.4. Определение сорбционной емкости сорбентов по отдельным элементам.....	56
2.3.5. Изучение избирательности аналитического действия сорбентов.....	56

2.4. Определение констант образования комплексов элементов с полимерными хелатообразующими сорбентами.....	57
2.5. Выбор элюента для десорбции суммы элементов.....	58
2.6. ИК-спектроскопическое исследование сорбентов и их комплексов с элементами.....	58
Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ.....	60
3.1. Кислотно-основные свойства полимерных хелатообразующих сорбентов.....	60
3.1.1. Статическая емкость по иону натрия.....	60
3.1.2. Вычисление и интерпретация рК ионизации ФАГ полимерных хелатообразующих сорбентов.....	61
3.2. Выбор оптимальных условий сорбции.....	78
3.2.1. Оптимальный диапазон рН сорбции Со(II), Ni(II) и Cd(II) полимерными хелатообразующими сорбентами	78
3.2.2. Оптимальное время контакта фаз и температура раствора.....	83
3.2.3. Сорбционная емкость сорбентов по отдельным элементам.....	85
3.2.4. Оценка избирательности процесса сорбции Со(II), Ni(II) и Cd(II) полимерными хелатообразующими сорбентами.....	87
3.3. Константы образования комплексов элемент-сорбент.....	89
3.4. Выбор условий десорбции.....	91
3.5. Установление вероятного состава комплекса элемент-сорбент	91
3.5.1. Исследование изотерм сорбции.....	93
3.5.2. Определение числа ионов водорода, вытесняемых при сорбции из функционально-аналитических групп	96
3.5.3. Данные ИК-спектроскопического исследования.....	104
3.5.4. Теоретические расчеты рН максимального комплексобразования сорбентов с Со(II), Ni(II) и Cd(II).....	114
Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ.....	118
4.1. Корреляция между кислотно-основными свойствами полимерных хелатообразующих сорбентов и константами Гаммета.....	119
4.2. Корреляции между рН ₅₀ сорбции элементов и константами Гаммета.....	123
4.3. Корреляции между рН ₅₀ сорбции и рК _{ион} ФАГ.....	124
4.4. Корреляции между рК'ОН ФАГ сорбентов и константами образования хелатных комплексов элемент-сорбент.....	132

Глава 5. РАЗРАБОТКА И ПРИМЕНЕНИЕ НОВЫХ СПОСОБОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И КАДМИЯ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ	138
5.1. Предварительная подготовка проб объектов к анализу (вода, волосы, кровь).....	138
5.2. Концентрирование и элюирование Co(II), Ni(II) и Cd(II).....	140
5.3. Новые способы концентрирования кобальта(II), никеля (II) и кадмия(II) сорбентом полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'- нитро,3'-бензолсульфокислота с последующим их атомно- абсорбционным определением.....	141
5.4. Апробация новых методик определения кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) на реальных объектах (воды, кровь и волосы).....	143
Выводы.....	150
Список использованной литературы.....	153
Приложение.....	170

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы

В настоящее время доказано значение кобальта, никеля и кадмия для жизнедеятельности организма. Co и Ni в небольших количествах необходимы для нормального протекания биохимических процессов. Однако в избыточных концентрациях ионы всех трех элементов могут проявлять себя как высокотоксичные яды.

Для исследования степени загрязнения окружающей среды, оценки состояния питания, клинической диагностики заболеваний различной этиологии определение низких содержаний тяжелых металлов и среди них Co, Ni, Cd в абиотических и биологических объектах в настоящее время очень актуально. Сложный состав объектов, наличие мешающей матрицы и на их фоне незначительных концентраций самих определяемых микрокомпонентов затрудняет, а иногда делает невозможным получение надежных результатов анализа. Один из перспективных путей решения этой проблемы – разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию предварительного сорбционного концентрирования. Это позволяет уменьшить объем пробы, что, в частности, принципиально важно при анализе органов и тканей живых организмов, снизить пределы обнаружения, устранить полностью или значительно снизить влияние фоновых макрокомпонентов и повысить при этом воспроизводимость и чувствительность анализа; сократить время пробоподготовки.

Для повышения чувствительности определения следовых количеств элементов, избирательного концентрирования, разделения и эффективности их извлечения широкое применение нашли органические полимерные сорбенты, содержащие в своей матрице хелатообразующие функционально-аналитические группы (ФАГ).

В связи с превалированием эмпирического подхода в области синтеза и применения в анализе полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) одним из актуальных теоретических направлений в исследовании их свойств является установление количественных корреляций между структурными параметрами, физико-химическими свойствами ПХС и аналитическими параметрами сорбции. Такие корреляции составляют основу количественного прогноза некоторых важнейших

аналитических и физико-химических характеристик сорбентов, позволяют осуществлять целенаправленный поиск, синтез и применение сорбентов в неорганическом анализе. Данному вопросу в работе уделено особое внимание.

Настоящая работа выполнена в продолжение исследований по Проекту №95-03-09126а Российского Фонда фундаментальных исследований Российской академии наук: «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».

Цель работы

1. Систематическое изучение физико-химических и аналитических свойств ПХС, содержащих в своей структуре 2,2'-диоксиазо-функционально-аналитическую группу (ФАГ) и различные заместители в 3'- и 5'-положениях.
2. Разработка новых способов концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) в анализе абиотических (вода) и биологических объектов (волосы, кровь) на основе проведенных исследований.

Для реализации поставленных целей нами предусмотрена постановка и решение следующих экспериментальных и теоретических задач:

- изучение физико-химических и аналитических характеристик синтезированных новых ПХС; процессов сорбции и десорбции Co(II) , Ni(II) и Cd(II) ;
- установление количественных взаимосвязей между особенностями строения хелатообразующих сорбентов и их свойствами, природой элементов и аналитическими параметрами сорбции;
- установление вероятной схемы комплексообразования изучаемых элементов с сорбентами;
- выбор оптимальных сорбционных систем, применение наиболее перспективных сорбентов для группового концентрирования и выделения Co(II) , Ni(II) , Cd(II) из реальных объектов;

- разработка сорбционно-атомно-абсорбционной методики их определения в биологических и абиотических объектах.

Научная новизна

Нами систематически исследована сорбция микроколичеств Co(II) , Cd(II) , Ni(II) девятью новыми полимерными хелатообразующими сорбентами, содержащими в своей структуре 2-окси-азо-2'-окси ФАГ, определены оптимальные условия сорбции для каждой системы «элемент-сорбент» и аналитические характеристики процесса: интервал рН (pH_{opt}), в котором достигается максимальная степень сорбции (R); значение рН 50%-ной сорбции (pH_{50}); оптимальные время (τ_{opt}) и температура сорбции ($t^{\circ}\text{C}$); сорбционные емкости сорбентов по отношению к изучаемым элементам (CEC_{Me}); константы образования комплексов ($lg\beta$); коэффициенты распределения (D) элементов в системе «раствор-сорбент». Для пяти дизамещенных сорбентов определены значения рК ионизации ($pK_{ион}$) кислотнo-основных групп. Впервые на примере изученных систем «элемент-сорбент» были установлены и описаны математическими уравнениями корреляции: между константами Гаммета для заместителей (σ) и рК ионизации 2'-оксигруппы ($pK'_{он}$) ($pK'_{он} - \sigma$); константами Гаммета для заместителей и значением рН 50%-ной сорбции ($pH_{50} - \sigma$); рК ионизации 2'-оксигруппы и значением рН 50%-ной сорбции ($\Delta pK'_{он} - \Delta pH_{50}$); рК ионизации 2'-оксигруппы и константами образования комплексов ($pK'_{он} - lg\beta$). В работе охарактеризовано влияние гидролитических свойств ионов металлов и кислотнo-основных свойств ПХС на значение рН максимального комплексообразования (pH_{max}) сорбентов с элементами. Впервые для данной группы сорбентов и их комплексов получены данные ИК-спектроскопического исследования, с учетом которых на основе комплекса данных обоснована вероятная схема комплексообразования. Определены оптимальные условия (pH , τ , $t^{\circ}\text{C}$) группового концентрирования и выделения Co(II) , Ni(II) и Cd(II) из проб воды, волос и крови человека; изучено влияние сопутствующих ионов и маскирующих веществ на сорбцию исследуемых элементов. На основе экспериментальных результатов показана перспек-

тивность использования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота для группового концентрирования Co(II) , Ni(II) и Cd(II) из абиотических и биологических объектов со сложным химическим составом.

Практическая значимость работы

В результате проведенных нами исследований разработаны новые эффективные методики концентрирования и выделения микроколичеств Co(II) , Cd(II) и Ni(II) с последующим АА-определением указанных элементов при анализе питьевой воды Центрального округа г. Курска; природных вод в черте и окрестностях г. Курска; волос людей, проживающих на территории с минимальной степенью загрязненности и не имеющих профессиональных вредностей, и рабочих - маляров; образцов крови. Методики апробированы и внедрены в лаборатории отдела специальных экспертиз и исследований экспертно-криминалистического управления УВД Курской области и лаборатории хозяйственных и питьевых вод Муниципального унитарного предприятия «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» г. Курска.

На защиту выносятся

1. Результаты исследования физико-химических и аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов с 2-окси-азо-2'-окси-функционально-аналитической группой и условий их взаимодействия с Co(II) , Ni(II) и Cd(II) .
2. Установленные зависимости между кислотно-основными свойствами ФАГ сорбентов, pK_2 ионов металлов и аналитическими параметрами сорбции (pH_{50} сорбции, pH_{max} сорбции), константами образования хелатов ($lg\beta$).
3. Вероятные схемы реакций комплексообразования в процессе сорбции.
4. Новые методики предварительного концентрирования микроколичеств Co(II) , Ni(II) и Cd(II) и последующего их определения в абиотических (питьевые и природные воды) и биологических объектах (кровь, волосы) атомно-абсорбционным методом.

Апробация работы

Результаты работы доложены на Всероссийских и Международных конференциях и съездах: 1-ой Российской научно-практической конференции «Актуальные проблемы медицинской экологии» (Орел, 14-18 апреля 1998 г.), на Московском семинаре по аналитической химии (Научный совет РАН по аналитической химии) (Москва, 21 декабря 1999 г.), IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2000» с международным участием (Краснодар, 17-23 сентября 2000 г.), Международной научной конференции «Образование в решении экологических проблем» (Курск, 18-21 сентября 2001 г.), Международной научной конференции (Астрахань, 26-29 ноября 2001 г.), научной конференции «III Черкесовские чтения» (Саратов, 1-2 марта 2002 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 11-15 марта 2002 г.), а также отчетных научных конференциях Курского государственного педагогического университета.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 4 тезиса докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 57 рисунков, 49 таблицы, 266 литературных ссылок.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Ионное состояние Co(II), Ni(II), Cd(II) в абиотических и биологических объектах окружающей среды и их влияние на организм человека

Основой всех комплексов, и в том числе «сорбент-металл», является ион металла-комплексобразователя, и, следовательно, большое значение имеет его валентное состояние и электронное строение [1].

1.1.1. Кобальт

Ионное состояние кобальта в водных растворах

Электронное строение атома кобальта ($3d^7 4s^2$) способствует стабилизации степени окисления +2. Ионные радиусы, потенциалы ионизации и стандартные окислительные потенциалы для Co, Ni и Cd представлены в табл. 1.

Таблица 1

Элемент	Ионный радиус M^{2+} , пм [2]	Энергии ионизации, кДж/моль [3]			Энтальпия гидратации, кДж/моль [4]	Энтропия гидратации, Дж/моль К [4]	Стандартный окислительно-восстановительный потенциал, В [5]	
		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$			$E^0_{M^{2+}/M^0}$	$E^0_{M^{3+}/M^{2+}}$
Co	82	758	1646	3232	2891	-432,1	-0,28	+1,84
Ni	78	737	1753	3393	2967	-443,8	-0,23	+2,10
Cd	103	868	1631	3616	4915,3	-635,1	-0,40	-

Высокое значение третьего потенциала ионизации указывает на трудность достижения состояния окисления выше двух.

В растворах солей в присутствии окислителей и лигандов возможно протекание превращения $Co^{+2} \rightarrow Co^{+3}$. Ионы Co^{3+} нестабильны в водных средах, но эффект стабилизации неустойчивой степени окисления достигается при введении в систему азот- и кислород-донорных лигандов [5]. Описаны случаи частичного окисления ионов Co^{2+} в фазе полиаминных анионитов [1].

Для Co^{2+} характерны координационные числа 4 и 6. Наиболее стабильные комплексы Co^{2+} образует в случае координации 6 донорных атомов азота (полиметиленаполиамины). Высокая устойчивость достигается также с N-, S-

лигандами (дитизон, диэтилдитиокарбамат) и N-, O-лигандами (диоксимы, 8-оксихинолин, ПАР, ПАН и др.). Комплексы с реагентами, у которых в качестве донорных выступают атомы кислорода, несколько менее устойчивы (дикарбоновые, оксикарбоновые кислоты).

Для гидратированных ионов Co^{2+} характерно высокоспиновое состояние в октаэдрическом поле. При постепенном обезвоживании происходит переход окраски от красно-малиновой к сине-голубой, характерной для кобальта в тетраэдрическом окружении. Термодинамическая целесообразность октаэдрического и тетраэдрического поля для иона Co^{2+} в слабом поле почти одинакова [5].

Данные о гидролизе ионов Co^{2+} ограничены и разноречивы [6, 7]. Как указано в работе [7], разнообразие валентных состояний, склонность к образованию смешаннолигандных и ацидогидроксикомплексов, участие различных комплексов в кислотно-основных равновесиях затрудняют рассмотрение процессов гидролиза. Расхождения между крайними значениями констант гидролиза достигают порядка 4,6. Данные работ [8-11] более однородны: $\text{pK}_{1г}$ 9,7-9,8 ($\mu=0,3-3,0$; $t=25-28^\circ\text{C}$). С уменьшением ионной силы раствора гидролиз усиливается. Основываясь на значениях стандартных химических потенциалов [12], pK гидролиза можно принять равными $\text{pK}_{1г}$ 9,6, $\text{pK}_{2г}$ 9,2, $\text{pK}_{3г}$ 12,7. Кривые распределения Co^{2+} и его гидроксикомплексов в зависимости от pH раствора с учетом последних данных [12] показаны на рис. 1.

Кобальт в биологических и абиотических объектах

Кобальт необходим для нормальной жизнедеятельности организма. Он является компонентом витамина B_{12} , метилмалонил-ГА-мутазы, а также неспецифическим активатором некоторых ферментов [13, 14].

Кобальт относится к умеренноопасным химическим элементам [15]. Его избыток вызывает отравления с поражением органов дыхания, кроветворения, сердечно-сосудистой системы и нервной системы, сопровождающиеся аллергическим дерматитом; на организм беременной и развивающегося плода оказыва-

ет токсическое действие [16]. Отмечено [17], что в некоторых случаях кобальт обладает канцерогенным эффектом.

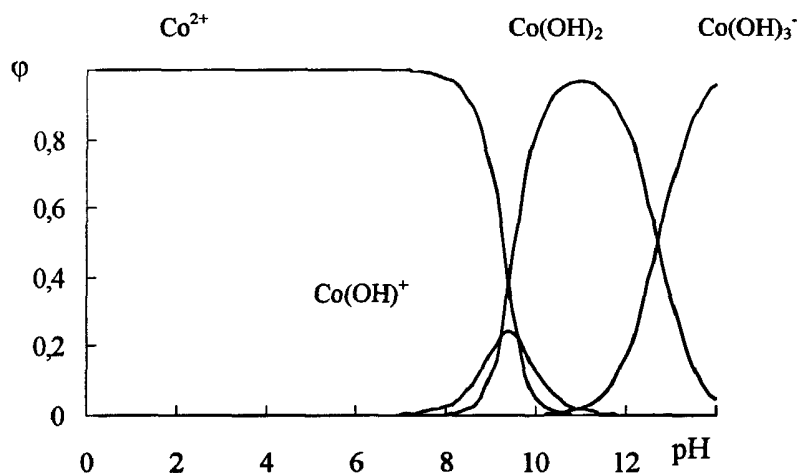


Рис. 1. Кривые распределения Co^{2+} и его гидроксокомплексов в зависимости от pH раствора (pK_{r1} 9,6; pK_{r2} 9,2; pK_{r3} 12,7)

В организм человека кобальт поступает через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт, а также через кожу. Концентрация в пище варьирует от 0,25 до 0,69 мг/кг, ежедневно в организм человека поступает 0,005-1,77 мг Co^{2+} . Существует прямая связь между дозой кобальта и содержанием его в моче [2].

Кобальт концентрируется в печени, в меньшей степени – в щитовидной железе, надпочечниках, почках, лимфатических узлах и поджелудочной железе. Содержание Co^{2+} в крови здорового человека $7 \cdot 10^{-5}$ -0,017 мкг/мл [18], в волосах – 0,07 - 0,13 мкг/г [19]. В ходе развития ряда заболеваний (туберкулез, склерома, шигеллез, ревматоидный артрит, гепатит, шизофрения и др.) и после их затухания в организме могут наблюдаться изменения, связанные с нарушением баланса отдельных микроэлементов, в том числе и кобальта. В литературе описаны характеристические изменения микроэлементного состава крови, слюны, спинно-мозговой жидкости, мочи, пота, волос, ногтей при заболеваниях разной этиологии [20]. В крови и опухолевой ткани онкологических больных содержание кобальта повышено в 1,5-2,5 раза [21].

В природных водах кобальт существует в виде ионов Co^{2+} , практически

не подвергаясь гидролизу. Вклад гидроксокомплексов становится ощутимым при $\text{pH} > 9$; доминирующей гидроксоформой является $[\text{Co}(\text{OH})_2]^0$. Доля свободных ионов Co^{2+} при этом не превышает 10% [22].

Растворенные формы представлены органическими и неорганическими соединениями ионов Co^{2+} . На подвижность Co^{2+} достаточно сильно влияют органические лиганды, содержащие кислород, азот и серу, которые образуют с ним высоко и умеренно устойчивые комплексы. Среди органических более прочными являются их фульватные и гуматные комплексы. Если соотношение фульвокислоты к металлу превышает 2:1, то образуются растворимые соединения кобальта; при меньшем содержании фульвокислоты и pH 8-9 - нерастворимые соединения [23]. Неорганические соединения представлены галогенидами, сульфатами, фосфатами, карбонатами. При незначительном содержании органических лигандов в поверхностных пресных водах подавляющая часть ионов элемента связывается в комплексы с карбонат-ионами.

В озерных и речных водах степень закомплексованности кобальта составляет 40-50% [24]. Подавляющая часть кобальта переносится водами во взвешенном состоянии (40-95%) [25].

Содержание растворенного кобальта в незагрязненных водах суши обычно колеблется в пределах 0,5-3 мкг/л [26]. Концентрация этого элемента в слабозагрязненных поверхностных водах составляет до 8 мкг/л [27], в подземных водах достигает 85 мкг/л [28]. Среднее содержание кобальта в атмосферных осадках фоновых районов мира составляет 0,002-3 мкг/л [29].

Существуют микроорганизмы, способные эффективно концентрировать кобальт, имеющийся в воде ($K_{\text{конц}} = 1,6 \cdot 10^4$) [13].

Содержание этого элемента в донных отложениях редко превышает 50-100 мкг/кг [30].

Кобальт содержится в сточных водах металлургических, машиностроительных, лакокрасочных, стекольных производств. По данным работы [31] концентрация Co^{2+} в них может составлять от 0,066 до 45 мг/л.

В почвах кобальт существует в виде водорастворимых, ионообменных и непрочно адсорбированных форм. Существенные их количества связаны с органическим веществом почвы. С увеличением кислотности почвенного раствора подвижность кобальта возрастает.

Усредненное валовое содержание кобальта в почвах составляет 7,2-22 мг/кг [32], например, в почвах Центрального Черноземья 5-6 мг/кг (серая лесная суглинистая почва) и 11-12 мг/кг (чернозем типичный тяжелосуглинистый) [33].

1.1.2. Никель

Ионное состояние никеля в растворах

Для электронного строения никеля ($3d^8 4s^2$) характерна близость к завершению $3d$ -подуровня, что делает состояние Ni^{+3} мало вероятным (табл.1).

Ион Ni^{2+} является хорошим комплексообразователем. Прочные комплексы Ni^{2+} образует с N- и O-донорными лигандами. Окрашенные в зеленый и синий цвета комплексы Ni^{2+} , как правило, имеют октаэдрическую конфигурацию, являясь в подавляющем большинстве высокоспиновыми парамагнитными комплексами лигандов слабого поля. Лиганды «среднего» поля склонны к образованию с ионом Ni^{2+} комплексов, имеющих тетраэдрически искаженную октаэдрическую симметрию, а лиганды сильного поля – квадратную симметрию [5].

Авторы [6, 7] приводят сильно различающиеся значения pK_r для ионов Ni^{2+} , например, pK_{1r} 9,0-9,5 [7] и 10,92 [6]. Первое значение соответствует правилу Ирвинга-Вильямса о большей устойчивости комплексов никеля по сравнению с комплексами кобальта. Применяя эту закономерность к процессу гидролиза, можно сделать вывод, что соли никеля должны быть в большей степени гидролизваны, чем соли Co^{2+} . Обобщая данные работ [34-37], второе значение, вероятно, можно отнести к процессу гидролиза в сильно разбавленных растворах ($\mu \rightarrow 0$). С учетом стандартных химических потенциалов [12] pK гидролиза Ni^{2+} равны соответственно pK_{1r} 10,97, pK_{2r} 6,87, pK_{3r} 11,25. Кривые расщепления свободных ионов Ni^{2+} и гидроксоформ в зависимости от pH раство-

ра с учетом данных [12] приведены на рис.2.

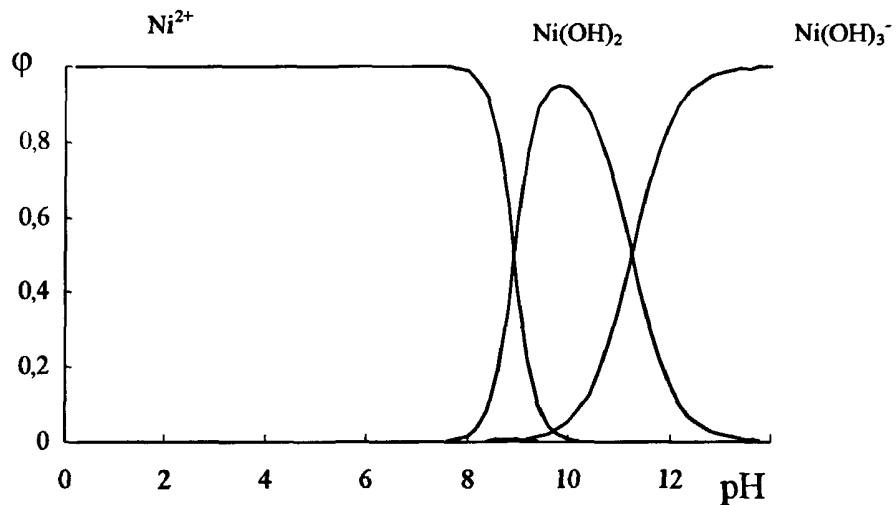


Рис. 2. Кривые распределения Ni²⁺ и его гидроксоформ в зависимости от pH раствора (pK_{r1} 10,97; pK_{r2} 6,87; pK_{r3} 11,25)

Никель в биологических и абиотических объектах

Жизненная необходимость никеля для некоторых организмов была установлена после 1970 г. Никель входит в состав уреазы некоторых растений, в состав гидрогеназ метанообразующих бактерий и других микроорганизмов; населяющая желудочно-кишечный тракт микрофлора содержит целый ряд ферментов, в составе которых обнаружен никель. Высказано предположение о том, что никель участвует в гормональной регуляции организма [21].

Для человека соединения никеля высокотоксичны. Ni²⁺ обладает высокой мутагенностью и канцерогенностью. В канцерогенезе инициальным моментом является наличие в тканях депо с определенным критическим уровнем содержания никеля экзогенного происхождения. Действие повышенных концентраций этого элемента на живой организм объясняется его влиянием на структурную организацию и функционирование ДНК, РНК и белков; угнетением активности многих ферментов. Никель нарушает подвижность сперматозоидов, вызывает увеличение щитовидной железы. Интоксикация сопровождается нарушениями функционирования кровеносной, дыхательной, пищеварительной систем [21].

Ежедневно с пищей в организм человека поступает 0,3-0,5 мг никеля. Концентрация Ni^{2+} в крови достигает 0,01-0,05 мг/л [2], в волосах - 0,19-4,21 мкг/г [38].

Поведение никеля в природных водах аналогично поведению кобальта: никель существует преимущественно в виде ионов Ni^{2+} ; вклад гидроксокомплексов никеля становится ощутимым при $pH > 6$, доминирующей гидроксоформой является $Ni(OH)_2$ [22]. Растворенные формы представлены органическими и неорганическими соединениями ионов Ni^{2+} . В озерных и речных водах степень закомплексованности никеля составляет 40-50% [24].

Концентрация растворенного никеля в незагрязненных водах суши обычно колеблется в пределах 0,5-3 мкг/л; в слабозагрязненных поверхностных водах - 0,8-10 мкг/л. [27]. Под влиянием различных промышленных источников загрязнения его содержание может увеличиваться до 5-10 мкг/л, в донных отложениях редко превышает 50-100 мкг/кг [30]. Часть никеля поглощается гидробионтами, вследствие чего его концентрация в воде снижается. Из морской воды значительная доля никеля удаляется в результате связывания с оксидами и гидроксидами железа и марганца. Содержание никеля в подземных водах не превышает 0,127 мкг/л [28].

Средняя концентрация никеля в атмосферных осадках фоновых районов мира составляет 0,09-5,1 мкг/л [29].

Никель присутствует в сточных водах горнорудных, металлургических, машиностроительных, металлообрабатывающих, приборостроительных, химических производств, концентрация элемента в них может составлять 0,01-274 мг/л [31].

В почвах никель существует в виде водорастворимых, ионообменных и адсорбированных форм. Никель прочно сорбируется органическим веществом почвенного гумуса, образуя труднорастворимые соединения и накапливаясь

при этом в почве [39]. С увеличением кислотности почвенного раствора подвижность никеля увеличивается.

Высокую емкость по отношению к никелю проявляют глина, илистая глина; среднюю емкость - песчаный суглинок; низкую - илистый суглинок, песок, песчаный суглинок, супесь [40].

Усредненное валовое содержание в почвах составляет 16-61 мг/кг [32]. Почвы Центрального Черноземья содержат 20-22 мг/кг (серая лесная суглинистая почва) 27-43 мг/кг (чернозем типичный тяжелосуглинистый) кобальта [41].

1.1.3. Кадмий

Ионное состояние кадмия в растворах

Радиус иона Cd^{2+} значительно больше по сравнению с радиусами ионов Ni^{2+} и Co^{2+} . Его способность к комплексообразованию менее выражена. Координационное число Cd^{2+} чаще 6.

Для кадмия характерно усиление ковалентного взаимодействия с элементами-партнерами в гетероатомных соединениях в результате роста деформируемости электронной оболочки, особенно если атом-партнер по химической связи является «мягким». У кадмия рост поляризационных взаимодействий проявляется в специфике эффектов комплексообразования. Если лиганд способен сильно поляризоваться, то устойчивость таких комплексов намного выше, чем в том случае, когда лиганд поляризуется плохо. Наиболее прочные комплексы кадмий образует с соединениями, содержащими серу, аминогруппы или гетероциклические атомы азота. Соединения только с O-лигандами не типичны [42].

Необходимо отметить, что для кадмия характерно явление аутокомплексобразования – перераспределение центральных ионов между внешней и внутренней сферами, при котором центральный ион выполняет и катионную и анионную функции [5]. Этот эффект проявляется в том случае, когда возрастание числа лигандов, окружающих центральный ион, приводит к изменению координационного числа или типа химической связи. Использование сильно раз-

бавленных растворов обычно исключает образование полимерных форм [43-45]. Принято считать порогом полимеризации концентрацию иона металла, равную 10^{-3} моль/л.

Данные о константах гидролиза ионов кадмия немногочисленны. Принимая во внимание то, что гидроксид кадмия начинается осаждаться при $\text{pH} \sim 8$, а растворяется только в достаточно концентрированных растворах щелочей, наиболее вероятны следующие константы [6, 46-48]: $\text{pK}_{1г}$ 7,9, $\text{pK}_{2г}$ 10,6, $\text{pK}_{3г}$ 14,3. Расчет pK гидролиза с учетом стандартных химических потенциалов [12] дает схожие результаты (7,63; 10,91; 13,79; 14,44).

Кривые распределения ионов Cd^{2+} и его гидроксиформ с учетом $\text{pK}_г$ [12] в зависимости от pH раствора представлены на рис.3.

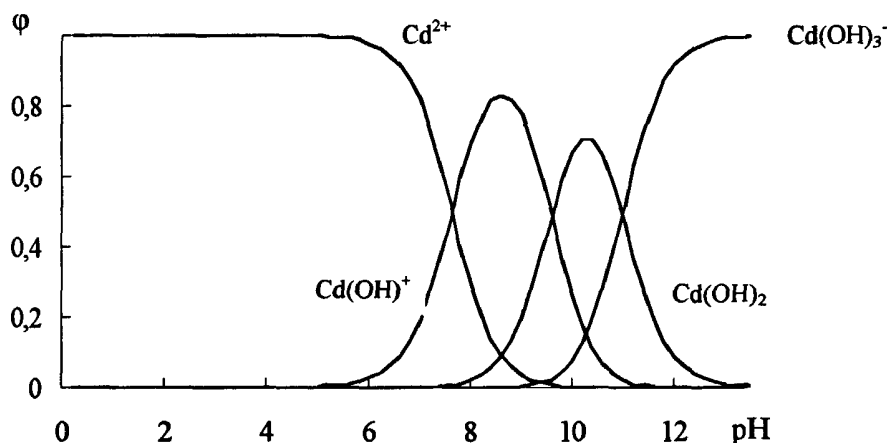


Рис.3. Кривые распределения Cd^{2+} и его гидроксиформ в зависимости от pH раствора ($\text{pK}_{1г}$ 7,63; $\text{pK}_{2г}$ 10,91; $\text{pK}_{3г}$ 13,79; $\text{pK}_{4г}$ 14,44)

Диаграмма Пурбэ для системы кадмий-вода при 25°C приводится в монографии [42].

Кадмий в биологических и абиотических объектах

Кадмий является токсичным и тератогенным элементом даже в следовых количествах для широкого круга организмов, влияя на рост и размножение [40]. Он оказывает влияние на обмен нуклеиновых кислот и белков, снижает синтез РНК, подавляет иммунитет [21]. При хроническом действии нарушается фос-

форно-кальциевый обмен, возникают анемия, потеря обоняния, развивается болезнь итаи-итаи. Окончательного заключения о канцерогенности кадмия для человека не существует.

С пищей взрослый человек потребляет в среднем от 4 до 84 мкг Cd в день. Токсическая доза составляет 3-330 мг [2]. В крови содержится в среднем 5,2 мкг/л кадмия. Содержание кадмия в крови и моче в концентрациях более 20 мкг/л служит доказательством его поступления в организм в токсических дозах. В волосах естественная концентрация кадмия составляет 0,2-0,4 мкг/г, у рабочих производства красок содержание кадмия достигает 58,9 мкг/г [49].

Выделение металла из организма происходит, вероятно, главным образом через почки (период полувыведения от 10 до 38 лет) [21].

Кадмий широко используется в современной промышленности: в производстве металлокерамики, полимеров, люминофоров, цветных телевизионных и рентгеновских экранов, искусственной кожи, пигментов для стекла, фарфора, гальванических покрытий [50]. Главные источники выделения кадмия в атмосферу - сжигание отходов (никель-кадмиевые батареи, пластмассы, содержащие кадмиевые пигменты и стабилизаторы), производство стали; в водную среду - рудники и выплавка цветных металлов [40].

Среднее содержание кадмия в морской воде менее 0,1 мкг/л, в речной - от 1 до 13,5 нг/м³. Концентрация кадмия в атмосферных осадках может достигать 0,05-17,7 мкг/л [51].

Наиболее характерной гидроксоформой кадмия для поверхностных вод является CdOH^+ [52]. Среди неорганических соединений кадмия преобладают карбонатные, сульфатные и хлоридные (наиболее устойчивые) комплексы. Среди органических соединений доминируют цитратные, фульватные составляют менее 10% [53].

Содержащиеся в воде органические вещества снижают доступность кадмия для организмов. Однако некоторые хелатирующие вещества, образующие гидрофобные комплексы с тяжелыми металлами, повышают биодоступность

элемента для водных организмов (например, ксантаты и дитиокарбаматы) [40]. Повышение температуры увеличивает поглощение и токсичность кадмия, а увеличение солености или жесткости воды снижает их.

Кадмий легко аккумулируется многими водорослями, микроорганизмами и моллюсками; величины коэффициентов биоконцентрирования составляют $\sim 10^3$ - 10^5 [40, 54].

По отношению к кадмию высокую емкость проявляют глина и илестая глина; среднюю емкость - песчаный суглинок; низкую - илистый суглинок, песок, песчаный суглинок, супесь [40].

В незагрязненных зонах средняя концентрация кадмия в почве составляет 0,2-0,4 мкг/кг, однако иногда обнаруживаются более высокие значения - вплоть до 160 мг/кг. Почвенные беспозвоночные заметно концентрируют кадмий; средние коэффициенты концентрирования < 100 .

Источниками кадмия в почве является зола, образующаяся при сжигании ископаемого топлива, отходы цементного производства, удаление городского мусора и осадка сточных вод [40]. Применение фосфатных удобрений в сельском хозяйстве представляет собой непосредственное введение кадмия в пахотные земли. Расчетная величина ежегодного поступления кадмия из фосфатных удобрений для стран ЕЭС составляет 5 г/га [55]. В загрязненных почвах содержание может составлять от 57 мг/кг до 160 мг/кг [40]. Кадмий практически не связывается гумусовыми веществами [56].

1.2. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов при их определении в биологических и абиотических объектах окружающей среды

Сорбционное извлечение катионов металлов из растворов хелатообразующими сорбентами является одним из важнейших методов концентрирования [57-68]. Почва, поверхностные воды и донные отложения, горные породы и руды являются типичными объектами анализа, для которых применение хела-

тообразующих сорбентов достаточно эффективно. Область использования сорбционных методов выделения для определения содержания следовых количеств тяжелых металлов в биологических пробах освещена недостаточно, хотя в этом имеется обоснованная необходимость. Низкие концентрации Co, Ni, Cd, солевой фон, влияние макрокомпонентов затрудняют непосредственное их определение. Применение хелатообразующих сорбентов при пробоподготовке позволяет не просто выделить микроэлементы, отделив их от макрокомпонентов, но и уменьшить объем пробы, значительно сократить число подготовительных стадий анализа и затраты времени на их выполнение; в некоторых случаях возможно концентрирование микроэлементов непосредственно из пробы.

Под термином «хелатообразующие сорбенты» (хелатные, хелоновыми, хелантными или комплексообразующие смолы, хелатообразующие иониты, хелиты) чаще всего понимают полимерные соединения, содержащие функциональные группы, способные образовывать с ионами элементов внутрикомплексные (хелатные) соединения [66]. Обычно хелатообразующие сорбенты наряду с хелатообразующими группами содержат также ионообменные. Сорбция элементов такими сорбентами является результатом одновременно как комплексообразования, так и ионного обмена [69].

Необходимо отметить тот факт, что к настоящему моменту единой классификации, которая бы охватывала всю совокупность сорбентов, не существует, что объясняется сложностью их состава, чрезвычайным многообразием структур и свойств, последние, к тому же, сильно зависят от внешних условий.

Можно, однако, выделить некоторые основные классификационные признаки: строение полимерной основы, природа и способ иммобилизации функционально-аналитических групп (ФАГ) [70]. Полимерная матрица может быть неорганической или органической природы. Среди неорганических матриц наиболее известны активные угли, кремнеземы, оксиды и гидроксиды различных металлов. В качестве органических полимерных матриц для синтеза сорбентов используют полимеры линейного или пространственного строения, полученные поликонденсацией или полимеризацией, природные полимеры, син-

тетические волокна и другие соединения (полистирол и сополимеры на его основе; поливинилпиридиновые, полиметакрилатные, полиакрилонитрильные, полиэтилениминные и др. полимеры; целлюлоза, целлофан, сефадексы и т.п.) [66, 71].

ФАГ вводятся в скелет полимера или на последующих стадиях синтеза путем замещения или непосредственно в процессе сополимеризации посредством подбора соответствующего мономера [71]. По способу иммобилизации ФАГ авторы [70] предлагают классифицировать сорбенты на следующие группы: сорбенты с привитыми комплексообразующими группами; полимерные гетероцепные сорбенты; сорбенты, импрегнированные, или модифицированные комплексообразующими реагентами. Хелатообразующие сорбенты в зависимости от способа синтеза и полимерной матрицы могут представлять собой мелкокристаллические порошки, гранулированные, волокнистые, мембранные или другие материалы [66].

В настоящее время синтезировано множество сорбентов с различными механическими и химическими свойствами, обладающих широким спектром применения. В настоящем обзоре систематизированы литературные данные по применению сорбционных методов концентрирования элементов Co, Ni, Cd при их определении в биологических и абиотических объектах. Учитывая большое влияние полимерных матриц на свойства сорбентов, а также огромное их разнообразие, главное внимание уделено ионообменникам, хелатообразующим сорбентам на основе полистирола и сополимеров стирола и дивинилбензола, а также полистирол-дивинилбензолным ионитам, импрегнированным органическими реагентами [58, 67]. В табл. 2 указаны обозначения некоторых характеристик ПХС и ионообменников (сополимеров стирола и дивинилбензола, выпускаемых промышленным способом), которые упоминаются в настоящей работе. Следует отметить, что для более полного описания фирмы-производители могут указывать в названии (помимо приведенных маркировок) дополнительные символы и сокращения, которые отражают чистоту исходного сырья, методы обработки, размер и форму полученных частиц, область применения или другие свойства материалов [72].

Таблица 2

Обозначения некоторых характеристик ПХС и ионообменников (сополимеров стирола и дивинилбензола),
выпускаемых промышленным способом

Марка сорбента или ионообменника	Обозначение хелатообразующего сорбента	Обозначение катионообменника	Обозначение анионообменника	Структура полимерной матрицы	Обозначение содержания дивинилбензола	Пример
Diaion	CR	К – сильнокислотный WK – слабокислотный	А - сильноосновный WA – слабоосновный	P – макропористая S – гелевая	последние две цифры	Diaion CR-10
Dowex	A-1	50 – сильнокислотный	1 (11, 2, 21) – сильноосновный 3 (44) – слабоосновный		-х цифра	Dowex 50W-x8
Lewatit*	T, TSW	S – сильнокислотный	M, МК	P – макропористая		Lewatit MP-5080
Отечественные сорбенты и ионообменники		KY – сильнокислотные KB – слабокислотные	AB – сильноосновный AH – слабоосновный			АНКБ-50
Wofatit *	M	К - сильнокислотный С – слабокислотный	S - сильноосновный А - слабоосновный			Wofatit MC-50
Zerolit		группа цифр	группа букв	IP - изопористая MP – макропористая		Zerolit -236
Amberlite *		IR - сильнокислотный IRG – слабокислотный	IRA			Amberlite IRA-410
Duolite *		2С - сильнокислотный 4С – слабокислотный	1А - сильноосновный 3А - слабоосновный	0-5 – гелевая, изопористая, высокопористая 6 - макропористая		Duolite A-162

* - приведенная маркировка соблюдается не всегда

1.3. Ионообменное концентрирование

Ионообменные смолы представляют собой высокомолекулярные органические вещества, содержащие в качестве ФАГ группы кислотного или основного характера. Необходимо отметить, что даже типичным ионообменникам (содержащим группы $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{PO}(\text{OH})_2$) кроме ионообменных присущи и комплексообразующие свойства [72].

Большую группу ионитов представляют смолы, ФАГ которых содержат фосфор или серу. Наиболее часто используется сорбенты с ФАГ – производными фосфористой кислоты. Относительное сродство к двузарядным катионам сорбентов этого типа характеризуется следующим рядом: $\text{Be}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Ca}^{2+} = \text{Mg}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+}$ (рН 8,5). Синтез и применение этих сорбентов описаны в работе [73].

Авторы [74] на примере определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} показали особенности предварительного ионообменного концентрирования микропримесей этих элементов из очень разбавленных водных растворов в статическом режиме на различных типах катионитов, содержащих в бензольном ядре следующие заместители: $-\text{SO}_3\text{H}$ (катиониты КРС), $-\text{COOH}$ (КПК); две группы $-\text{COOH}$ (КРДК); $-\text{PO}_3\text{H}_2$ (КРФ); $-\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2$ (КРМФ), а также группы $-\text{PO}_3\text{H}_2$ и $-\text{NO}_2$ (КРФ – N). Исследованные катиониты характеризуются наибольшей эффективностью при сорбции микроколичеств Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} . Они оказались менее эффективными по отношению к свинцу. В качестве элюирующего раствора использовали соляную кислоту. Установлено, что на смолах КРС-2п и КРФ-2п кадмий легко элюируется 3%-ной соляной кислотой, а медь, цинк и свинец при этом остаются в колонке. Эти элементы десорбируются, если в качестве элюента используется 6%-ная соляная кислота. Содержание элементов в элюате определяли ААС-методом. Наиболее эффективными сорбентами оказались катиониты, содержащие сульфо- и фосфоновые группы. Применение ионообменного концентрирования позволило повысить чувствительность определения Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} и Pb^{2+} в растворах на 2,0-2,5 порядка. Следует заметить, что сульфокатиониты могут применяться в широком интервале рН (т. к. $\text{pK}_a \leq 1+2$),

однако это снижает селективность ионообменной сорбции. Сорбция на среднекислотных катионитах с группами фосфорной кислоты ($pK_a \approx 3-5$) больше зависит от кислотности среды, их применяют при pH раствора выше 3. Максимальная сорбция характерна для полностью ионизированной формы ионита. Отметим, что присоединение сульфо- и фосфорнокислых групп к высокомолекулярной органической матрице снижает силу их кислотных свойств ($pK_{\text{ион}}$) на 4-5 и 1-3 порядка по сравнению с соответствующими им минеральными кислотами, что объясняется деполаризующим влиянием матрицы высокомолекулярного органического соединения на связь O-H [75].

Ионообменное концентрирование микропримесей K^+ , Na^+ , As^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} из раствора хлорида аммония [76] проводили на сульфокатионите КУ-2. Достоинством этого катионита, помимо постоянства емкости в широком интервале pH, является доступность для обмена сульфогрупп и большая скорость обмена, к недостаткам можно отнести малую избирательность сорбции.

Разработана методика проточно-инжекционного определения малых количеств кадмия в водных растворах с использованием в качестве детектора ионселективных электродов, чувствительных к иодидным и хлоридным комплексам. Применение предварительного концентрирования позволило снизить предел обнаружения элемента. В качестве сорбентов использовали катиониты КУ-2 и КРС-10Т с зернением 0,25-0,5 мм. При анализе природных, питьевых и очищенных сточных вод использовали колонку с 400 мг ионита, скорость пропускания исследуемого раствора через колонку не более 20 мл/мин. При элюировании раствором хлорида калия (1 моль/л) или раствором иодида калия (0,06 моль/л) со скоростью до 3 мл/мин с колонки извлекается от 95 до 97% ионов кадмия [77].

Авторы [78] провели систематическое сравнение разнообразных характеристик сорбентов Macropet MN-600 (на основе суперсшитого полистирол-дивинилбензола) и активированного угля А1100: по снимкам поверхности с помощью сканирующего микроскопа определены размеры пор; установлены ФАГ (карбонильные, карбоксильные, фенольные) по данным ИК-

спектроскопии и емкость сорбента по результатам титрования; исследована сорбция Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} в динамическом режиме и возможность их десорбции. А1100 более полно извлекает перечисленные элементы при pH 4,7, чем Masgonet MN-600, однако после элюирования эффективность регенерации MN-600 достигает 100%, а А1100 – всего 90%. После 5-кратного цикла сорбции-десорбции MN-600 не утратил сорбционных свойств.

1.4. Концентрирование на ионообменниках, модифицированных органическими реагентами

Сорбенты с адсорбционными связями между модификатором и носителем известны сравнительно давно по использованию при извлечении ионов металлов из растворов или в экстракционной хроматографии [79, 80].

Иониты для повышения селективности сорбции модифицируют органическими реагентами, которые могут образовывать с ионами металлов комплексные соединения. Закрепление модификатора сопровождается иногда частичным образованием химической связи, однако в подавляющем большинстве случаев молекулы органических реагентов связаны с поверхностью физическими силами, точная природа которых малоизвестна [81].

Приведем ряд примеров, показывающих возможности концентрирования Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} на ионообменниках, модифицированных органическими реагентами.

Для группового концентрирования Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} можно использовать анионообменники (Lewatit MP-5080, Amberlite IRA-410, Amberlite CG-400, Serdolit AS-6, Duolite A-162, Dowex 2), модифицированные реагентами ализаринсульфоновой кислотой, хлорфосфоназо, эриохромкрасным, 8-гидроксихинолин-5-сульфоновой кислотой, пирролидиндитиокарбаматом, ксиленоловым оранжевым и дитизоном [82-85]. Определяемые металлы могут быть выделены из раствора пробы (степень сорбции >95%) в течение 10 мин. и

затем десорбированы раствором HCl (2 моль/л) в течение одной минуты. Определение элементов в полученном концентрате осуществляют при помощи методов ААС, АЭМС с ИСП и РФЛА [82].

Разработана методика концентрирования суммы катионов Fe^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} из солей на модифицированном с помощью ПАР микропористом катионообменнике КУ-23 и фотометрического определения этих элементов [86]. Изучено влияние галогенид-, сульфат-, ортофосфат-, карбонат-, нитрат-ионов в виде солей калия и натрия, щавелевой и винной кислот, ЭДТА на сорбцию элементов. Разработана методика определения указанных элементов в водопроводной воде, $S_r = 0,01-0,2$ ($n=3$). Предел обнаружения составил $5 \cdot 10^{-6}\%$ (масс.).

Оптимизированы условия концентрирования свинца и кадмия из водных растворов путем сорбции на смоле Amberlite A-26, обработанной пирокатехиновым фиолетовым [87]. Amberlite CG- 400 с иммобилизованным ксиленоловым оранжевым, использован для предварительного концентрирования Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Zn^{2+} . Ионообменник сорбирует ($K_{\text{конц}}=100-1500$) в течение нескольких минут до 100% Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} и Co^{2+} , ~ 60% Ni^{2+} , не сорбирует Mn^{2+} , Cr^{3+} [88].

Авторы [89, 90] показали эффективность применения 8-гидроксихинолина в качестве комплексообразователя для сорбции комплексов Al^{3+} , Au^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ti (IV) на ионите Amberlite XAD-2. Определение элементов проводили в элюате методом АЭМС-ИСП.

Ионообменник Amberlite XAD-2, модифицированный 8,8-(этилендиимино)-дихинолином; 5-хлорбензтриазолом и тетрафенилбором [91, 92] позволяет концентрировать ионы тяжелых металлов с коэффициентом концентрирования ~20. Пробу пропускают через колонку диаметром 1 см и длиной 10 см, заполненную смолой, со скоростью 3 мл/мин. Элюируют элементы аммиачным буферным раствором (pH 9) в 60%-ном метаноле.

Тот же ионообменник, модифицированный ТАМ, применяли в работе

[93] для концентрирования в динамическом режиме и последующего ААС-определения следовых количеств кадмия. Ионы Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cr(VI) в концентрации до 200 мкг/л не мешают определению. В качестве элюента использовали раствор соляной кислоты (0,5 моль/л). Предел обнаружения составил 1,2 мкг/л.

Авторами [94] показана возможность предварительного концентрирования большого числа ионов элементов на ионите Amberlite XAD-4 из разбавленных растворов, содержащих различные комплексообразователи: антраниловую кислоту, 1,10-фенантролин, 8-гидроксихинолин, купферон, дифенилкарбазид и др. Сорбированные ионы элюируют раствором HNO_3 в ацетоне (1 моль/л) и определяют в элюате методом ААС.

Сорбция комплексов Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и других микроэлементов с бис-(2-гидроксилэтил)-дитиокарбаматом натрия на колонке, заполненной Amberlite XAD-4, и элюирование их спиртовым раствором HNO_3 (1 моль/л) применены для концентрирования и выделения перечисленных элементов из морской воды с последующим определением методом ААС [95].

Сорбент, полученный путем нанесения 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола на Amberlite XAD-4, применен для группового концентрирования Cu^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} при pH 8 в динамических условиях из речной воды и последующего определения этих металлов методом ААС после элюирования раствором HNO_3 (4 моль/л) [96].

Изучены сорбционные свойства сорбента Amberlite XAD-4, импрегнированного 7-додецил-8-гидроксихинолином. Ag^+ , Al^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} количественно сорбируются при pH 8 в течение 30 мин, а Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ti(IV) в течение 2 часов [97]. Сорбционная емкость по Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} равна 0,5 ммоль/г. При скорости потока 3 мл/мин Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Ti(IV) выделяются на 95%; Ag^+ , Co^{2+} , Mn^{2+} – 73%, 63%, 91% соответственно. Сорбированные элементы элюируют раствором HCl (2 моль/л). Коэффициент концентрирования равен 500, предел обнаружения – 0,06-300 нг/л.

Описана методика предварительного концентрирования микроколичеств ионов металлов (Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+}), содержащихся в пробах речной воды, методом адсорбции хелатов металлов, образующихся при взаимодействии с пирролидиндитиокарбаминатом. Использовалась колонка, заполненная смолой Amberlite XAD-4. Элюируют металлы раствором азотной кислоты в ацетоне (1 моль/л). Коэффициент концентрирования равен 400 [98].

Авторами [99] описано использование сорбентов Amberlite XAD-4 и Amberlite XAD-7, импрегнированных липофильными тетраазомакроциклическими производными, для предварительного концентрирования следовых количеств Cd^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} из проб морской воды и определения методом электротермической ААС. Для десорбции элементов использовали раствор HNO_3 (2 моль/л). Полнота выделения Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} составляет 98%.

1.5. Концентрирование на полимерных сорбентах с привитыми комплексообразующими группами

Как отмечалось выше, четкую границу между ионообменниками и хелатообразующими сорбентами провести трудно, однако, авторы [72] предлагают следующие отличительные признаки хелатообразующих сорбентов от ионообменных смол: 1) сродство ионов металлов к соответствующим ФАГ группам зависит главным образом от природы хелатообразующей группы; 2) прочность связей ионов металлов с ФАГ ионообменников (8-12 кДж/моль) меньше прочности связей в хелатообразующих сорбентах (60-100 кДж/моль); 3) сорбция на хелатообразующих сорбентах протекает медленнее, чем в обычных ионообменниках.

Основными свойствами хелатообразующих сорбентов, определяющими их аналитическое применение, являются сорбционная емкость, селективность, кислотно-основные и кинетические свойства. Существенное значение имеют также набухаемость, механическая и химическая устойчивость сорбентов, возможность их регенерации и пр. [100].

Концентрирование микроэлементов с помощью ПХС отличается эффективностью извлечения – коэффициенты распределения могут достигать 10^5 - 10^6 [101, 102]. Селективные свойства хелатообразующих сорбентов определяются в основном природой функциональных групп. На селективность сорбции элементов влияют также свойства полимерной матрицы, взаимное расположение функциональных групп и в некоторых случаях их удаленность от матрицы [69, 103]. ПХС способны сохранять селективные свойства при высоких концентрациях солей щелочных и щелочноземельных металлов [101]. Емкость сорбентов зависит от удельного содержания функционально-аналитических групп в матрице сорбента. Скорость процесса сорбции ионов элементов, определяемая скоростью диффузии, реакцией комплексообразования и соотношением между ними, зависит от свойств матрицы, природы иона и хелатообразующей группы, набухаемости сорбента и других факторов [104]. Использование гидрофильных и высокопористых полимерных матриц для синтеза ПХС позволяет быстро проводить концентрирование из больших объемов растворов [10, 102]. Регенерационные и некоторые другие свойства определяются главным образом свойствами полимерной матрицы [66, 105, 106].

1.5.1. Сорбенты на основе линейного полистирола

В работах [58, 67, 107, 108] изучена сорбция тяжелых металлов сорбентами на основе линейного полистирола с молекулярной массой 10^3 - 10^4 , имеющими различные ФАГ, которые включают азогруппу. Достоинства представленной группы сорбентов состоят в следующем: они не растворимы в кислых и нейтральных растворах, обладают достаточной избирательностью, что позволяет применять их для концентрирования микроэлементов из растворов. Однако линейная структура полистирола исключает возможность добиться высокой скорости проведения процесса. Эти сорбенты могут использоваться в виде порошков или тонких пленок, нанесенных на инертный носитель. Полистирол-

азо-арсеназо и полистирол-азо-ПАР применяли при определении ряда элементов в карбонатных породах [107].

1.5.2. Сорбенты на основе сополимера стирола и дивинилбензола

Сополимеры стирола с дивинилбензолом пространственного строения являются наиболее широко используемой матрицей при синтезе хелатных сорбентов. Процентное содержание дивинилбензола определяет степень сшивки, которая, в свою очередь, влияет на многие физико-химические и аналитические характеристики сорбента. Чаще всего применяют сильно сшитые сорбенты (10% и более дивинилбензола), представляющие собой мелкие (100-400 меш) зерна [71]. Необходимо отметить ряд преимуществ сорбентов на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом: эти сорбенты также характеризуются высокой стойкостью к агрессивным средам; их можно использовать для сорбции в статических и динамических условиях, в большинстве случаев регенерировать и использовать многократно; лучшими кинетическими характеристиками обладают хелатные сорбенты на основе полимеров макропористой структуры [109, 110].

Сорбенты, содежащие иминодиацетатные ФАГ

Широко известны хелатообразующие сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, имеющие иминодиацетатные ФАГ: Chelex-100, Dowex A-1, Wofatit MC-50, Diaion CR-10, КТ-2 (АНКБ-50) и др. [72, 111].

Для концентрирования элементов из морской воды, представляющей собой типичный пример сильносоленой воды, содержащей разнообразные элементы в следовых количествах, часто используют смолы Chelex -100 и Dowex A-1.

В отсутствии комплексообразующих веществ для двухзарядных ионов металлов наблюдается следующий ряд сродства к сорбенту Chelex-100: $Hg^{2+} >$

$\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+}$ [112].

Подробно исследована возможность применения смол Chelex-100 и Permutit S1005 для концентрирования и отделения тяжелых металлов от больших количеств щелочных и щелочноземельных элементов при определении в морской воде. Возможно количественное выделение из растворов при pH 6 Ag^+ , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , In^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Sc^{3+} , Zn^{2+} , РЗЭ [113].

Chelex-100 использован в динамическом режиме для сорбционно-АА-определения Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} в морской воде (оптимальное значение pH 5,2; элюент раствор HNO_3 (5 моль/л)) [114] и Ag^+ , Al^{3+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Ti (IV), V(V), Zn^{2+} (элюент - раствор HNO_3 (2 моль/л)) [114, 115].

В работе [116] показана применимость буферных систем HCl/ малеиновая кислота/ аммиак для создания кислотности в пробах морской воды в диапазоне pH 2-9 при атомно-абсорбционном определении следов Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} в морской воде с предварительным концентрированием на смоле Chelex -100 при pH 6,5. Приведен состав буферных растворов с pH 2- 9, погрешность в значении pH проб морской воды в присутствии 5%-ного буферного раствора $\leq 0,03$. Степень выделения Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , $\text{Zn}^{2+} \geq 95\%$, Fe^{3+} - 85%.

Изучено предварительное концентрирование микроколичеств металлов Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , V (IV) из различных природных вод с использованием смолы Chelex-100 [117-119]. Наиболее полное извлечение металлов наблюдается в области pH природных вод, т.е. при pH 6 – 8. Коэффициенты распределения изучаемых элементов имеют величину порядка 10^5 [72].

Описана методика определения следов кадмия, свинца, меди и цинка в природных водах с применением концентрирования на колонках, заполненных смолой Chelex-100. Пробу воды фильтруют через целлюлозный и поликарбаминатный фильтры, подкисляют HNO_3 (до pH 1), устанавливают значение pH 5. Полученный раствор пропускают через колонку со скоростью 2,5 мл/мин,

элюируют элементы 65 мл 1%-ного раствора HNO_3 ; элюат упаривают и разбавляют до 25 мл 1%-ным раствором HNO_3 для определения ААС-методом [120].

Этот же сорбент авторы [121] использовали для концентрирования и количественного выделения следовых количеств γ -радиоактивных изотопов ^{133}Ba , ^{60}Co , ^{51}Cr , ^{137}Cs , ^{152}Eu , ^{59}Fe , ^{54}Mn , ^{85}Sr , ^{88}Y , ^{65}Zn из насыщенных рассолов, содержащих NaCl , KCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaCl_2 , K_2SO_4 с последующим γ -спектрометрическим определением. Замечено, что высокая ионная сила раствора заметно влияет только на концентрирование марганца.

В ряде работ описаны методики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения элементов в воде с использованием Chelex-100 [122]. Объем анализируемой пробы составлял 200 мл, pH 7-8, давление 200-300 кПа, время концентрирования 20 мин.

Показана возможность концентрирования Co^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} из руд и горных пород [123] и Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} из продуктов питания [124] на сорбенте Chelex -100 с последующим определением рентгенофлуоресцентным методом.

Авторы [125] провели сравнение сорбционных свойств Chelex-100 и NavarosaTM (также содержащего иминодиацетатные ФАГ, но имеющего агарозу в качестве полимерной матрицы) по отношению к ионам Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . Исследование проводили в статическом и динамическом режимах. Было выяснено, что сорбция перечисленных элементов на Chelex-100 осуществляется почти в 50 раз медленнее, чем на NavarosaTM.

Описана методика определения подвижных форм Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , и Fe^{3+} в отстоях сточных вод городской грязи и др., основанная на извлечении элементов на ионообменниках различного типа, рекстракции из сорбентов с помощью ЭДТА и определении методом ААС. Полимерные смолы Amberlite- IRC 50, Zerolit -236, Chelex -100 или Duolite C- 46 (в Na^+ -форме) селективно извлекают металлы в интервале pH 2- 10 [126].

Описана методика концентрирования микроэлементов Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} из природных вод на Dowex A-1 [127]. К пробе воды объемом 0,5-1,0 мл

(рН 7 ± 1) добавляли 2 мг сорбента, раствор перемешивали, затем декантировали, металлы элюировали из смолы раствором азотной кислоты (2 моль/л) и анализировали элюат АА-методом. Предел обнаружения составил 10^{-2} - 10^{-3} мг/л.

Авторы [128] предложили использовать Dowex А-1 для предварительного концентрирования Cd^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} с целью мониторинга окружающей среды и контроля за распределением следов элементов в природных водах (особенно в нанограммовых концентрациях) [72].

Для фотометрического определения Ni^{2+} с ПАР в работе [42] предложено использовать предварительное концентрирование на Dowex А-1 в NH_4^+ -форме. Предел обнаружения этим методом составляет $10^{-8}\%$.

Следует отметить, что сорбент Dowex А-1 характеризуется непостоянной емкостью, зависящей от кислотности, состава раствора и типа иона. Его избирательность к различным ионам в ацетатном буферном растворе (рН 5) уменьшается в ряду $\text{Pd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \gg \text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Mn}^{2+} \gg \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+} \gg \text{Na}^+$. В нитратной и хлоридной среде наблюдается приблизительно следующий ряд избирательности для двухзарядных катионов: $\text{Cu}^{2+} \gg \text{Pb}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$. Элюирование и регенерация сорбента проводится с помощью растворов HCl и H_2SO_4 (1 моль/л) [72].

Интересна работа [129], где систематически исследовались сорбционные свойства сорбента Lewatit TP-207 по отношению к ионам Ni^{2+} , Cd^{2+} при различной температуре. Для описания процесса сорбции была успешно применена модель Гиббса-Доннана.

Разработана методика определения концентрации тяжелых металлов (Mn^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , As^{3+} , Rb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+}) в водных растворах (≥ 1 мг/л) при помощи рентгенофлуоресцентного анализа после предварительного концентрирования на колонках с катионитом Wofatit MC-50 в H^+ -форме (рН 6; объем пробы 0,1 л, время концентрирования 60 мин.). Методика рекомендована для анализа бытовых сточных вод [130].

Показана возможность концентрирования Cd^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} на сорбенте Миготас А-1 с дальнейшим АЭМС-ИСП-определением при анализе питьевой воды. Сорбцию осуществляли из объема 0,5 л при рН 3-6; в качестве элюента использовали раствор HNO_3 (2 моль/л) [131].

Сорбенты с аминокарбоксильными ФАГ

ДЭТАТА-сорбенты на полистирольной основе содержат конформационно подвижные аминокарбоксильные группировки и отличаются высокой динамической емкостью, практически не извлекают матричные элементы и успешно применяются для концентрирования ряда металлов ($K_{\text{конц}} \leq 10^4$) в динамическом режиме с последующим АА- или АЭС-ИСП анализом элюата или рентгенофлуоресцентным анализом сорбционного фильтрата [132, 133].

Для определения Ag^+ , Bi^{3+} , In^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{3+} в природных водах на уровне ультранизких и средних концентраций предложен сорбционно-атомно-абсорбционный метод с предварительным одновременным концентрированием металлов на ДЭТАТА-сорбенте и прямым электротермическим АА анализом порошкообразного концентрата с применением специализированного двухкамерного атомизатора "тигель-ячейка". Предел обнаружения Cd составляет 2-5 нг/л [134]. Те же авторы [135] предлагают высокочувствительный атомно-абсорбционно/атомно-флуоресцентный метод определения Ag^{2+} , Bi^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Tl^{3+} в природных водах, включающий динамическое концентрирование металлов непосредственно в тигле-микроколонке на ДЭТАТА-сорбенте. Предел обнаружения Cd^{2+} 0,3-1,0 нг/л.

Исследована эффективность нового типа сорбционного фильтра ДЭТАТА для предварительного концентрирования металлов из природных вод. Количественное выделение Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} достигается при использовании динамической сорбции (скорость потока > 4 мл/мин), рН 3-8, высокой концентрации солей и в присутствии природных комплексантов [136]. По результатам исследования разработан [137] сорбционно-

рентгенофлуоресцентный метод определения Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} в морских и речных водах с использованием ДЭТАТА-сорбента.

Сорбенты, содержащие метилен- или азогруппы

Хелатообразующие сорбенты, содержащие азогруппы и являющиеся полимерными аналогами моно- и бисазореагентов, свойства которых хорошо известны из практики аналитической химии, представляют особый интерес, так как, подобно соответствующим низкомолекулярным азосоединениям, образуют прочные комплексные соединения с элементами и обладают высокой избирательностью [71, 138, 139], а полистиролдивинилбензольная матрица придает им устойчивость в широком диапазоне значений pH.

Показана возможность применения сорбента на основе сополимера полистирола с дивинилбензолом, содержащего пиридил-азо-резорциновые ФАГ, для концентрирования Al^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , $U(VI)$, $V(IV)$, Zn^{2+} [140].

Новый хелатообразующий сорбент на основе хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола с α -нитрозо- β -нафтольными ФАГ был синтезирован для исследования его сорбционных свойств по отношению к Mn^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в диапазоне pH 1,0-7,0 [141]. Максимальная сорбция Ni^{2+} и Co^{2+} достигается при pH 5,6. Предложен вариант разделения Fe^{3+} - Co^{2+} и Cu^{2+} - Fe^{3+} в динамическом режиме. Концентрацию элементов в элюате определяли спектрофотометрически.

Для концентрирования Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} из поверхностных вод в работе [142] предлагается использовать Amberlite XAD-2 с иммобилизованным пирокатехиновым фиолетовым. Cd^{2+} и Ni^{2+} количественно сорбируются при pH 5,5-7,4; емкость сорбента по данным элементам составляет 1270 мг/г и 620 мг/г соответственно. Элюирование проводят растворами соляной или азотной кислот (4 моль/л); металлы определяют в элюате ААС-методом с пламенной атомизацией. Предел обнаружения составил 20 мкг/л для Cd^{2+} и 55 мкг/л для Ni^{2+} .

В работах [143, 144] изучена сорбция Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} с помощью ПХС – замещенных полистирол-азо-салициловой кислоты, исследованы кислотно-основные и комплексообразующие свойства ПХС, обсужден химизм реакции комплексообразования сорбентов с изученными элементами, установлены корреляции для данного класса сорбентов: $\text{pH}_{50}(\text{Co}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{COOH}} - 3,60)/0,5$; $\text{pH}_{50}(\text{Ni}) = (\text{pK}_{\text{COOH}} - 3,50)/0,65$; $\text{pK}_{\text{неуст.}}(\text{Co}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{COOH}} + 5,12)/1,43$; $\text{pK}_{\text{неуст.}}(\text{Ni}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{COOH}} + 7,22)/1,56$. Разработана и описана методика концентрирования микроколичеств Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} из природных и промышленных сточных вод с помощью сорбента полистирол-(азо-1)-2-окси-3-карбоксибензол-5-сульфоукислоты.

Авторы [145] исследовали сорбцию Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на ПХС – замещенных полистирол-2-амино-азо-2'-оксибензола. Наиболее перспективный сорбент полистирол-2-амино-азо-2'-окси, 5'- нитро, 3'-бензолсульфоукислота использован для концентрирования и количественного определения Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в почвах, природных и сточных водах.

В работе [146] описано использование сорбентов полистирол-азо-бензол-3,4-диокси-5-метилениминодиуксусная кислота, полистирол-азо-бензол-3,5-диокси-4-метилениминодиуксусная кислота, полистирол-азо-бензол-4-окси-3-метилениминодиуксусная кислота, полистирол-азо-бензол-4-окси-3,5-диметилениминодиуксусная кислота, полистирол-азо-бензол-4-окси-3-иминодиуксусная кислота для концентрирования Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} ; обосновано предположение о вероятном химизме процесса сорбции. Выбраны оптимальные условия концентрирования. Описана методика АА- определения Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} в питьевых, природных и сточных водах, основанная на их предварительном групповом концентрировании с использованием полистирол-азо-бензол-3,5-диокси-4-метилениминодиуксусной кислоты [147]. Экспериментально установлены корреляционные зависимости для систем сорбент-элемент ($\text{pH}_{50}(\text{Co}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{ион}} + 3,60)/2,47$; $\text{pH}_{50}(\text{Cd}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{ион}} + 3,10)/2,64$; $\text{pH}_{50}(\text{Ni}^{2+}) = (\text{pK}_{\text{ион}} + 3,35)/2,42$).

Предложено использование хелатообразующих сорбентов полистирол-азо-3-сульфофенола-4 и полистирол-азо-4-окси-3-арсонобензола для извлечения и концентрирования Fe^{3+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} в питьевых, дренажных, сточных и подземных водах с последующим определением тяжелых металлов методом ААС. Сорбенты с элементом озоляют при $550-600^\circ\text{C}$, золу растворяют в соляной кислоте и определяют тяжелые металлы в полученном растворе. Определению не мешают $10^3 - 10^6$ -кратные массовые количества K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Al^{3+} , Li^{3+} , Ti (IV) , B^{3+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , H_2O_2 . Интервал определения концентраций от 0,5-1,0 до 5-17 мкг/мл. $S_r=0,01-0,06$. Показано, что изученные сорбенты превосходят известные ранее ПОЛИОРГС VII-M и полистиролметиленимино-4-нитро-6-сульфофенол-1 [61].

Для группового концентрирования и извлечения Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} из растворов предложен сорбент полистирол-метилен-имино-4-нитро-6-сульфофенол [57]. Статическая емкость сорбента составляет 12,4 мг для суммы Fe^{3+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} при pH 5-10. Количественное и избирательное извлечение указанных элементов происходит в присутствии 10^6 -кратных весовых количеств Ti (IV) , Mo(VI) , W(VI) ; 10^4 -кратных количеств Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , F^- , H_2O_2 ; 10^2 -кратных количеств Al^{3+} . Разработана методика группового концентрирования и извлечения Fe^{3+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} в вольфрамовом и молибденовом порошках.

В работе [148] впервые установлено влияние паразамещенных анилинов на сдвиг pH_{50} сорбции в системе Ni^{2+} - полистирол-метилен-имино-4-хлорфенол. Введение третьего компонента приводит к смещению pH сорбции в кислую сторону.

Хелатообразующий сорбент полиарсеназо предложен для концентрирования микропримесей As^{3+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Ti (IV) , V(IV) , Co^{2+} , Cu^{2+} , Bi^{3+} в самородном золоте [149].

Сорбенты, содержащие другие ФАГ

Показана возможность концентрирования Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Mn^{2+} из морской воды с помощью сорбента 1-8-НОО. Коэффициент концентрирования достигает 90 [150].

Изучены условия извлечения тяжелых металлов из гидromеталлургических стоков с помощью хелатной смолы XFS 4195 (Dow Chemical) с группами N-(2-гидроксиэтил)пикололамина. Сорбцию тяжелых металлов проводили в динамических условиях. Рабочий раствор содержал (мг/л) Cu^{2+} , Co^{2+} (150), Ni^{2+} (50), Zn^{2+} (800), Cd^{2+} (12), Mn^{2+} (500). Для элюирования тяжелых металлов использовали растворы H_2SO_4 (10-50 г/л) и аммиака (2 моль/л); скоростью пропускания 10 мл/мин. Снижение кислотности улучшает сорбцию, повышение температуры мало влияет на сорбцию металлов. При использовании раствора аммиака одновременно с элюированием происходит регенерация ионообменной смолы. Повышение концентрации серной кислоты до 30-50 г/л способствовало элюированию металлов и особенно кобальта [151].

Описана [152] методика синтеза сорбента путем прививки групп N-фенилгидроксамовой кислоты к сополимеру стирола и малеиновой кислоты с дивинилбензолом. Изучены сорбционные характеристики для Cu^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Mo(VI), U(VI), Mn^{2+} , Cr^{3+} . Для этих металлов определены зависимости емкости смолы от кислотности раствора в интервале pH 1-6, а также кинетические характеристики сорбции. Оценена пригодность сорбента для концентрирования и разделения микроколичеств металлов. Приведены примеры разделения смесей Cu^{2+} - Fe^{3+} , Ni^{2+} - Fe^{3+} , Ni^{2+} - Cu^{2+} , Mn^{2+} - Cu^{2+} , Fe^{3+} - Ni^{2+} - Cu^{2+} с использованием в качестве регуляторов pH 0,001-0,1 М растворов HCl или цитратного буферного раствора с pH 4.

Показана возможность концентрирования ряда металлов (в том числе Co^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+}) сорбентами, содержащими этилен- и пропилендиаминтетраацетатные [153, 154], тиогликолятные [155], тиазольные [156], тиогидантоиновые [157], кетоиминокарбоксовые [158], мышьяковистые [159] и др. функцио-

нально-аналитические группировки. Сорбенты с аспарагинатными [160], нитрозорезорциновыми [161] ФАГ применены для концентрирования и разделения Co^{2+} , Ni^{2+} а также других металлов.

Композитные сорбенты

Наряду с обычными сорбентами применяют также наполненные (композитные) сорбенты, полученные формованием волокна из смеси волокнообразующего полимера и сорбента с комплексообразующими группами. Свойства таких сорбентов определяются наполнителем, в качестве которых можно использовать гранульные и порошкообразные сорбенты [162]. Изучены сорбционные свойства композитного ионообменника, содержащего гидратированный Sb_2O_5 в полистиролдивинилбензольной матрице, по отношению к ряду металлов, в том числе к никелю и кобальту [163].

1.6. Общая характеристика химического состава абиотических (воды) и биологических объектов (волосы, кровь)

Для решения одной из основных задач настоящей работы - разработки способа группового концентрирования и дальнейшего атомно-абсорбционного определения $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$ и $\text{Cd}(\text{II})$ в абиотических и биологических объектах - необходимо иметь представление об их химическом составе и содержании макрокомпонентов.

Природные воды являются растворами сложного состава с очень широким диапазоном содержания разнообразных примесей. Вещества, содержащиеся в природных водах, можно разделить на следующие группы: 1) растворенные вещества; 2) вещества, присутствующие в виде коллоидов; 3) твердые вещества, находящиеся во взвешенном состоянии.

Основная масса солевого состава обычных природных вод складывается из 7 ионов макрокомпонентов: Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Их содержание составляет 1-10 мг/л в зависимости от типа вод. Микрокомпоненты, к

которым относят HS^- , NO_2^- , HSiO_3^- , I^- , Br^- , CO_3^{2-} , H_2PO_4^- , NH_4^+ , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} и коллоиды, присутствуют в меньших концентрациях (10-100 мкг/л). Изредка встречаются в заметных количествах Li^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , F^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, BO_3^{3-} . Остальные ионы встречаются редко и обычно в ничтожных количествах.

Сточные воды могут иметь самый разнообразный качественный и количественный состав в зависимости от вида техногенного загрязнения.

Микроэлементный состав биосубстратов (кровь, моча, волосы, ногти, зубы, некротический материал) характеризует общее состояние здоровья человека, а также отражает суммарное поступление загрязняющих веществ из воздуха производственных и жилых помещений, атмосферного воздуха, воды и продуктов питания [164-166]. Информация о содержании микроэлементов в различных органах и тканях организма является необходимой для характеристики уровня загрязнения окружающей среды, состояния питания [165], клинической диагностики при оценке тяжести течения болезней и эффективности их лечения [20,167]. Для такого рода исследований волосы являются удобным объектом по следующим причинам:

- 1) отражают метаболизм клеток всего организма;
- 2) характеризуют уровень содержания тяжелых металлов в паренхиматозных органах (например, в почках);
- 3) обладают определенной динамикой роста (0,2-0,5 мм в день) и содержат «запись» не только того, что происходило с обменом веществ в ближайшем прошлом, но и информацию о его состоянии в более отдаленные периоды (такого рода анализ становится особенно важным, когда человек подвергается кратковременному действию высоких концентраций токсических металлов; однако следует заметить, что концентрации элементов, найденные в волосах, не отражают состояние организма точно во время взятия пробы, но соответствуют статусу в какой-то предшествующий период времени);
- 4) проба может быть получена без травмирования больного;
- 5) возможно длительное хранение пробы без специального оборудования.

Основная субстанция волос – кератин, кроме него волосы содержат липиды (4-8%) и микроэлементы. Микроэлементный состав волос здоровых людей сильно зависит от возраста, пола, места жительства и национальности [165,168, 169]. Среднее содержание микроэлементов по данным [168] таково: медь – 9,1-55,6 мкг/г, цинк 80-228 мкг/г, никель – 0,19-4,21 мкг/г, магний – 26,6-85,7 мкг/г, марганец – 1,40-2,93 мкг/г, ртуть 3,71-29,6 мкг/г, свинец – 6,0-26,7 мкг/г, кадмий – 0,94-2,76 мкг/г, железо – 15,3-40 мкг/г.

В изучении микроэлементного статуса организма ведущую роль играет установление количественных уровней элементов в крови. Содержание основных компонентов плазмы крови представлено в табл. 3 [170].

Таблица 3

Содержание основных компонентов плазмы крови

Компонент	Содержание	Компонент	Содержание
Na ⁺	136-145 мкмоль/мл	глюкоза	3,6-6,1 мкмоль/мл
K ⁺	3,5-5,0 мкмоль/мл	лактат	0,4-1,8 мкмоль/мл
Ca ²⁺	2,1-2,6 мкмоль/мл	пируват	0,07-0,11 мкмоль/мл
Mg ²⁺	0,6-1,0 мкмоль/мл	мочевина	3,5-9,0 мкмоль/мл
CO ₃ ²⁻	1,2 мкмоль/мл	мочевая кислота	0,18-0,54 мкмоль/мл
HCO ₃ ⁻	24-28 мкмоль/мл	креатин	0,06-0,13 мкмоль/мл
Cl ⁻	100-110 мкмоль/мл	аминокислоты	2,3-4,0 мкмоль/мл
HPO ₄ ²⁻	1,1-1,5 мкмоль/мл	липиды	5,5-6,0 мг/мл
SO ₄ ²⁻	0,3-0,6 мкмоль/мл	триацилглицерин	1,0-1,3 мг/мл
аммиак	0,02-0,06 мкмоль/мл	холестерин	1,7-2,1 мг/мл

По данным [18] концентрация Co в плазме $7 \cdot 10^{-5}$ -0,017 мкг/мл, Ni - 0,018-0,03 мкг/мл, Zn - 1,12 мкг/л, Pb - 0,03 мкг/мл, Cu - 0,74 мкг/мл. Концентрация кадмия, ассоциируемая с тяжелой интоксикацией, равна 20 мкг на 1л цельной крови [171].

Таким образом, матричный состав рассмотренных выше объектов достаточно сложен, а концентрация Co, Ni и Cd очень незначительна. Несмотря на то, что в литературе описаны различные методы определения содержания микроэлементов, большинство из них трудоемки, анализ требует использования

большого объема пробы, пределы обнаружения зачастую ниже чувствительности аналитического метода или же методика предусматривает использование дорогостоящих приборов и оборудования [165, 172-176].

Учитывая выше изложенные факты, применение предварительного концентрирования элементов является перспективным при исследовании микроэлементного состава объектов живой и неживой природы.

Таким образом, надежное, эффективное, экспрессное определение микроколичеств Co , Ni и Cd в биосубстратах обуславливает необходимость поиска сочетания различных физико-химических методов с предварительным концентрированием и выделением с помощью ПХС. Достоинства и недостатки указанных методов и видов сорбционных агентов, полимерных хелатообразующих сорбентов, в том числе, подробнее рассмотрены в п. 1.2 – 1.5.

В аналитической практике нашли применение ПХС, обладающие самыми разнообразными аналитическими свойствами, отличающиеся избирательностью, условиями и параметрами сорбции. Существенное различие физических свойств хелатных смол от органических реагентов требует совместного применения принципиально иных экспериментальных методик исследования физико-химических и аналитических свойств сорбентов и определенной теоретической базы для объяснения их аналитического действия. Однако число работ, в которых бы комплексно рассматривались эти вопросы, незначительно. Обзор литературы по применению сорбентов для предварительного концентрирования и определения микроэлементов в объектах окружающей среды показал перспективность поиска новых сорбционных систем и разработки отдельных вопросов теории действия сорбентов. Рассмотренные в обзоре примеры выделения и концентрирования микроэлементов не являются универсальными. В ряде случаев недостаточная избирательность сорбции приводит к необходимости усложнения анализа за счет дополнительных операций маскирования. К недостаткам в некоторых случаях стоит отнести длительность и неполноту процесса сорбции и десорбции. Когда сорбенты приходится подвергать озолению, это

приводит к потере многих летучих элементов и исключает многократное применение сорбентов, что увеличивает стоимость анализа. При низких коэффициентах распределения необходимо проводить повторные сорбционные операции, что, в свою очередь, увеличивает длительность анализа.

Таким образом, очевидна необходимость поиска и разработки новых высокочувствительных, экспрессных, надежных методов с предварительным концентрированием элементов с помощью ПХС применительно к анализу природных объектов со сложным составом. Важным направлением в области теории действия и практики применения ПХС является целенаправленный синтез сорбентов с заранее заданными свойствами на основе установления количественных корреляций между физико-химическими параметрами ФАГ сорбентов и аналитическими характеристиками их хелатов с элементами.

Глава 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследование сорбции элементов на полимерных хелатообразующих сорбентах (ПХС) предусматривает изучение кислотно-основных свойств функционально-аналитических групп (ФАГ) сорбентов, условий комплексообразования сорбентов с элементами и природы образующихся в результате сорбции соединений в модельных растворах, выбор оптимальной сорбционной системы, оптимизацию условий сорбции и ее применение для количественного определения содержания элементов при анализе реальных объектов.

Применение ПХС в аналитических целях является развивающимся направлением, поэтому теоретические основы их действия и методология исследований сорбентов недостаточно разработаны.

Существенные отличия свойств хелатообразующих сорбентов, определяемых наличием полимерной матрицы, от соответствующих им свойств растворимых органических реагентов требует применения иных методик исследования их физико-химических и аналитических характеристик. Стандартные методы исследований, применяемые для растворимых органических реагентов и их комплексных соединений, могут быть использованы только в модифицированном виде. Опыт по исследованию строения и свойств ПХС обобщен в работах [1, 57, 58, 66, 68, 69].

2.1. Используемые сорбенты, реактивы и аппаратура

Экспериментальная часть данной работы основана на использовании группы ПХС с 2-окси-азо-2'-окси-функционально-аналитической группой, содержащих различные заместители.

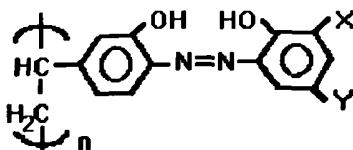
Сорбенты на основе сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры марки 15/100 (табл. 4) были синтезированы в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН [57, 58]. Для исследования нами в работе были использованы очищенные сорбенты в H^+ -форме [72, 177, 178].

Сорбенты представляют собой гранулы размером 0,25-1 мм темно-коричневого цвета, нерастворимые в воде, кислотах, щелочах и органических

растворителях. Содержание ФАГ контролировали элементным анализом на ключевые атомы [57, 58]. Степень вхождения ФАГ (ψ) составляла 0,2-0,4.

Таблица 4

Исследуемые сорбенты



№ п/п	Название сорбента	ψ	Заместители	
			-X	-Y
1	полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол	-	-	-
2	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол	-	-	-Cl
3	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфо кислота	0,24	-	-SO ₃ H
4	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	-	-	-NO ₂
5	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфо кислота	0,25	-SO ₃ H	-Cl
6	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфо кислота	0,16	-SO ₃ H	-SO ₃ H
7	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфо кислота	0,30	-SO ₃ H	-NO ₂
8	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-динитробензол	-	-NO ₂	-NO ₂
9	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбоксо, 5'-бензолсульфо кислота	0,30	-COOH	-SO ₃ H

* элементный анализ не применим для определения степени вхождения ФАГ

Исходные растворы Co²⁺, Ni²⁺, Cd²⁺ с концентрацией 1 г/л готовили растворением металлов (ос.ч.) в кислотах по прописям, приведенным в работе [179]. Рабочие растворы готовили из исходных путем их последовательного разбавления дистиллированной водой, подкисленной азотной кислотой, в день использования.

Растворы, содержащих ионы K⁺, Na⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Pb²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Cl⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻ с концентрацией 1-10 мг/мл готовили из соответствующих солей (х.ч.) по прописям, приведенным в работе [180], и подкисляли с учетом гидролитических свойств ионов [6, 7]. Рабочие растворы готовили из исходных путем последовательного разбавления.

Растворы маскирующих веществ, используемых при изучении процессов концентрирования кобальта никеля и кадмия, таких как фторид натрия, дигидрофосфат натрия, глицерин, аскорбиновая кислота, тиомочевина, готовили растворением в воде точных навесок продажных препаратов с учетом содержания основного вещества.

В качестве фотометрического реагента для определения элементов использовали водный раствор 4-(2-пиридилазо)-резорцина (ПАР) (ч.) [181].

Необходимое значение pH (при использовании растворов, содержащих ионы Co^{2+} и Ni^{2+}) устанавливалось добавлением растворов HCl или NaOH (0,01 моль/л). Для создания определенного значения pH в растворах, содержащих Cd^{2+} , вместо раствора HCl использовали раствор HNO_3 .

Массы навесок определяли на аналитических весах ВЛА-200г-М. Значения pH исследуемых растворов контролировали при помощи иономера И-130 с точностью $\pm 0,05$ с использованием стеклянных индикаторных электродов ЭСЛ-43-11 и ЭСЛ-15-11 и хлорсеребряного электрода сравнения. Растворы перемешивали на магнитных мешалках типа ММ-6.

Концентрацию элементов в анализируемых растворах определяли фотометрическим методом на спектрофотометре СФ-46, методом атомной абсорбции на приборах «AAS-1N» и «Квант-Z.ЭТА» (с пламенной и электротермической атомизацией соответственно) по предварительно построенным градуировочным графикам. Условия атомно-абсорбционного определения элементов указаны в табл. 5, 6.

Таблица 5

Оптимальные условия измерения аналитического сигнала
на спектрометрах «AAS-1N» и «Квант-Z.ЭТА»

Элемент	Длина волн, нм	Ширина щели, нм	Ток лампы с полым катодом, мА	Коррекция фона	Газ	Модификатор
Co	240,7	0,4	5	D ₂	ацетилен-воздух	-
Co	242,5	0,20	30	Zeeman	аргон	Mg(NO ₃) ₂
Ni	232,0	1,0	7,5	-	ацетилен-воздух	-
Ni	352,5	1,00	30	Zeeman	аргон	-
Cd	228,8	0,1	5,0	-	ацетилен-воздух	-
Cd	228,8	2,00	5	Zeeman	аргон	Pd(NO ₃) ₂

Параметры программ нагрева печи для спектрометра «Квант-Z.ЭТА»

Элемент	Испарение				Пиролиз 1				Пиролиз 2				Пиролиз 3				Атомизация				Очистка			
	нарастание, с	выдержка, с	температура, °С	газ	нарастание, с	выдержка, с	температура, °С	газ	нарастание, с	выдержка, с	температура, °С	газ	нарастание, с	выдержка, с	температура, °С	газ	нарастание, с	выдержка, мс	температура, °С	газ	нарастание, с	выдержка, мс	температура, °С	газ
Co	9	9	50	+	9	5	60	+	9	9	900	+	0	1	900	-	0	800	2200	-	0	2000	2650	+
Ni	9	9	50	+	9	5	60	+	9	9	1000	+	0	1	1000	-	0	700	2400	-	0	2000	2650	+
Cd	9	9	50	+	9	5	60	+	9	9	600	+	0	1	600	-	0	600	1900	-	0	2000	2600	+

Подготовка сорбентов к исследованию

Очистку сорбентов проводили по методике, приведенной в работе [72]. Для этого сорбент помещали в стакан, заполненный приблизительно на 1/3 объема дистиллированной водой. Воду прибавляли в таком количестве, чтобы ее уровень был по крайней мере на 10 см выше уровня сорбента. Полимер оставляли для набухания в течение нескольких часов, перемешивали и после сливали воду декантацией. Эту операцию повторяли до получения прозрачной и бесцветной промывной воды. Затем к сорбенту прибавляли раствор соляной кислоты (3 моль/л) (общая концентрация ионов H^+ превышала полную обменную емкость смолы приблизительно на 25%). Суспензию сорбента оставляли в кислом растворе на 1-2 часа при периодическом помешивании. Кислоту декантировали, а полимер промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции промывных вод. Очищенный сорбент переводили в Na^+ -форму обработкой раствором гидроксида натрия (1-2 моль/л) в течение 1-2 ч. Затем сорбент тщательно промывали водой и переводили в H^+ -форму описанным выше методом. Весь цикл очистки повторяли 2-3 раза.

Для более высокой степени очистки сорбента после полного цикла его промывали горячей водой ($t = 90-95^{\circ}C$) в течение 30 мин., а затем небольшим количеством холодной дистиллированной воды и этанолом до получения прозрачной и бесцветной промывной жидкости.

Сорбент переводили в H^+ -форму: сначала промывали его 5 объемами (относительно сорбента) 7%-ного раствора соляной кислоты, затем дистиллированной водой до исчезновения кислой реакции (по метиловому красному) про-

мывной воды, отфильтровывали на воронке Бюхнера, высушивали в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 25°C [72, 177].

2.2. Методика исследования кислотно-основных свойств полимерных хелатных сорбентов

Кислотно-основные свойства ПХС являются их важной характеристикой и в значительной мере определяют значение рН 50%-ной сорбции элементов (pH_{50}), интервал рН, в котором достигается максимальная степень извлечения, (pH_{opt}) и избирательность сорбентов в процессе хелатообразования [1, 58, 67, 182, 183]. Общепризнанным и основным методом определения условных констант ионизации ионообменных полимерных соединений является потенциометрическое титрование [72, 144, 184].

Константы ионизации ПХС рассчитывали из данных потенциометрического титрования по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха, рекомендованному для полимерных хелатообразующих сорбентов [1, 177, 184], которое позволяет определить условные константы кислотно-основной ионизации ФАГ [57].

Значения $pK_{ион}$ сильно зависят от ионной силы внешнего раствора. При ее повышении величина констант ионизации увеличивается. Поэтому определение констант диссоциации проводят при постоянной ионной силе раствора. Чтобы свести к минимуму погрешности за счет суспензионного эффекта, использовали гранулированные сорбенты [177].

Расчет констант ионизации ПХС предусматривал предварительное вычисление статической емкости сорбентов по иону натрия (CEC_{Na^+}) [1, 177].

2.2.1. Определение статической емкости сорбентов по иону натрия

Обменная емкость зависит от удельного содержания ФАГ в сорбенте и рН раствора [69]. Расчет статической емкости сорбентов по иону натрия (CEC_{Na^+}) нами проведен по работе [185].

Для вычисления CEC_{Na^+} в бюкс вместимостью 35 мл помещали навеску сорбента 0,100 г в H^+ -форме, добавляли туда же 20 мл раствора NaOH (0,1 моль/л) и перемешивали смесь током азота. Для каждого сорбента гото-

вили по три параллельных пробы. Затем бюксы закрывали крышками и помещали в эксикатор, заполненный азотом, очищенным от CO_2 , выдерживали пробы в течение суток. Затем отбирали 10 мл маточного раствора над сорбентом и титровали раствором HCl (0,1 моль/л) в присутствии нескольких капель смешанного индикатора, состоящего из смеси 160 мг метилового красного и 80 мг метиленового синего, растворенных в 100 мл 50%-ного этанола. CEC_{Na^+} рассчитывали по формуле:

$$\text{CEC}_{\text{Na}^+} = \frac{\left(20K - \frac{20}{10} \cdot \alpha \cdot K_1\right) \cdot 0,004 \cdot 1000}{40g} = \frac{20K - 2\alpha K_1}{10g} \quad (2.1),$$

где α - объем раствора HCl (0,1 моль/л), израсходованный на титрование, мл;

K - поправка к нормальности раствора NaOH ;

K_1 - поправка к нормальности раствора HCl ;

0,004 – титр раствора NaOH ;

40 – молекулярная масса NaOH ;

g - навеска сорбента, г.

Полученные данные были использованы нами при определении констант ионизации ФАГ.

2.2.2. Потенциометрическое титрование сорбентов

Надежность этого метода зависит в основном от тщательности очистки сорбента, точности определения обменной емкости, соблюдения равновесия между твердой и жидкими фазами при измерениях рН, правильности юстирования пары электродов.

Потенциометрическое титрование сорбентов проводили методом отдельных навесок. Учитывая, что при низких значениях ионной силы из-за взаимного влияния активных групп сорбента, скачки на кривой титрования проявляются нечетко или вообще могут отсутствовать, данные были получены на фоне раствора индифферентного электролита NaCl при ионной силе $\mu = 1$.

Серию навесок по 0,100 г сорбента помещали в бюксы емкостью 35 мл и приливали по 15 мл раствора NaCl (1 моль/л) для создания ионной силы $\mu = 1$ и оставляли на один час. Затем в бюксы добавляли по 10 мл раствора (1 моль/л),

содержащего NaCl и различные количества раствора NaOH (0,02 моль/л) таким образом, чтобы значение степени полной нейтрализации функциональных групп сорбента (Q) изменялось от 0 до величины CEC_{Na^+} (значения Q находили как отношение числа ммоль добавленной щелочи к общему числу ммоль ФАГ во взятом количестве сорбента). Растворы перемешивали током азота и выдерживали в эксикаторе, заполненном азотом, при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$ в течение 24 часов для достижения в них ионного равновесия. Через сутки измеряли pH раствора.

По полученным данным строили кривую потенциометрического титрования в координатах Q (количество титранта, ммоль/г), pH . Для точного определения точек эквивалентности по интегральной кривой титрования строили дифференциальную кривую в координатах Q , $\Delta pH/\Delta Q$.

Кривые титрования, выражающие зависимость величины pH раствора от количества добавленной щелочи, позволяют определить максимальную емкость сорбента и сделать только качественные заключения о значениях pK активных групп.

2.2.3. Методика расчета констант кислотно-основной ионизации

Наиболее точные сведения о диссоциации кислотных групп дают термодинамические константы, однако расчет их сопряжен с большими трудностями и не всегда оправдан. Для практических целей, по-видимому, можно использовать условные константы диссоциации [69].

Количественное определение значений констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) функционально-аналитических групп получали из данных потенциометрического титрования, используя модифицированное уравнение Гендерсона-Гассельбаха [177]:

$$pK_{\text{ион}} = pH - m \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2.2),$$

где α - степень нейтрализации кислотных групп полимера, рассчитанная по результатам потенциометрического титрования;

m - некоторый коэффициент.

Расчет α проводили для каждой ступени, исходя из статической емкости каждой группы в фазе ПХС, как отношение количества вещества добавленного

NaOH (ммоль) к общему числу количества вещества (ммоль) каждой активной группы в 0,100 г сорбента по формуле:

$$\alpha = \frac{N \cdot V}{g \cdot CEC_{Na^+}} = \frac{0,02 \cdot V}{0,100 \cdot CEC_{Na^+}} \quad (2.3),$$

где N - нормальность раствора NaOH;

V - объем добавленного раствора NaOH (0,02 моль/л), мл;

g - масса сорбента, г;

CEC_{Na^+} - статическая емкость каждой группы в фазе полимера.

Используя найденные значения α и соответствующие им pH строили графики зависимости $pH = f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$.

Согласно модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха, pH внешнего раствора является линейной функцией $f\left(\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}\right)$, а тангенс угла наклона прямой (параметр m) должен быть равен 1. Однако в действительности наблюдаются отклонения от этого значения. Величина тангенса угла наклона прямой была использована для расчета условных $pK_{ион}$ активных групп сорбентов.

2.3. Методика определения оптимальных условий сорбции

2.3.1. Определение влияния кислотности среды на сорбцию элементов

Концентрация водородных ионов в растворе является одним из наиболее важных факторов, определяющих равновесие реакции образования комплекса. Это обусловлено тем, что большинство органических реагентов и хелатообразующих сорбентов (в том числе изученных в данной работе), применяемых для концентрирования, разделения и определения элементов, относятся к слабым кислотам [1, 58, 67-69, 186].

Оптимальную величину pH сорбции элементов определяли экспериментальным путем по графикам зависимости степени сорбции от концентрации ионов водорода в интервале pH 1,00- 12,00.

Для этого в серию бюксов емкостью 35 мл помещали 20 мг сорбента, 2 мл раствора элемента с концентрацией 10 мкг/мл, добавляли необходимый объем растворов NaOH, HCl или HNO₃, доводя общий объем раствора до 20 мл, закрывали крышкой и перемешивали магнитной мешалкой в течение 90 мин при температуре 20±2°С. Сорбенты отфильтровывали через ^{рн} фильтр «синяя лента». В фильтрате содержание элементов определяли фотометрически на приборе СФ-46 с использованием реагента ПАР по предварительно построенным градуировочным графикам.

Содержание элемента в фильтрате выясняли до исследования процесса десорбции (п. 2.5.), поэтому количество сорбированного элемента находили как разницу между количеством введенного в пробу элемента и количеством несорбированного элемента в фильтрате: $q_c = q_n - q_\phi$. Степень сорбции элементов при установленных значениях рН вычисляли по формуле:

$$R = \frac{q_n - q_\phi}{q_n} \cdot 100\% \quad (2.4),$$

где q_c , q_n и q_ϕ - количества микроэлемента в концентрате (сорбенте), пробе и фильтрате соответственно;

R - степень сорбции, %.

По полученным данным строили кривые зависимости степени извлечения элементов (R) от рН раствора, из которых определяли интервал значений рН (pH_{opt}) с максимальной степенью сорбции и величину 50%-ной сорбции элементов (pH_{50}).

2.3.2. Определение влияния времени контакта и температуры раствора на сорбцию элементов

Для изучения влияние времени контакта раствора элемента с сорбентом и температуры на степень извлечения готовили несколько серий растворов, содержащих по 20 мкг элемента и 20 мг сорбента. Устанавливали значение рН с учетом определенной ранее оптимальной кислотности среды. Растворы первых серий перемешивали при температуре 20±2°С в течение 5, 10, 20, 30, 45, 60 и 90 мин, а растворы других серий нагревали до 40±2 и 60±2°С и перемешивали при

этих условиях в течение 5, 10, 15, 30, 45 и 60 мин. Степень извлечения элемента оценивали, как описано выше. По полученным данным строили кривые зависимости степени сорбции ($R, \%$) от времени перемешивания ($\tau, \text{мин}$) при указанных значениях температуры раствора, по которым определяли оптимальное время и температуру сорбции, необходимые для достижения полной сорбции элементов.

2.3.3. Определение коэффициентов распределения элементов в системе «раствор-сорбент»

Коэффициент распределения D является удобной характеристикой процесса сорбции, позволяющей сравнивать между собой различные сорбенты. При больших значениях коэффициента распределения достигается практически полное извлечение элемента за одну операцию [187]. Значение величины D необходимо учитывать в расчете степени извлечения элементов при варьировании объема раствора и массы сорбента.

Значения величины D для каждой из сорбционных систем находили из изотерм сорбции, представляющих собой зависимость содержания сорбируемого иона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного иона в растворе.

Для исследования изотерм в химические стаканы емкостью 50 мл помещали по 20 мг сорбента, вводили аликвоты рабочего раствора элемента с возрастающим содержанием элемента (от 0,02 мг до 1,00 мг) доводили pH до оптимального значения при общем объеме раствора 20 мл и перемешивали на магнитной мешалке при оптимальном времени (30 мин) и температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$. Затем определяли массу сорбированного элемента в элюате после десорбции и несорбированного элемента (в фильтрате) в каждом опыте и по полученным данным строили графическую зависимость в координатах c, a , где c - равновесная концентрация введенного элемента в растворе, мг/л; a - содержание элемента в фазе сорбента, мг/г.

Изотермы сорбции могут быть разной формы: прямолинейной, выпуклой, вогнутой, иметь несколько перегибов и т. п. [174]. Для исследованных сорбционных систем характерны изотермы Лэнгмюровского типа.

Для подтверждения соответствия полученных изотерм сорбции уравнению Лэнгмюра (2.5) и расчета коэффициентов распределения находили зависимости $1/a$ от $1/c$ в диапазоне концентраций элементов, соответствующих линейному участку изотерм:

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{1}{a_m K} \cdot \frac{1}{c} \quad (2.5),$$

где a – удельная абсорбция иона элемента, мкг/г;

c – равновесная концентрация иона элемента в растворе, мкг/мл;

K – константа Лэнгмюра;

a_m – сорбционная емкость, мкг/г.

При этом произведение $a_m K$ представляет собой коэффициент распределения D в области Генри, который является постоянной величиной в соответствующем диапазоне концентраций.

Если коэффициент распределения не изменяется, то, исходя из формулы 2.6, степень извлечения есть величина постоянная и от концентрации вещества не зависит.

$$D(\text{мл/г}) = \frac{q_c V_p}{q_p V_c} = \frac{R}{100 - R} \cdot \frac{V_p}{m_c} \quad (2.6),$$

где q_c и q_p – содержание металла в фазе сорбента и в растворе в равновесных условиях, г;

V_p – объем раствора, мл;

m_c – масса сорбента, г;

R – степень сорбции, %.

Помимо расчетов коэффициентов распределения по изотермам сорбции вычисляли сорбционную емкость по ионам элементов (см. п. 2.3.4.); анализ формы изотермы позволил сделать предположение о механизме процесса сорбции, что будет обсуждено ниже в п. 3.5.1.

2.3.4. Определение сорбционной емкости сорбентов по отдельным элементам

Сорбционная емкость сорбента (СЕС) характеризует максимальное количество ионов металла, извлекаемого навеской данного сорбента из определенного объема модельного раствора в оптимальных условиях.

СЕС определяли экспериментально для каждой системы «элемент - сорбент». Для этого проводили сорбцию в приготовленной серии растворов с одинаковым содержанием сорбента (20 мг) и различным возрастающим содержанием элемента (0,02-1,00 мг). Определяли количество сорбированного элемента в каждом опыте, делая пересчет на 1 г сорбента по формуле

$$СЕС_{Me} = \frac{m}{0,02} \cdot \frac{R}{100}, \text{ мг/г} \quad (2.7),$$

где m – масса элемента в аликвоте исходного раствора, мкг;

R – степень сорбции элемента, %.

По полученным данным строили графическую зависимость в координатах масса элемента, поглощенная 1 г сорбента, - масса введенного элемента. По точке выхода кривой на плато находили массу элемента m , которая являлась предельной по емкости для 1 г данного сорбента, т.е. $СЕС_{Me}$.

2.3.5. Изучение избирательности аналитического действия сорбентов

Избирательность извлечения ионов из растворов элементов хелатообразующими сорбентами является одной из важнейших характеристик последних и обусловлена в значительной степени наличием и природой функционально-аналитических групп.

ПХС способны взаимодействовать с рядом элементов, однако в определенных условиях они проявляют селективность к отдельным ионам металлов.

Для оценки избирательности хелатообразующих сорбентов обычно исследуют зависимость степени извлечения элемента от рН раствора в присутствии ионов других элементов. В качестве критерия полноты сорбции использу-

ют степень сорбции, коэффициенты распределения элементов между сорбентом и раствором и емкость сорбентов по отношению к отдельным ионам [188]. Избирательность ПХС может быть охарактеризована с помощью констант обмена, коэффициентов селективности, факторов разделения, а также в виде рядов избирательности [189].

В настоящей работе оценку избирательности проводили по допустимым кратным массовым количествам сопутствующих элементов, не мешающих количественному извлечению изучаемого элемента, только для сорбентов, оказавшихся наиболее перспективными по аналитическим характеристикам.

При изучении избирательности действия ПХС оценивали, в первую очередь, влияние элементов, характерных для сточных, природных и питьевых вод, крови и волос человека, и распространенных маскирующих веществ, применяемых в анализе.

Элементы вводили в виде аликвот растворов или соответствующих навесок солей. Для этого готовили серию растворов с постоянной концентрацией определяемого элемента (10 мкг в 20 мл раствора) и массой сорбента (50 мг), и с переменным кратным массовым избытком сопутствующих элементов (1:0,1, 1:1, 1:10, 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:5000, 1:10000) и (или) некоторых маскирующих веществ. Исследования проводили в выбранных ранее оптимальных условиях по описанной выше методике, строго контролируя pH раствора. После концентрирования сорбент отфильтровывали, проводили десорбцию элементов и определяли их содержание методом атомно-абсорбционной спектроскопии. На основании полученных данных, задаваясь практической величиной степени извлечения $R=95\%$, находили допустимые отношения концентраций исследуемых и мешающих ионов в растворе.

2.4. Определение констант образования комплексов металлов с полимерными хелатообразующими сорбентами

Константы устойчивости комплексов элементов с ФАГ полимерных хелатных сорбентов являются одной из важнейших количественных ха-

рактических характеристик процесса комплексообразования и определяют возможность групповой или индивидуальной сорбции [190].

Величину $lg\beta$ определяли потенциометрическим методом по константе равновесия [1]. Для этого 10 навесок сорбента по 0,100 г помещали в бюксы вместимостью 35 мл и приливали 20 мл раствора NaNO_3 (1 моль/л), содержащего различные количества NaOH . При этом соотношение NaOH /сорбент меняли в интервале 0 моль NaOH /0,100 г сорбента до величины СЕС. Затем добавляли во все растворы соль исследуемого элемента. После установления равновесия измеряли рН раствора. Концентрацию иона металла в растворе после сорбции определяли атомно-абсорбционным методом.

2.5. Выбор элюента для десорбции суммы элементов

С целью повышения эффективности использования сорбентов изучена зависимость степени десорбции от кислотности среды.

Десорбцию суммы кобальта, никеля и кадмия после концентрирования на сорбенте полистирол-2-окси-азо-2'-окси,3'-нитро,5'-бензолсульфо кислота проводили путем промывки сорбента с исследуемыми элементами различными объемами (5-20 мл) водных растворов соляной, азотной и серной кислот разных концентраций (0,5-4,0 моль/л). Содержание элементов в элюате определяли атомно-абсорбционным методом с пламенной атомизацией.

2.6. ИК-спектроскопическое исследование сорбентов и их комплексов с элементами

Наиболее универсальным способом приготовления образцов полимеров для ИК-анализа считается прессование с бромидом калия, который благодаря высокому значению коэффициента преломления ($n_D=1,56$) является лучшей иммерсионной средой.

Спектрально чистый бромид калия предварительно прокаливали при $t = 350^\circ\text{C}$ в течение 5 часов. Исследуемые сорбенты и их комплексы с элементами высушивали при $t = 70^\circ\text{C}$ в течение 24 часов, затем измельчали в агатовой ампуле с помощью вибрационной мельницы и смешивали с бромидом калия [191]. Полученную смесь, содержание сорбента или его комплекса с элементом в которой со-

ставляло 1%, прессовали в диски толщиной 0,8-1 мм в вакуумированной пресс-форме под давлением 200 кПа/см^2 в течение 5 мин. Спектры снимали на ИК-спектрометре Perkin Elmer 1760 в диапазоне $4000 \text{ см}^{-1} - 400 \text{ см}^{-1}$ с шагом 2 см^{-1} .

Глава 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОРБЕНТОВ

3.1. Кислотно-основные свойства полимерных хелатообразующих сорбентов

Константы ионизации оказывают значительное влияние на реакционную способность ПХС, состав и устойчивость образуемых комплексов, избирательность сорбционного процесса.

Термодинамические константы наиболее точно характеризуют процесс ионизации ионогенных групп сорбентов, однако их расчет сопряжен с большими трудностями: невозможно определить коэффициенты активности ионов, находящихся в полиэлектролите, и коэффициент активности самого полиэлектролита [192]. В связи с этим в подавляющем большинстве случаев используют значения условных констант ионизации, рассчитанных при определенных значениях ионной силы, т.к. в аналитической практике чаще возникает необходимость вычисления не активности того или иного иона, а его равновесной концентрации [193].

3.1.1. Статическая емкость сорбентов по иону натрия

Определение условных констант ионизации ПХС предусматривало предварительное вычисление статической емкости сорбентов по иону натрия ($СЕС_{Na^+}$). Результаты определения $СЕС_{Na^+}$ исследуемой группы сорбентов приведены в табл. 7.

Таблица 7

Статическая емкость сорбентов по иону натрия

№	Сорбент	$СЕС_{Na^+}$, ммоль/г
1	полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол	1,90
2	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол	1,30
3	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфокислота	1,76
4	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	1,43
5	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота	1,80
6	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота	1,81
7	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота	1,69
8	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-динитробензол	1,90
9	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбоксо, 5'-бензолсульфокислота	1,93

3.1.2. Вычисление и интерпретация рК ионизации ФАГ полимерных хелатообразующих сорбентов

Необходимо отметить, что свойства сорбентов существенно изменяются в результате повышения суммарного заряда фиксированных ионов и изменения набухаемости. По этой причине константа ионизации зависит от многих факторов, важнейшими из которых являются следующие: состав и строение функциональной группы, природа полимерной матрицы и количество кроссагента, состав внешнего раствора, температура [177]. Увеличение температуры, содержания кроссагента, степени нейтрализации ионогенных групп, уменьшение ионной силы раствора и его диэлектрической проницаемости вызывают повышение рК ионизации. Как правило, истинное значение рК меньше кажущегося значения [186].

Интегральные и дифференциальные кривые потенциометрического титрования сорбентов 5-9 показаны на рис. 4-8. Кривые титрования имеют ступенчатую форму, что говорит о содержании нескольких ионогенных групп в составе изученных нами сорбентов.

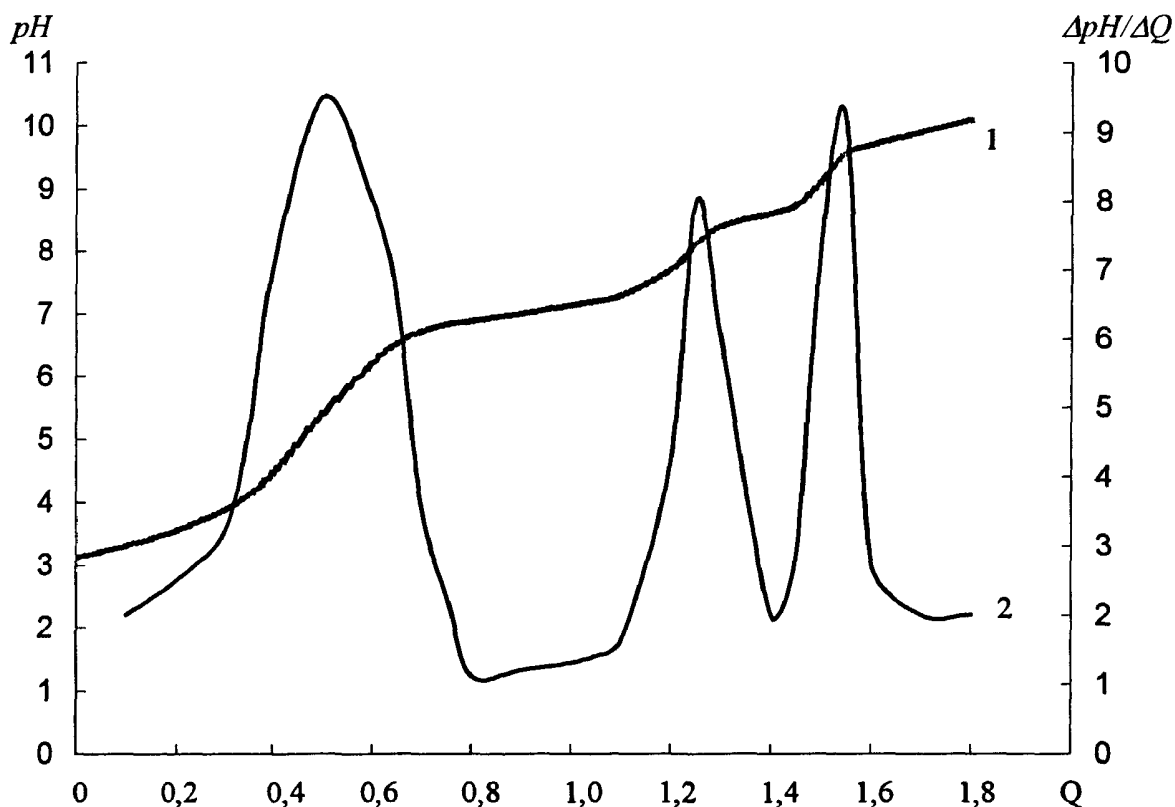


Рис. 4. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфоукислота

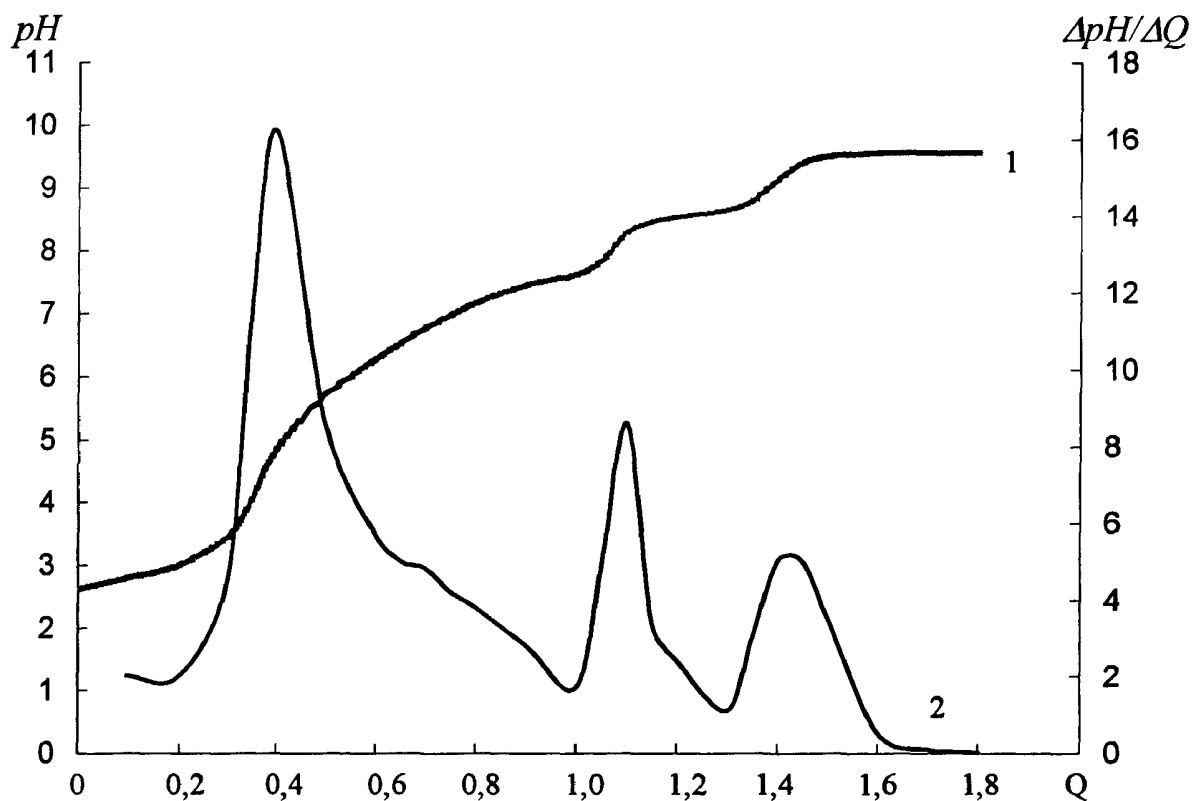


Рис. 5. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота

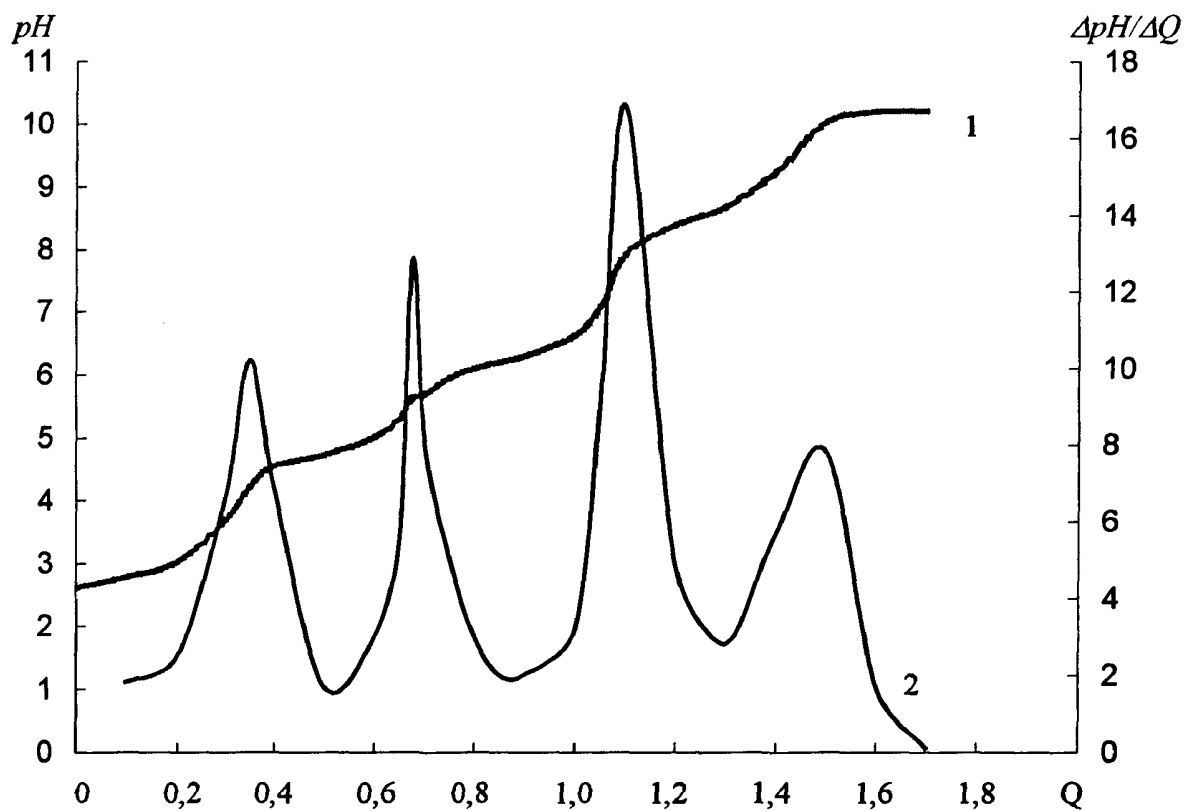


Рис. 6. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота

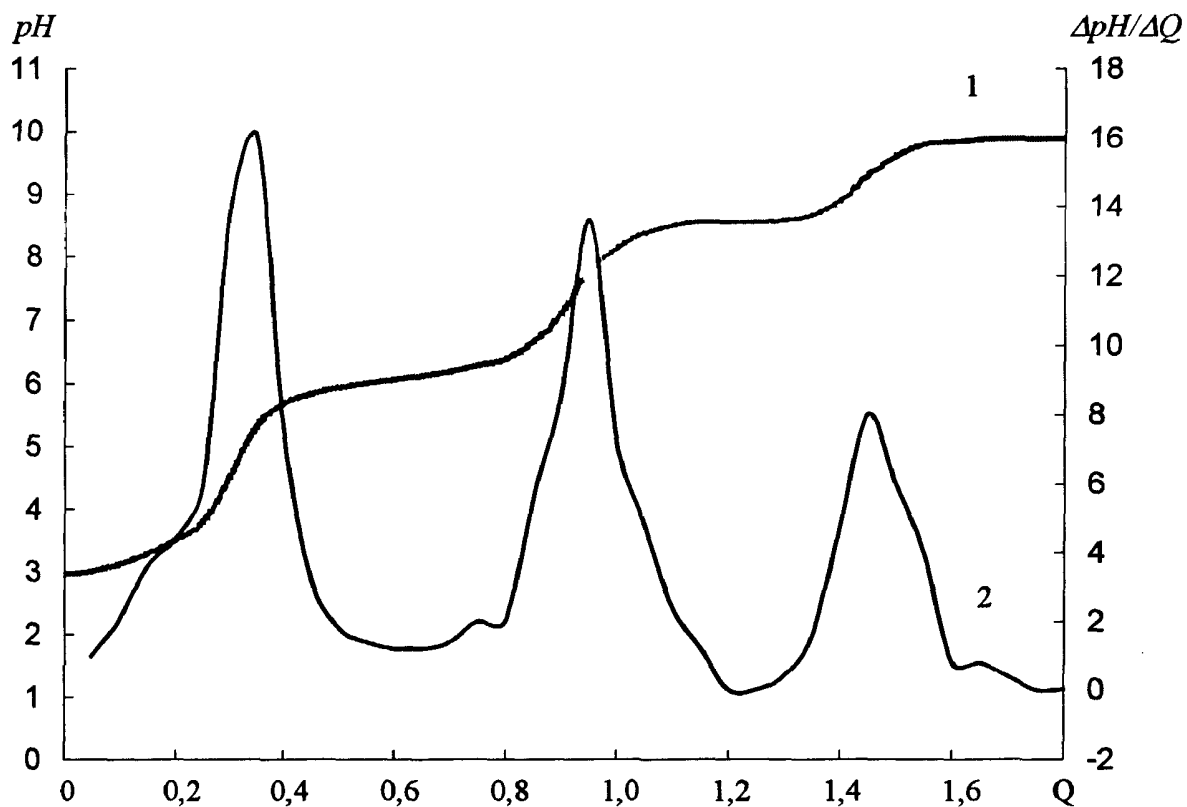


Рис. 7. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3',5'-динитробензол

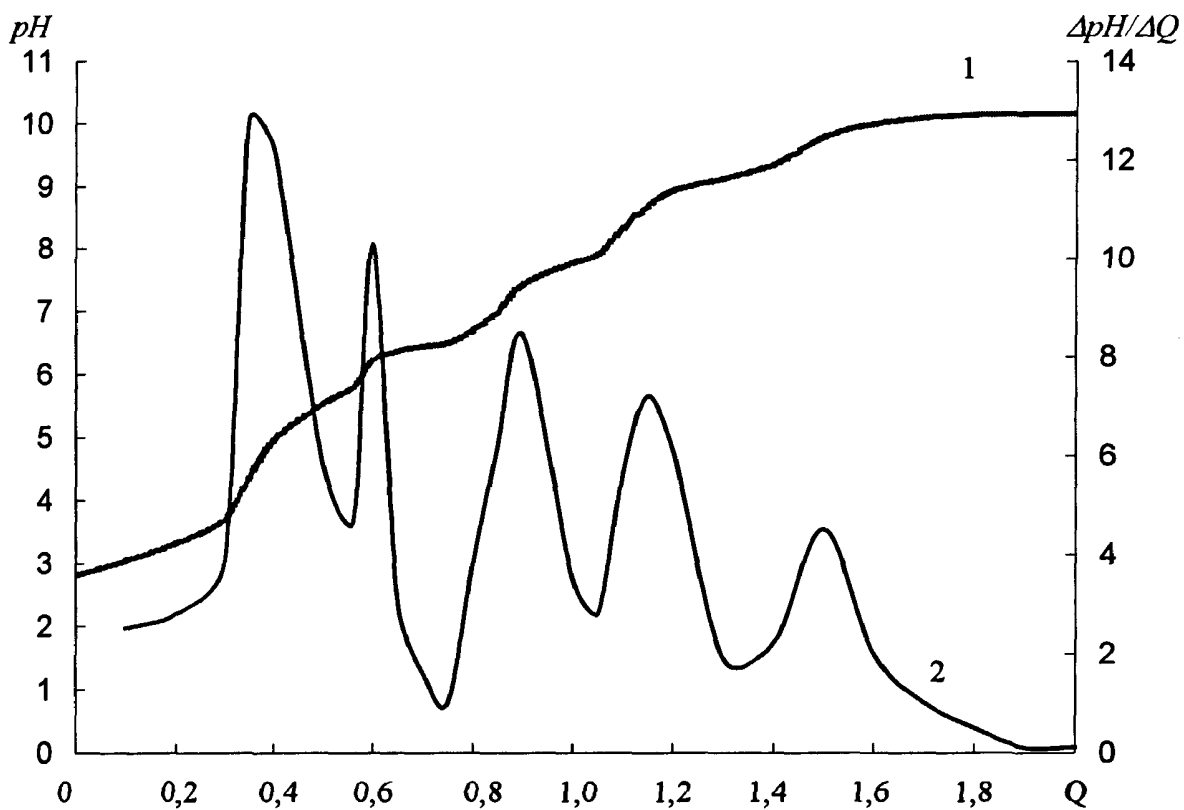


Рис. 8. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбокси,5'-бензолсульфокислота

Данные для расчета параметра m из уравнения Гендерсона-Гассельбаха и $pK_{\text{ион}}$ для точки полунейтрализации $\alpha = 0,5$ приведены в табл. 8-12. Графики зависимости $\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$ от pH каждой ионогенной группы сорбентов представлены на рис. 9-13.

Таблица 8

Расчет $pK_{\text{ион}}$ сорбента 5 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота

Ступень ионизации	Содержание акт. гр., ммоль/г	pH	α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK (расчет.)			
						x	\bar{x}	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,95	4,10	12,5	-0,845	1,53	5,39	5,30	0,12	5,30 ± 0,08
		4,43	25,0	-0,477		5,16			
		4,84	37,5	-0,222		5,18			
		5,30	50,0	0		5,3			
		5,80	62,5	0,222		5,46			
		6,10	75,0	0,477		5,37			
		6,50	87,5	0,845		5,20			
2	0,45	7,33	10,0	-0,954	0,60	7,90	7,90	0,06	7,90 ± 0,04
		7,61	30,0	-0,368		7,83			
		7,79	40,0	-0,176		7,89			
		7,90	50,0	0		7,90			
		8,08	60,0	0,176		7,97			
		8,19	70,0	0,368		7,97			
		8,40	90,0	0,954		7,83			
3	0,40	8,65	10,0	-0,954	0,71	9,33	9,30	0,08	9,30 ± 0,06
		8,91	25,0	-0,477		9,25			
		9,10	40,0	-0,176		9,22			
		9,30	50,0	0		9,30			
		9,50	60,0	0,176		9,37			
		9,76	75,0	0,477		9,42			
		9,90	90,0	0,954		9,22			

Таблица 9

Расчет $pK_{\text{ион}}$ сорбента б полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота

Степень иониза- ции	Содержа- ние акт. гр., ммоль/г	pH	α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK (расчет.)			
						x	\bar{x}	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,97	3,51	27,3	-0,426	1,76	4,26	4,28	0,04	4,28±0,03
		3,69	31,8	-0,331		4,27			
		4,10	45,5	-0,079		4,24			
		4,27	50,0	0		4,27			
		4,50	54,5	0,079		4,36			
		4,71	63,6	0,243		4,28			
		5,18	77,3	0,531		4,24			
		3,51	27,3	-0,426		4,26			
		3,69	31,8	-0,331		4,27			
		2	0,33	7,20		12,5			
7,52	37,5			-0,222	7,69				
7,70	47,5			-0,043	7,73				
7,79	50,0			0	7,79				
7,88	55,0			0,087	7,82				
8,05	62,5			0,222	7,88				
8,40	87,5			0,845	7,77				
8,70	12,5			-0,845	9,14				
3	0,50	8,80	37,5	-0,222	0,52	8,92	9,08	0,09	9,08±0,07
		8,95	42,5	-0,131		9,02			
		9,10	50,0	0		9,10			
		9,20	57,5	0,131		9,13			
		9,30	62,5	0,222		9,18			
		9,50	87,5	0,845		9,06			

Таблица 10

Расчет $pK_{\text{ион}}$ сорбента 7 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро,3'-бензолсульфокислота

Степень иониза- ции	Содержа- ние акт. гр., ммоль/г	pH	α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK (расчет.)			
						x	\bar{x}	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,55	3,60	6,9	-1,131	0,56	4,23	4,17	0,11	4,17± 0,08
		3,70	17,2	-0,681		4,08			
		3,90	34,5	-0,279		4,06			
		4,15	50,0	0		4,15			
		4,40	62,1	0,214		4,28			
		4,60	75,9	0,497		4,32			
		4,70	93,1	1,130		4,07			
2	0,35	4,92	15,4	-0,741	0,69	5,43	5,40	0,05	5,40± 0,04
		5,08	31,8	-0,332		5,31			
		5,35	46,1	-0,067		5,39			
		5,40	50,0	0		5,40			
		5,58	61,5	0,204		5,44			
		5,80	76,9	0,523		5,44			
		6,10	92,3	1,079		5,36			
3	0,40	6,83	16,7	-0,699	0,98	7,51	7,47	0,06	7,47± 0,05
		7,13	33,3	-0,301		7,43			
		7,32	45,8	-0,073		7,39			
		7,47	50,0	0		7,47			
		7,52	54,2	0,073		7,45			
		7,80	62,5	0,222		7,58			
		8,02	79,2	0,580		7,45			
4	0,40	8,50	10,0	-0,954	0,87	9,33	9,29	0,11	9,29± 0,08
		8,73	25,0	-0,477		9,15			
		9,10	40,0	-0,176		9,25			
		9,29	50,0	0		9,29			
		9,59	60,0	0,176		9,44			
		9,83	75,0	0,477		9,41			
		10,0	90,0	0,954		9,17			

Таблица 11

Расчет $pK_{\text{ион}}$ сорбента 8 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3',5'-динитробензол

Степень иониза- ции	Содержа- ние акт. гр., ммоль/г	pH	α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK (расчет.)			
						x	\bar{x}	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,63	3,55	20,0	-0,602	1,89	4,69	4,57	0,15	4,57± 0,10
		3,86	33,3	-0,302		4,43			
		4,22	43,3	-0,117		4,44			
		4,50	50,0	0		4,50			
		4,94	56,7	0,116		4,72			
		5,33	66,7	0,301		4,76			
		5,60	80,0	0,602		4,46			
2	0,60	6,46	29,4	-0,380	2,50	7,41	7,36	0,07	7,36± 0,05
		6,62	35,3	-0,263		7,29			
		7,10	44,1	-0,103		7,36			
		7,34	50,0	0		7,34			
		7,50	52,9	0,051		7,37			
		8,13	64,7	0,263		7,47			
		8,30	71,8	0,407		7,28			
3	0,67	8,71	21,7	-0,556	0,63	9,07	9,13	0,07	9,13± 0,06
		8,92	34,8	-0,273		9,10			
		9,18	52,2	0,038		9,15			
		9,33	60,9	0,192		9,21			
		9,57	78,3	0,556		9,21			
		9,91	95,7	1,342		9,05			

Таблица 12

Расчет $pK_{\text{ион}}$ сорбента 9 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбоксо, 5'-бензолсульфоислота

Степень иониза- ции	Содержа- ние акт. гр., ммоль/г	pH	α	$\lg \frac{\alpha}{1-\alpha}$	m	pK (расчет.)			
						\bar{x}	\bar{x}	S_r	$\bar{x} \pm \delta$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	0,50	3,40	16,7	-0,699	1,38	4,36	4,35	0,09	4,35± 0,07
		3,82	33,3	-0,301		4,23			
		4,24	46,7	-0,058		4,32			
		4,35	50,0	0		4,35			
		4,70	60,0	0,176		4,46			
		4,87	66,7	0,301		4,45			
		5,20	83,3	0,699		4,24			
2	0,24	5,50	6,7	-1,146	0,41	5,98	5,91	0,08	5,91± 0,07
		5,60	20,0	-0,602		5,85			
		5,80	50,0	0		5,80			
		5,95	53,3	0,057		5,93			
		6,15	66,7	0,301		6,02			
		6,25	86,7	0,813		5,91			
3	0,22	6,55	10,0	-0,954	0,57	7,09	7,00	0,09	7,00± 0,06
		6,65	25,0	-0,477		6,92			
		6,80	40,0	-0,176		6,90			
		6,98	50,0	0		6,98			
		7,15	60,0	0,176		7,05			
		7,40	75,0	0,477		7,13			
		7,50	90,0	0,954		6,96			
4	0,30	7,64	10,0	-0,954	0,72	8,33	8,20	0,10	8,20± 0,07
		7,80	30,0	-0,368		8,07			
		8,00	43,3	-0,117		8,08			
		8,21	50,0	0		8,21			
		8,38	60,0	0,176		8,25			
		8,65	76,7	0,517		8,28			
5	0,67	8,90	90,0	0,954	0,33	8,21	9,54	0,10	9,54± 0,07
		9,20	5,9	-1,204		9,60			
		9,31	35,3	-0,263		9,40			
		9,40	44,1	-0,102		9,43			
		9,54	50,	0		9,54			
		9,70	64,7	0,263		9,61			
		9,78	67,6	0,320		9,67			

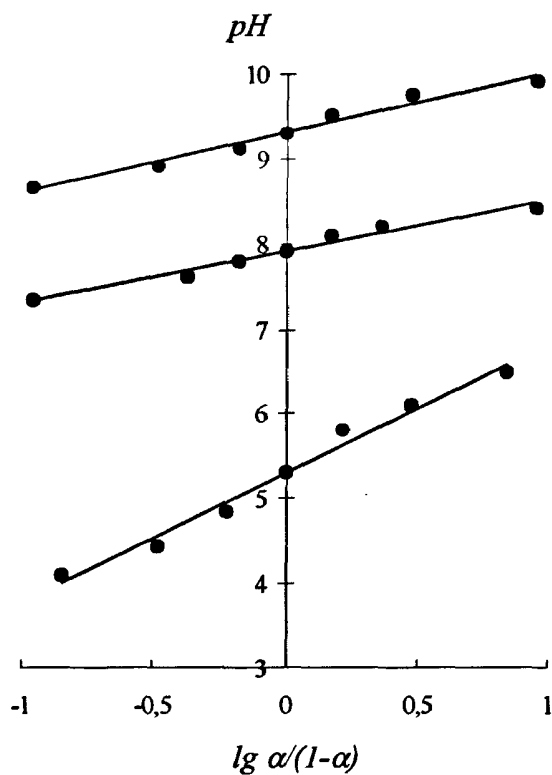


Рис. 9. Графическое определение констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) сорбента 5 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота

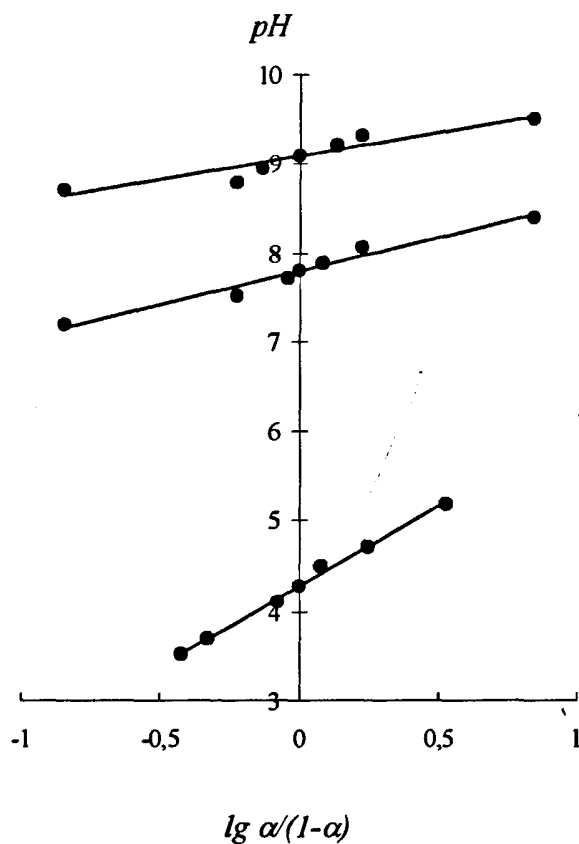


Рис. 10. Графическое определение констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) сорбента 6 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота

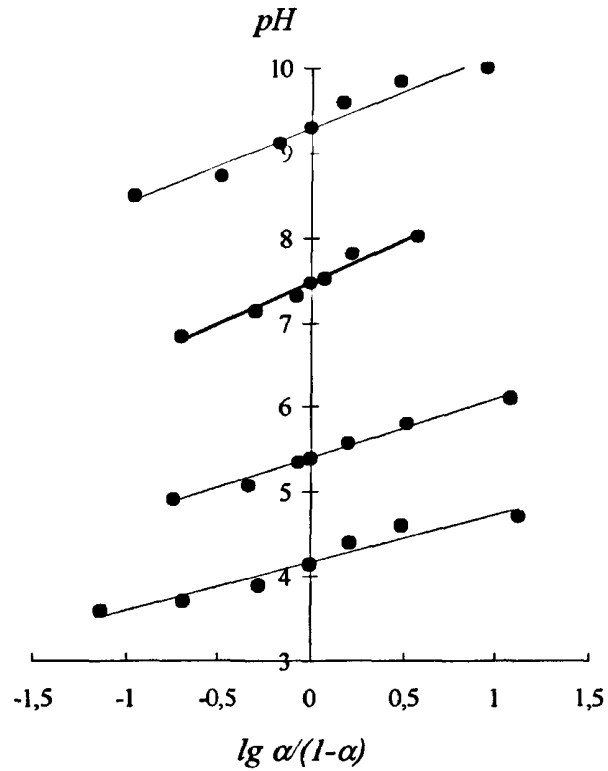


Рис. 11. Графическое определение констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) сорбента 7 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота

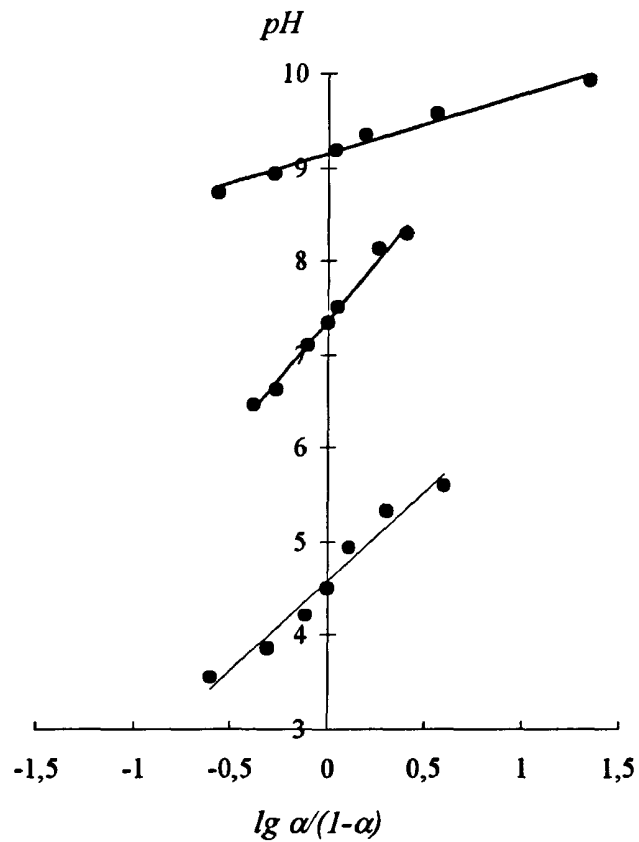


Рис. 12. Графическое определение констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) сорбента 8 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3',5'-динитробензол

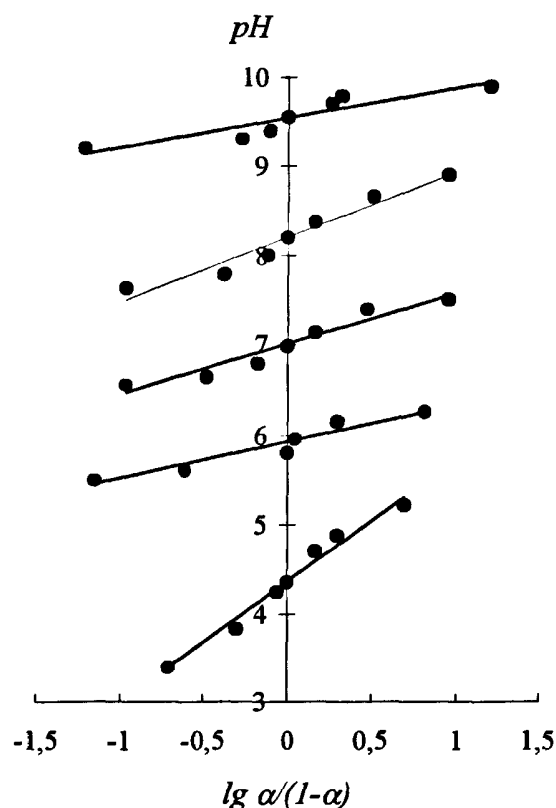


Рис. 13. Графическое определение констант ионизации ($pK_{\text{ион}}$) сорбента 9 полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбокси, 5'-бензолсульфокислота

Значения pK ионизации сорбентов 5-9, рассчитанных с учетом параметра m , их интерпретация, а также литературные данные [194] для сорбентов 1-4 представлены в табл. 13.

Проведенные ранее исследования [104] показали, что изменения кислотно-основных свойств хелатных сорбентов при переходе от одной функциональной группы к другой подчиняются тем же закономерностям, которые действуют в ряду растворимых реагентов – аналогов сорбентов, а константы ионизации ФАГ, входящих в состав ПХС, находятся в хорошем соответствии с константами ионизации реагентов. Поэтому интерпретацию констант ионизации проводили, исходя из имеющихся литературных данных о константах ионизации азопроизводных нафтионовой кислоты, кислоты Невилля-Винтера и ПХС, содержащих 2-амино-азо-2'-окси ФАГ [195-197].

Значения pK_1 всех исследованных нами сорбентов находятся в пределах 4,17-5,30. Рассмотрим возможность диссоциации наиболее кислых групп (сульфо-, карбокси и азогруппы), входящих в состав ПХС.

pK ионизации кислотных-основных групп ПХС

№	Заместители		pK _n	m	pK расчетн.	Титруемые группы
	-X	-Y				
1*	-H	-H	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	4,54±0,05 8,29±0,04 9,83±0,04	-N=NH ⁺ - -OH (1) -OH (2)
2*	-H	-Cl	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	5,57±0,04 8,04±0,05 9,52±0,05	-N=NH ⁺ - -OH (1) -OH (2)
3*	-H	-SO ₃ H	pK ₁ , pK ₂ pK ₃ pK ₄	-	5,34±0,05 7,69±0,05 9,89±0,04	-N=NH ⁺ -, -SO ₃ H** -OH (1) -OH (2)
4*	-H	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	5,77±0,04 7,39±0,04 8,94±0,05	-N=NH ⁺ - -OH (1) -OH (2)
5	-SO ₃ H	-Cl	pK ₁ , pK ₂ pK ₃ pK ₄	1,53 0,60 0,71	5,30±0,08 7,90±0,04 9,30±0,06	-N=NH ⁺ -, -SO ₃ H** -OH (1) -OH (2)
6	-SO ₃ H	-SO ₃ H	pK ₁ , pK ₂ , pK ₃ pK ₄ pK ₅	1,76 0,74 0,52	4,28±0,03 7,79±0,05 9,08±0,07	-N=NH ⁺ -, -SO ₃ H (1), -SO ₃ H (2)*** -OH (1) -OH (2)
7	-SO ₃ H	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃ pK ₄	0,56 0,69 0,98 0,87	4,17±0,08 5,40±0,04 7,47±0,05 9,29±0,08	-N=NH ⁺ - -SO ₃ H -OH (1) -OH (2)
8	-NO ₂	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃	1,89 2,50 0,63	4,57±0,10 7,36±0,05 9,13±0,06	-N=NH ⁺ - -OH (1) -OH (2)
9	-COOH	-SO ₃ H	pK ₁ pK ₂ pK ₃ pK ₄ pK ₅	1,38 0,41 0,57 0,72 0,33	4,35±0,07 5,91±0,07 7,00±0,06 8,20±0,07 9,54±0,07	-N=NH ⁺ - -SO ₃ H -COOH -OH (1) -OH (2)

* - Литературные данные [194]

, * - Первый скачок на кривой титрования обусловлен депротонизацией азогруппы и одной (*) или двух (**) сульфогрупп, имеющих близкие значения pK_{ион}.

pK ионизации протонизированной азогруппы в молекуле азобензола -2,5 – -3,0 [198]. Наличие в молекулах ПХС различных заместителей изменяет кислотно-основные свойства атома азота азогруппы: влияние определяется положением заместителей по отношению к азогруппе и их донорно-акцепторными характеристиками. Значительное влияние на кислотно-основные свойства оказывают внутримолекулярные водородные связи, образующиеся между атомом водорода

да в группе, находящейся в орто-положении к азогруппе, и атомом азота азогруппы [199]. Введение электронодонорных групп резко увеличивает основность атома азота азогруппы [198].

Как было отмечено выше (п. 1.3.), диссоциация сульфогрупп, закрепленных на полимерной матрице (сульфокатиониты), затруднена, поэтому pK ионизации таких групп на 2-3 единицы pH выше, чем у сульфокислот, $pK_{\text{ион}}$ которых меньше 1. $pK_{\text{ион}}$ сульфогрупп ПХС колеблется в пределах 2,9 [200] - 4,35 [66,196].

Перечисленные выше данные, а также тот факт, что для сорбентов 1, 2, 4 и 8, не содержащих сульфогруппы, значение pK_1 находится в пределах 4,54-5,8, позволяют предположить, что pK_1 соответствует депротонизации азогруппы ($-N=NH^+$). Литературные данные, относящиеся к растворимым реагентам, не противоречат сделанному предположению [201].

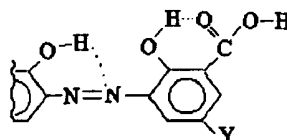
Для сорбентов 5 и 6 (аналогично сорбенту 3) близкие значения констант кислотности сульфо- и протонизированных азогрупп делают невозможным их дифференциацию по первому скачку на кривой титрования, который, скорее всего, является суммарным.

Второй скачок титрования сорбента 7 можно отнести к процессу ионизации сульфогруппы. pK_2 сорбента 9, учитывая наличие сильной внутримолекулярной водородной связи между гидроксильной и карбоксильной группами, вероятно, также соответствует ионизации сульфогруппы, а pK_3 – карбоксильной группы. Значения $pK_{\text{ион}}$ 6,35 для полистирол-(азо-1)-4-окси-3-карбоксибензола и 5,75 для полистирол-(азо-1)-4-окси-3-карбоксибензол-5-сульфокислоты, отнесенные к диссоциации карбоксильной группы [143], по нашему предположению скорее всего являются суммарными для сульфо- и карбоксигрупп, которые титруются совместно.

Два последних скачка на кривых титрования отнесены нами к ионизации гидроксогрупп. В работах [202, 203] показано, что значения pK диссоциации замещенных фенолов (pK_{OH}), содержащих аналогичные заместители в *p*- и *o*-положениях, лежат в более кислой области, чем значение pK_{OH} незамещенного фенола. Поэтому значения pK 7,36-8,20 мы отнесли к диссоциации 2'-гидроксогруппы (pK'_{OH}); значения 9,08-9,54 – к диссоциации 2-гидроксогруппы ФАГ (pK_{OH}).

При сравнении кислотных свойств моно- и дизамещенных сорбентов [194] было замечено, что с введением сульфогруппы в о-положение к гидроксогруппе pK'_{OH} дизамещенных сорбентов по сравнению с соответствующими монозамещенными аналогами понижается, как и следовало бы ожидать, исходя из эмпирического правила аддитивности влияния заместителей.

Для сорбента 9, содержащего карбоксильную группу в п-положении к фенольному гидроксилу, наблюдается обратный эффект. Подобные особенности свойств отмечены в работах [57, 58, 204]: некоторые сорбенты и растворимые реагенты, содержащие одновременно с п- еще и о-заместители, имеют более высокие значения pK_{OH} по сравнению с реагентами, содержащими только п-заместители, даже если значение суммы констант Гаммета одинаково. По-видимому, данный факт можно объяснить тем, что у сорбента 9 атом кислорода 3'-карбоксильной группы участвует в образовании водородной связи с атомом водорода 2'-гидроксогруппы:



Такое заключение можно сделать по аналогии со свойствами салициловой кислоты [204]. В сорбентах с о-карбоксильной группой водородная связь включена в круговую цепь сопряжения, благодаря чему повышена донорная способность кислорода и акцепторная способность водорода [205]. Это приводит к большей стабилизации гидроксогруппы ФАГ сорбента, и, следовательно, к ослаблению ее диссоциации.

Так как исследуемые нами сорбенты по свойствам являются слабыми кислотами, то к ним применимы в общем виде расчеты равновесных концентраций различных форм кислот, образующихся по разным ступеням ионизации в зависимости от рН, которые проводятся в соответствии с [206, 207]. Использование готовых программ [208] и их модификаций позволяет определить формы существования сорбентов (в общем виде), а также распределение их мольных долей в растворе при заданном рН, что и было сделано в данном исследовании (рис. 14-21).

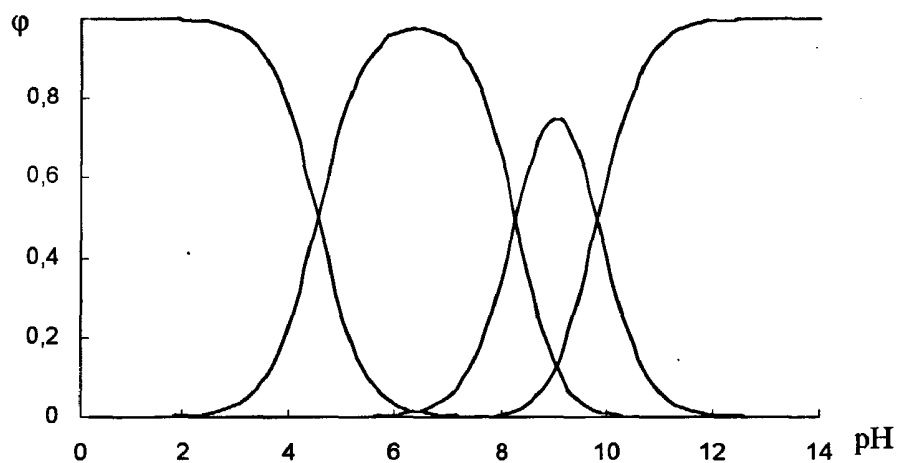


Рис. 14. Кривые распределения равновесных форм сорбента 1 в зависимости от рН среды ($\mu=1$)

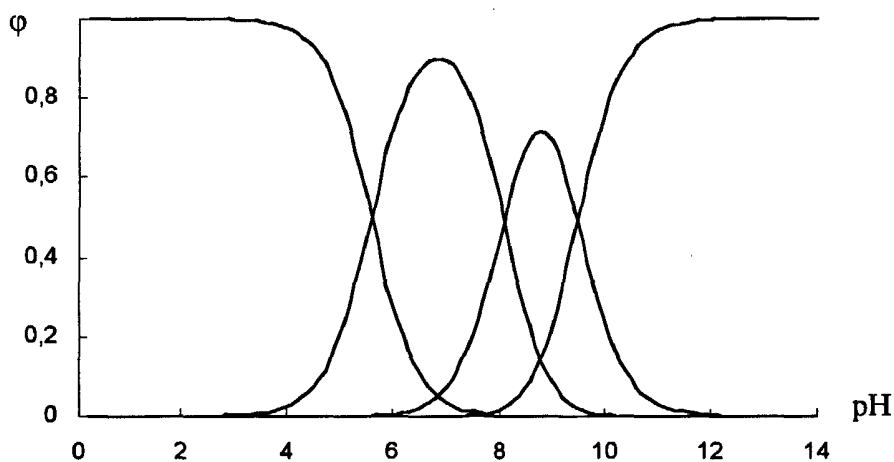


Рис. 15. Кривые распределения равновесных форм сорбента 2 в зависимости от рН среды ($\mu=1$)

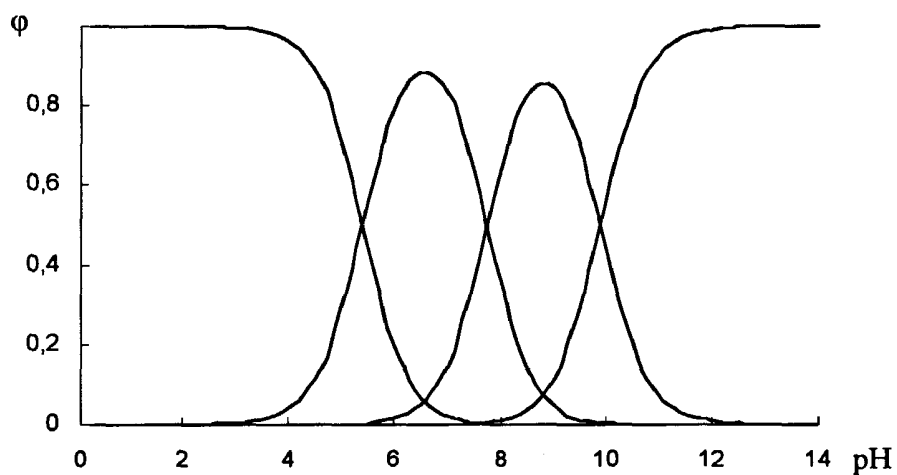


Рис. 16. Кривые распределения равновесных форм сорбента 3 в зависимости от рН среды ($\mu=1$)

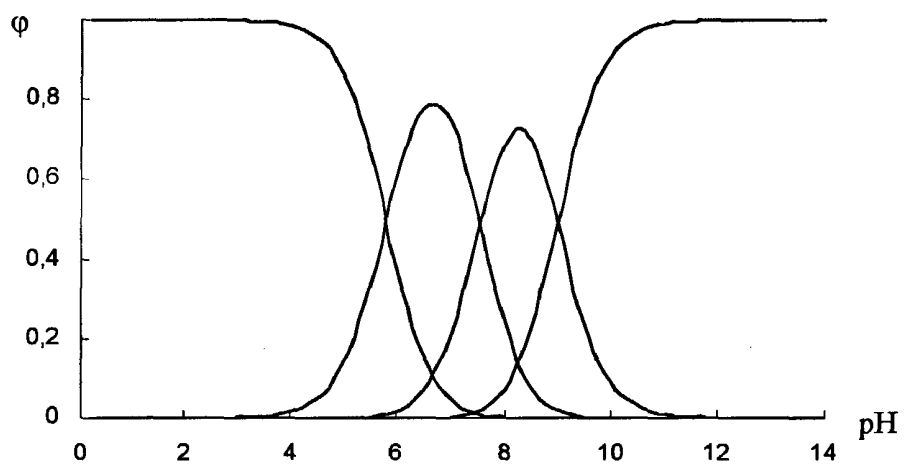


Рис. 17. Кривые распределения равновесных форм сорбента 4 в зависимости от pH среды ($\mu=1$)

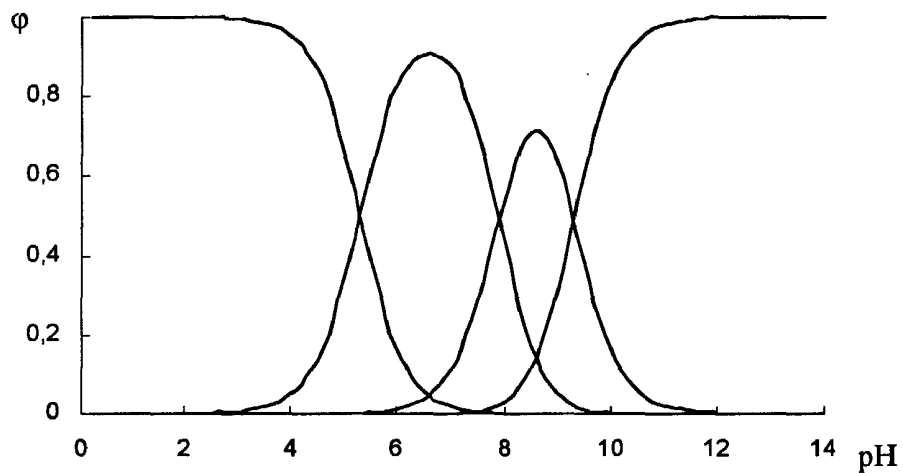


Рис. 18. Кривые распределения равновесных форм сорбента 5 в зависимости от pH среды ($\mu=1$)

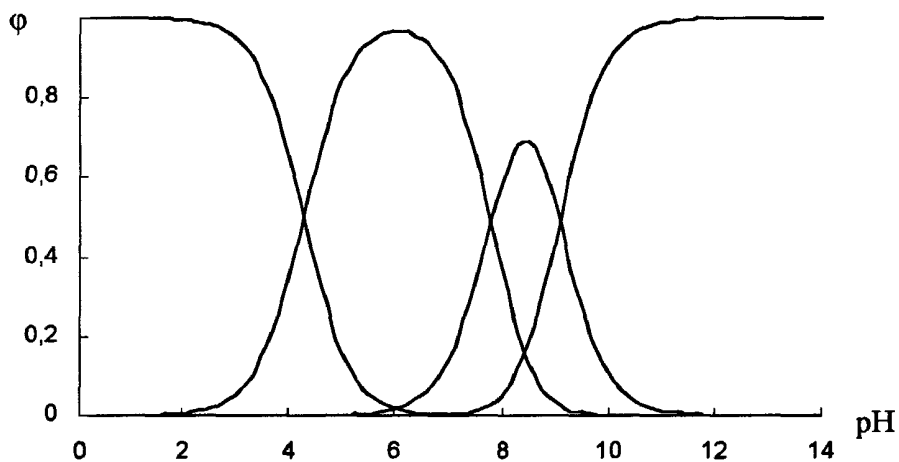


Рис. 19. Кривые распределения равновесных форм сорбента 6 в зависимости от pH среды ($\mu=1$)

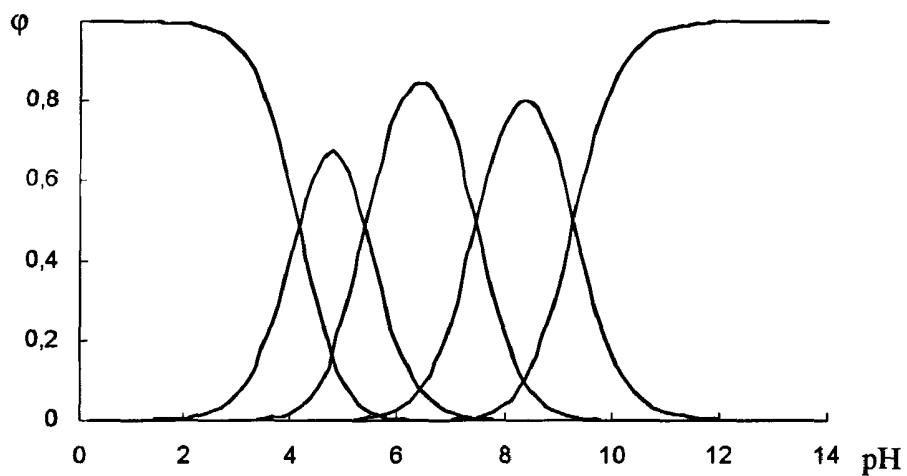


Рис. 20. Кривые распределения равновесных форм сорбента 7 в зависимости от pH среды ($\mu=1$)

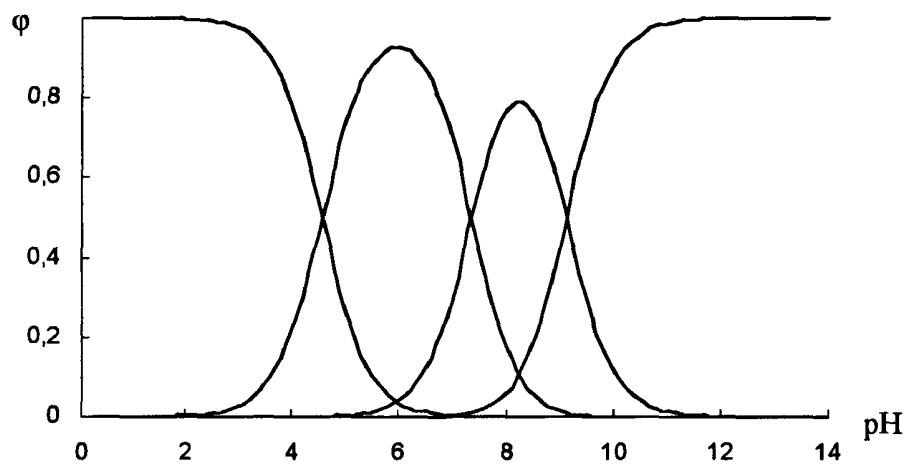


Рис. 21. Кривые распределения равновесных форм сорбента 8 в зависимости от pH среды ($\mu=1$)

3.2. Выбор оптимальных условий сорбции

3.2.1. Оптимальный диапазон pH сорбции Co(II), Ni(II), Cd(II)

полимерными хелатообразующими сорбентами

Исследованные ПХС являются слабыми кислотами, поэтому определенное значение pH раствора является одним из наиболее важных условий практически полного связывания элемента в комплекс [1, 58, 66-68, 186].

Оптимальную величину pH сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) выбирали экспериментальным путем в интервале pH 1- 12.

Результаты исследования влияния pH растворов на степень сорбции элементов (R) представлены на рис.23-28. Интервалы pH_{opt} , R_{max} , pH_{50} сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) полимерными хелатообразующими сорбентами приведены в табл. 17.

Исследование зависимости величины сорбции от pH раствора показало, что увеличение pH раствора после определенного оптимального его значения приводит к некоторому уменьшению сорбции элементов, что может быть объяснено появлением в растворе гидролизированных форм $Co(OH)^+$, $Ni(OH)^+$ или $Cd(OH)_2^0$, поскольку нами предположено, что поглощаются преимущественно ионы Co^{2+} , Ni^{2+} или $Cd(OH)^+$ (см. п. 3.5.4.). Насыщение свободной координационной емкости иона металла происходит за счет молекул воды или анионов, находящихся в растворе.

Из полученных данных видно, что в ряду сорбентов 1-4 и 5-8 величина pH_{50} сорбции кобальта, никеля и кадмия смещается в более кислую область.

Сорбенты 1, 4, 7 и 8 способны извлекать кобальт, никель и кадмий в соответствующих оптимальных диапазонах pH со степенью сорбции $\geq 95\%$. Однако для групповой сорбции всех трех элементов пригодны сорбенты 4, 7 и 8, которые характеризуются перекрывающимися оптимальными интервалами значений pH.

Характеристика процесса хемосорбции Co(II), Ni(II) и Cd(II)
полимерными хелатообразующими сорбентами ($t=20\pm 2$ °C)

№ сорбента	Ион металла Me^{n+}	pH_{opt}	pH_{50}	Время сорбции, мин.	$D \cdot 10^3$, мл/г	$lg\beta$	CEC_{Me} , мг/г	R, %
1	Co ²⁺	6,9-9,3	5,65	15	1120	6,22	9	100
2		6,8-8,9	5,60	30	1110	6,11	11	100
3		7,5-9,0	5,44	30	21	5,91	18	95
4		6,7-9,4	5,35	5	109	5,79	11	99
5		7,0-9,0	5,48	30	17	5,92	10	94
6		6,5-9,1	5,40	45	5,2	5,75	12	83
7		6,6-8,7	5,17	5	106	5,31	16	99
8		6,4-9,3	4,89	5	1120	5,12	9	100
9		6,8-8,0	5,65	30	8,6	5,24	14	89
1	Ni ²⁺	4,9-9,5	3,45	45	1150	6,89	7	99
2		4,9-9,1	3,22	45	22	6,73	9	95
3		4,0-9,2	2,93	60	11	6,48	18	91
4		4,8-9,0	2,77	15	27	6,25	10	96
5		4,5-8,6	2,83	30	15	6,64	10	93
6		4,2-8,4	2,75	45	17	6,49	11	94
7		3,9-8,5	2,58	15	105	6,11	15	99
8		3,9-8,5	2,51	10	1160	5,95	7	100
9		3,8-7,7	2,80	60	15	6,08	10	93
1	Cd ²⁺	10,1-11,0	7,88	60	21	5,21	6	96
2		9,5-10,9	7,36	90	16	5,03	7	90
3		8,6-11,7	6,52	60	28	4,79	19	100
4		7,3-10,2	6,07	45	9,4	4,46	9	100
5		9,4-10,8	7,5	60	1090	4,87	12	92
6		8,6-11,4	7,12	30	13	4,83	11	100
7		6,6-9,9	5,95	30	1100	4,72	11	100
8		6,9-9,4	5,50	15	1200	4,65	6	100

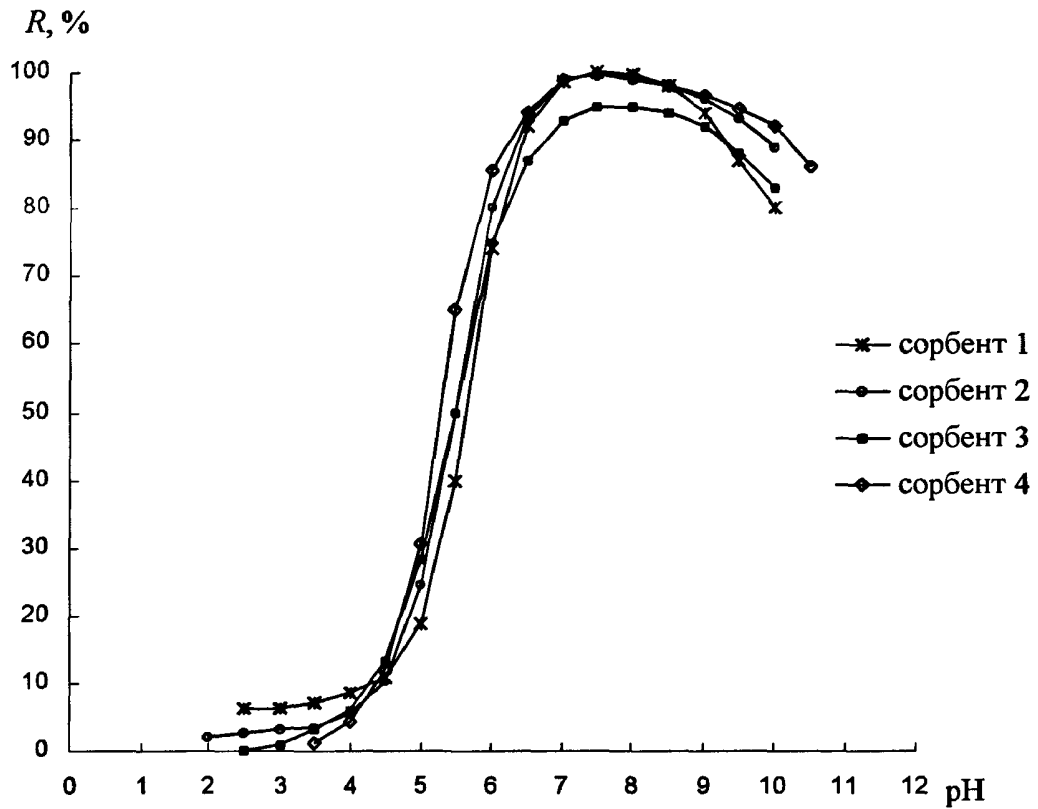


Рис. 23. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) Co(II) сорбентами 1-4 от pH среды

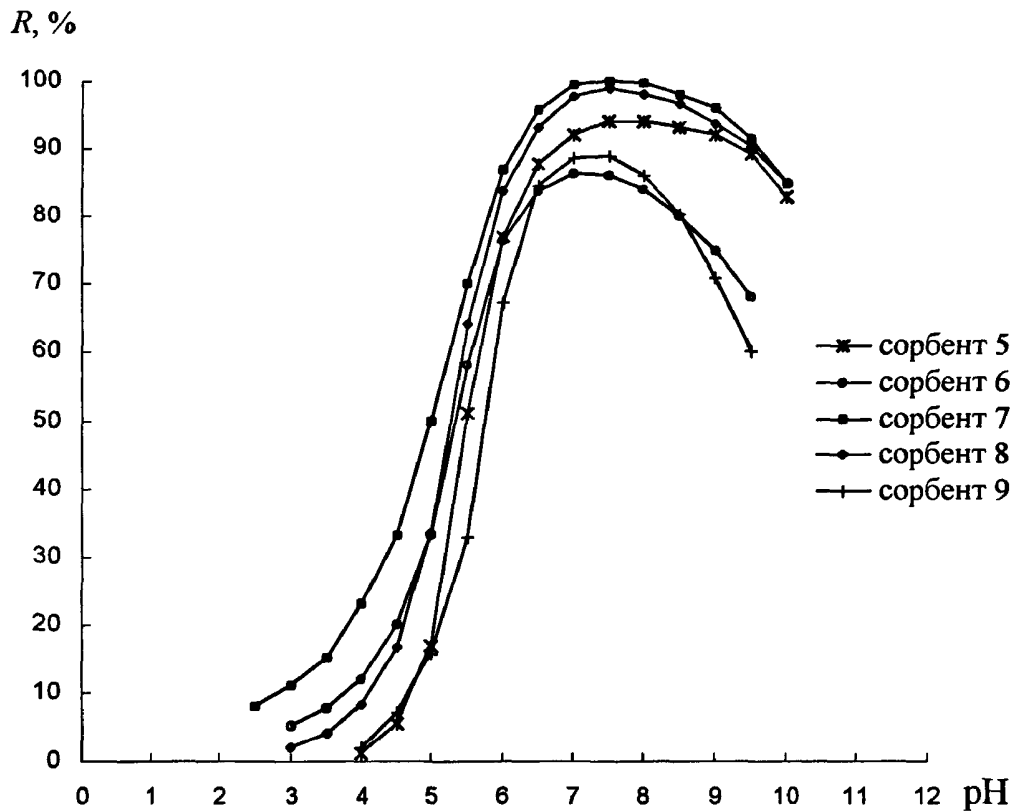


Рис. 24. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) Co(II) сорбентами 5-9 от pH среды

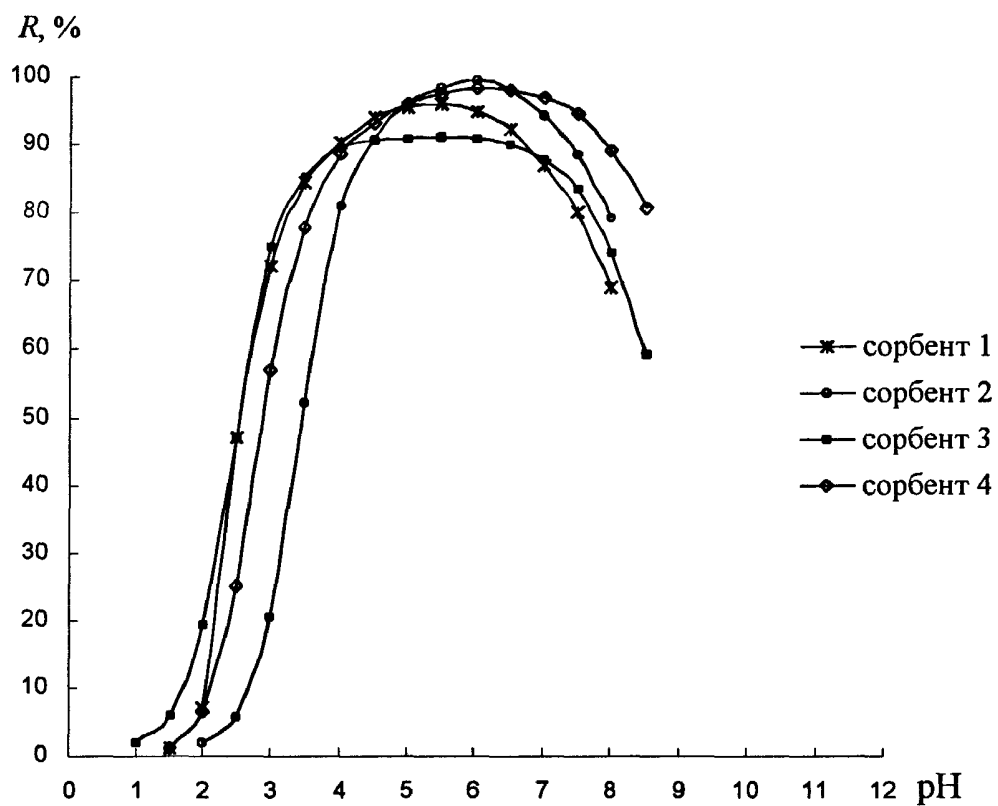


Рис. 25. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) Ni(II) сорбентами 1-4 от pH среды

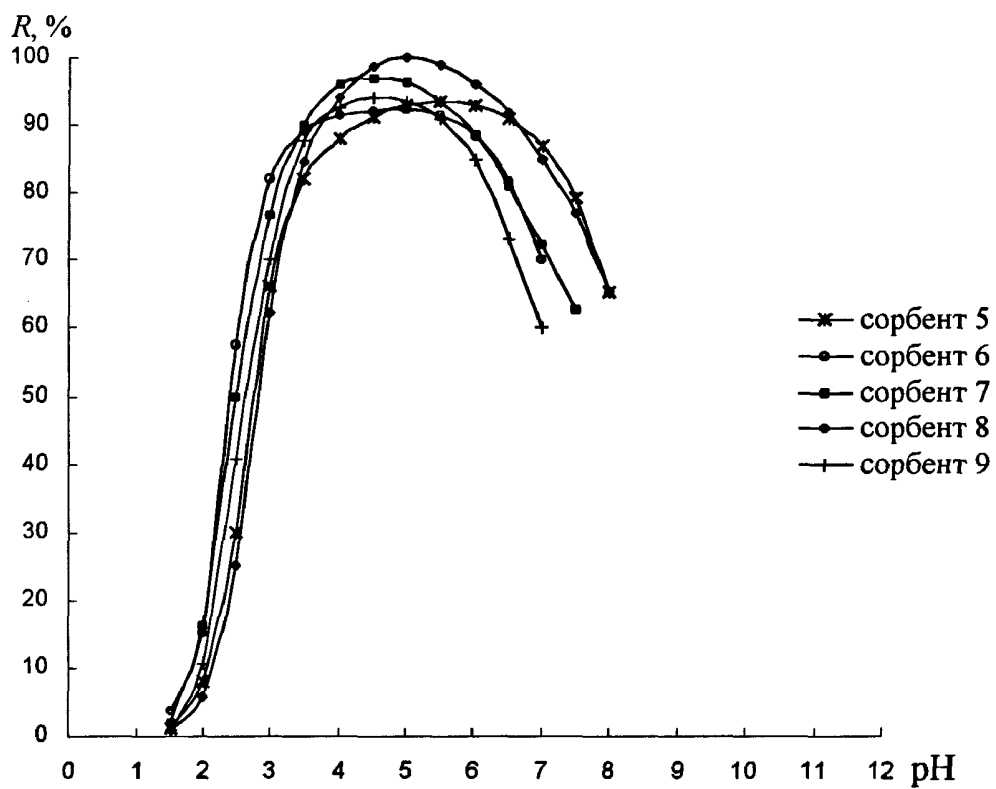


Рис. 26. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) Ni(II) сорбентами 5-9 от pH среды

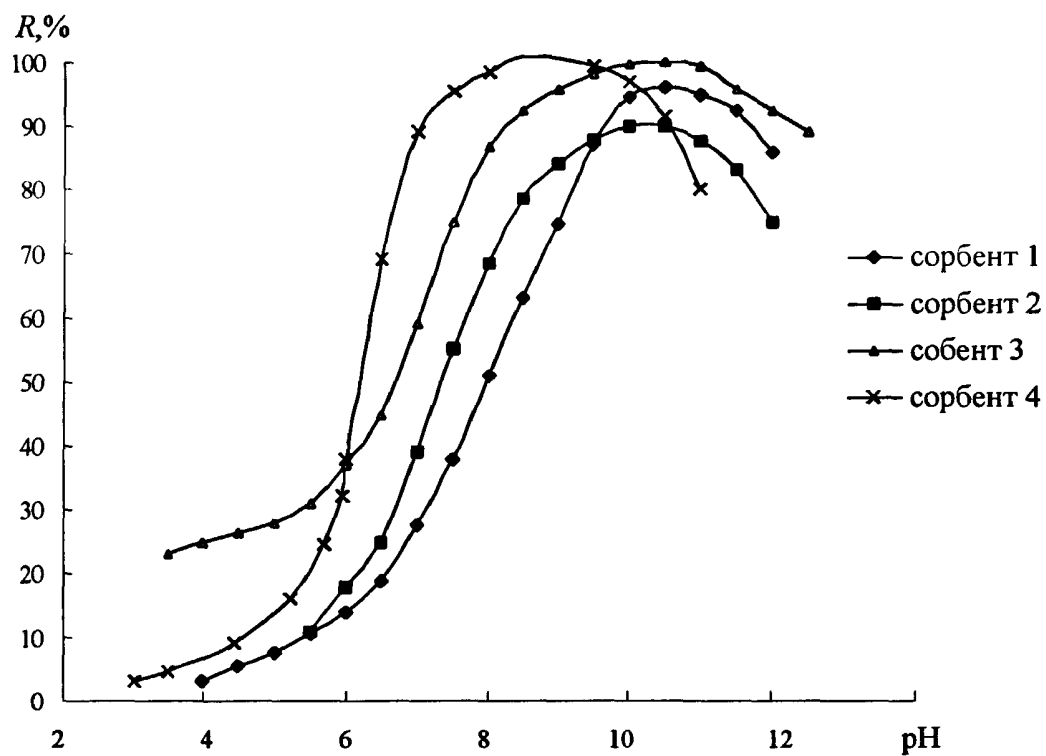


Рис. 27. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) $\text{Cd}(\text{II})$ сорбентами 1-4 от pH среды

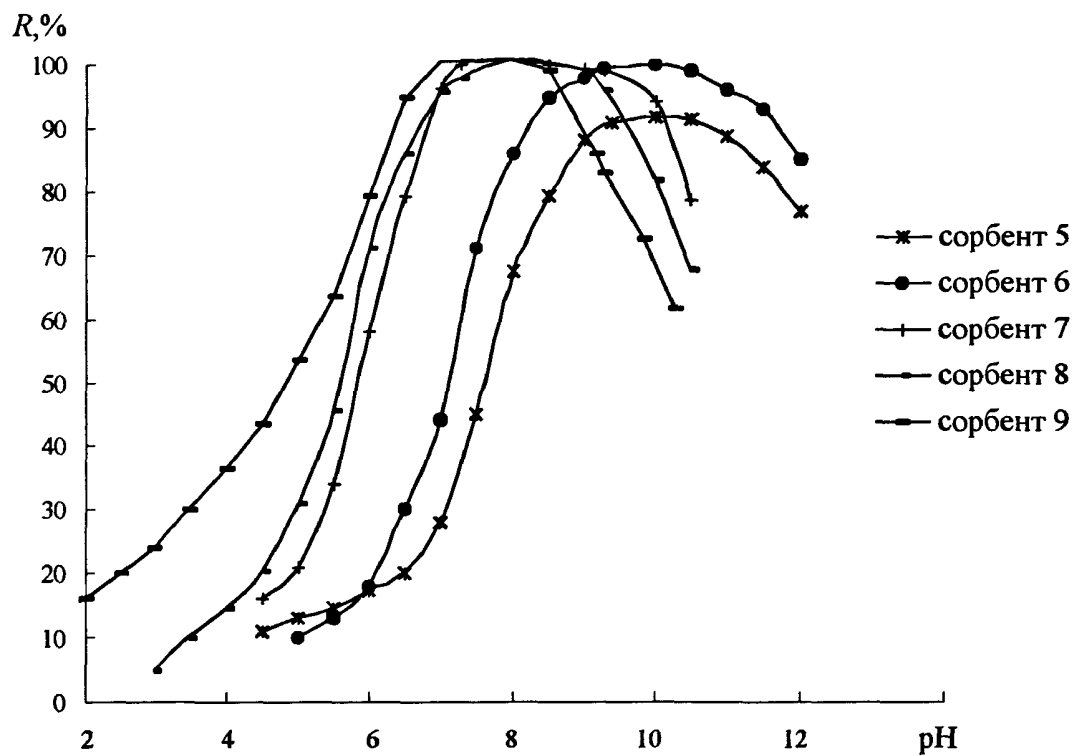


Рис. 28. Зависимость степени сорбции ($R, \%$) $\text{Cd}(\text{II})$ сорбентами 5-9 от pH среды

3.2.2. Оптимальное время контакта фаз и температуры раствора

Одним из специфических свойств ПХС является сравнительно малая скорость сорбции ионов элементов, определяемая скоростью диффузии и реакцией комплексообразования; соотношение между ними зависит от свойств матрицы, природы иона и ФАГ, набухаемости смолы и других факторов [69, 104]. Необходимо также отметить, что скорость извлечения элементов методами, основанными на распределении вещества между фазами, очень сильно зависит от того, каким способом эти фазы приводятся в контакт, насколько диспергированы вещества, находящиеся в разных фазах [187].

В качестве полимерной матрицы изученных сорбентов использовался сополимер стирола и дивинилбензола макропористой структуры марки 15/100, т.к. известно, что лучшими кинетическими характеристиками обладают сорбенты на основе полимеров макропористой структуры [209].

Полученные нами данные показывают, что для достижения максимальной степени сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) (95 - 100%) время сорбции (при оптимальном pH) составляет 5-90 мин. при температуре 20⁰С (табл. 17). Лучшими кинетическими характеристиками при 20⁰С обладают сорбенты 7 и 8.

В качестве примера графическое изображение зависимости времени контакта фаз (τ , мин.) и температуры ($t^{\circ}\text{C}$) раствора на степень сорбции никеля(II) и кадмия(II) ($R, \%$) сорбентом 7 полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота представлено на рис. 29, 30 (необходимость изучения зависимости степени сорбции кобальта от температуры отсутствовала, т. к. $\tau = 5$ мин при $t=20\pm 2^{\circ}\text{C}$). Повышение температуры до 60⁰С способствует сокращению времени, необходимого для количественной сорбции, приблизительно в два раза.

В дальнейших исследованиях групповую сорбцию элементов этим сорбентом проводили при температуре $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ в течение установленного оптимального времени сорбции (30 мин.).

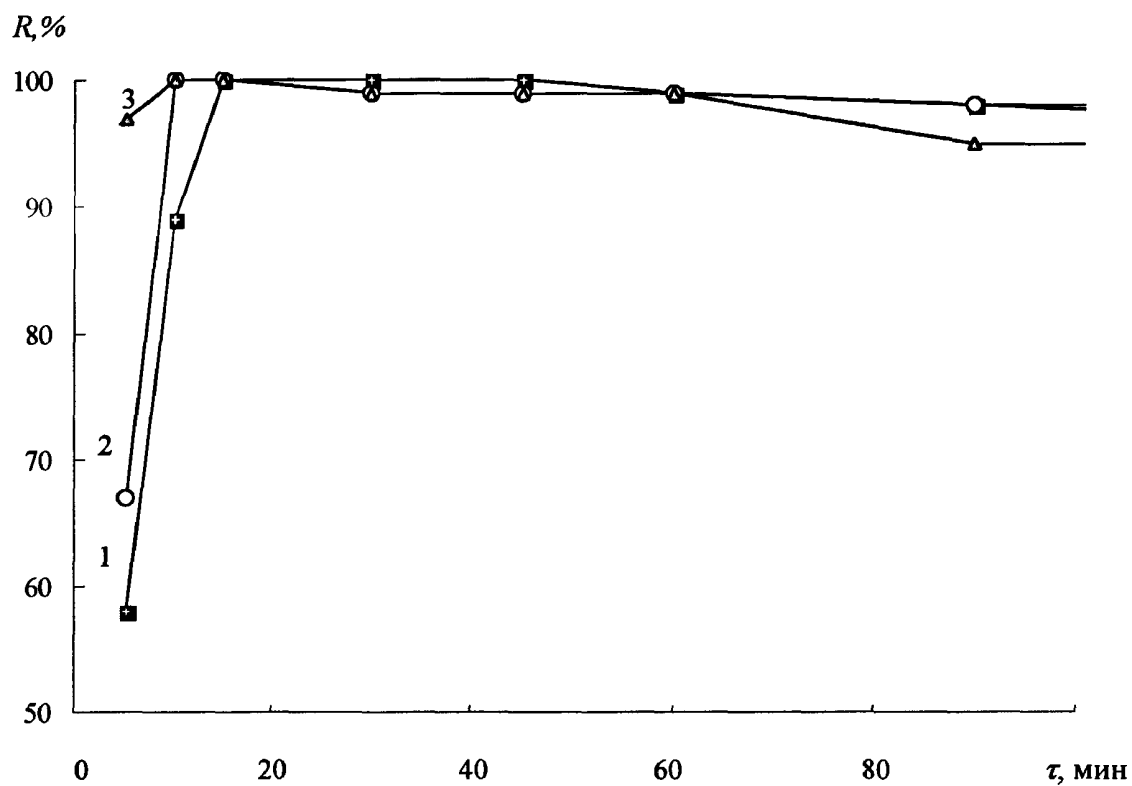


Рис.29. Зависимость сорбции никеля от времени и температуры сорбентом 7 (1- при 20°C, 2 - при 40 °С, 3 - при 60 °С)

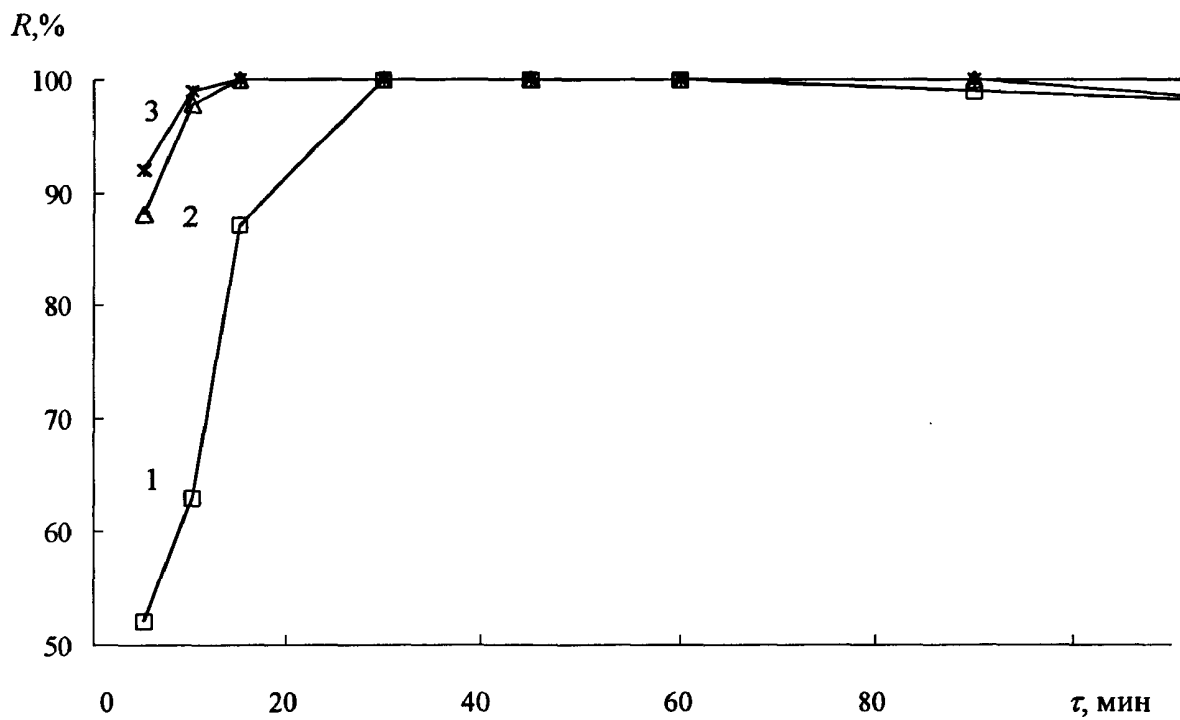


Рис. 30. Зависимость сорбции кадмия от времени и температуры сорбентом 7 (1- при 20°C, 2 - при 40 °С, 3 - при 60 °С)

3.2.3. Сорбционная емкость сорбентов по отдельным элементам

Сорбционная емкость сорбента обуславливается концентрацией его функционально-аналитических групп (ФАГ) в единице массы полимерной матрицы - степенью вхождения (ψ) и величиной устойчивости образующегося комплекса. Сорбционная емкость сорбентов пропорциональна ψ в фазе полимера, однако прямолинейная зависимость не всегда соблюдается, так как в реальных условиях не все функциональные группы сорбента доступны для координации с катионом элемента. На сорбционные свойства ПХС значительное влияние оказывает рН среды. Этот параметр должен быть оптимальным для реакционной способности как ФАГ сорбента, так и для катиона элемента.

В растворах со сложным химическим составом сорбционная емкость к определяемым элементам зависит от присутствия посторонних элементов при данном рН. При концентрировании влияние последних на практике нивелируют увеличением массы сорбента, маскированием посторонних элементов соответствующими реагентами, созданием определенного значения рН, использованием более избирательных сорбентов с лучшими аналитическими характеристиками.

Данные по анализу кривых насыщения дают основание утверждать, что в точке насыщения их проекции на ось ординат (рис. 31-33) указывает на величину сорбционной емкости сорбента по отношению к изучаемому элементу SEC_{Me} (мг/г) в результате хемосорбции (табл. 17). Сорбенты 3 и 7 характеризуются наибольшими значениями SEC_{Me} по всем трем элементам.

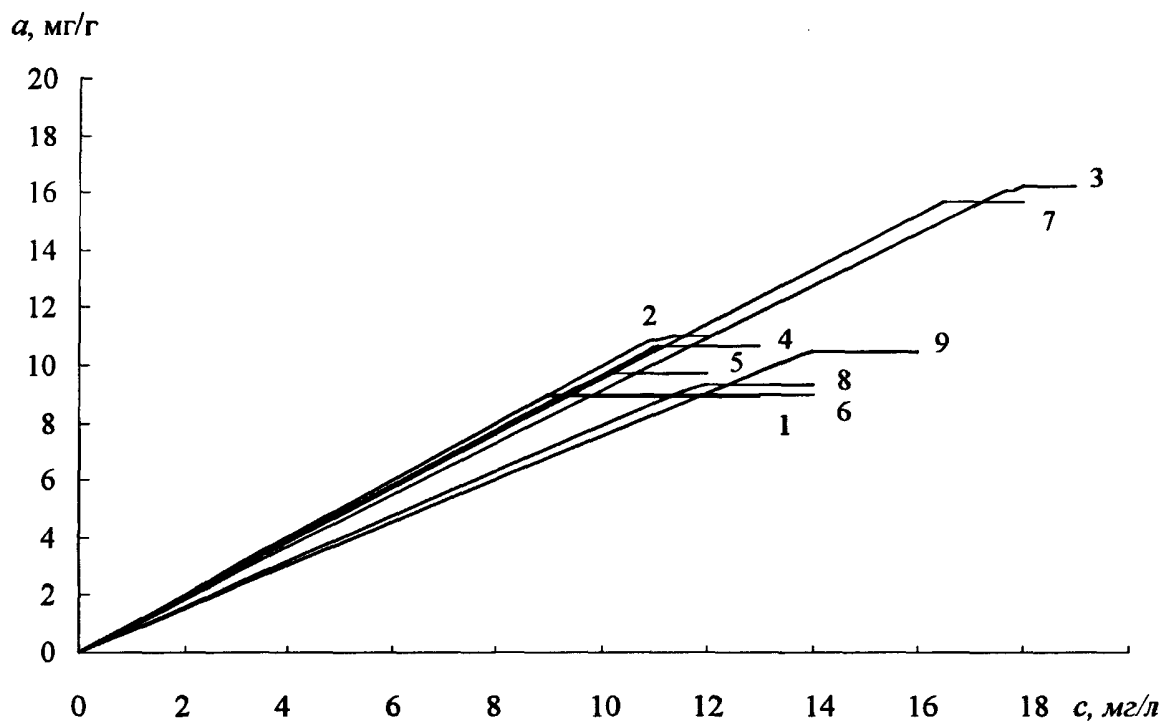


Рис. 31. Кривые насыщения для расчета сорбционной емкости сорбентов при сорбции кобальта (II), $t = 20^{\circ}\text{C}$ (цифры у кривых соответствуют номерам сорбентов)

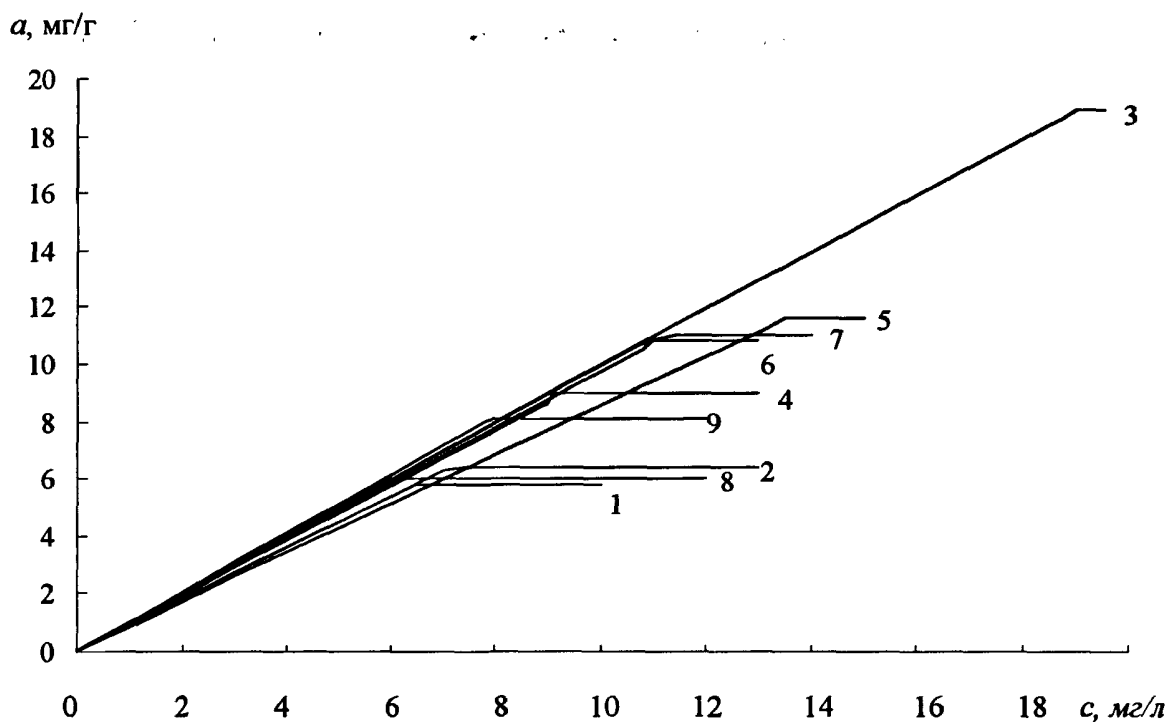


Рис. 32. Кривые насыщения для расчета сорбционной емкости сорбентов при сорбции кадмия (II), $t = 20^{\circ}\text{C}$ (цифры у кривых соответствуют номерам сорбентов)

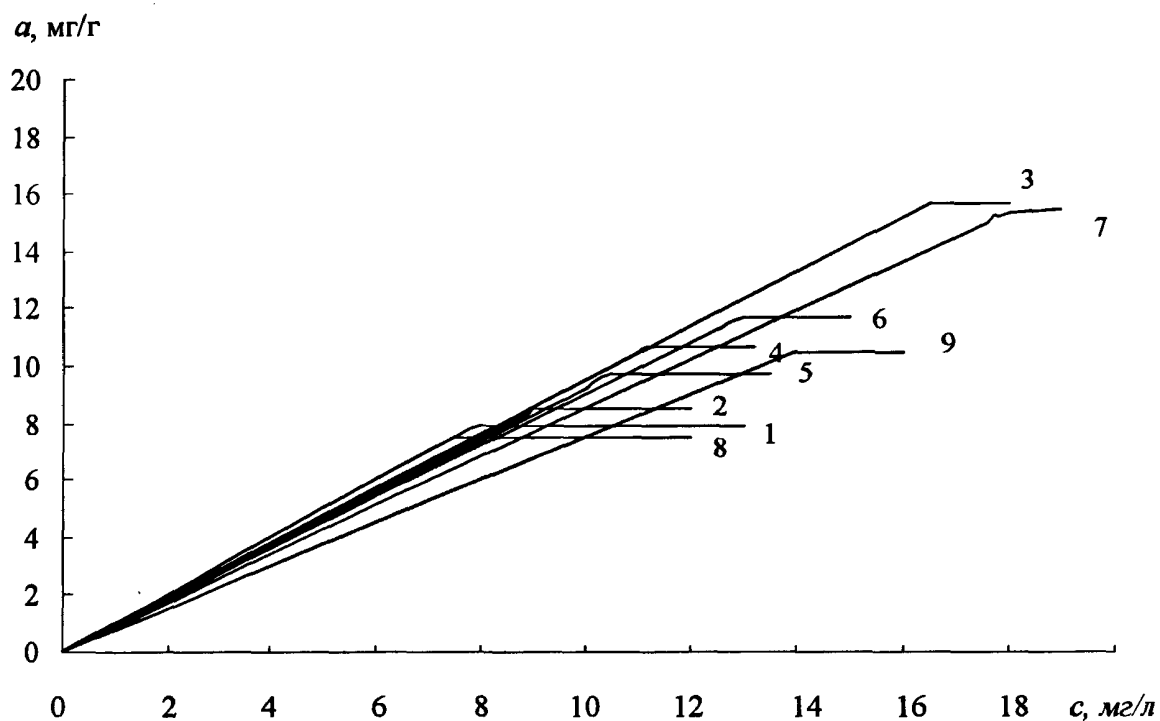


Рис. 33. Кривые насыщения для расчета сорбционной емкости сорбентов при сорбции никеля (II), $t = 20^\circ\text{C}$ (цифры у кривых соответствуют номерам сорбентов)

3.2.4. Оценка избирательности процесса сорбции Co(II) , Ni(II) , Cd(II) полимерными хелатообразующими сорбентами

Известны основные требования к сорбентам, используемым для концентрирования: избирательность в присутствии макроколичеств щелочных и щелочноземельных элементов и других макрокомпонентов матрицы, высокие коэффициенты распределения и хорошие кинетические характеристики.

Избирательность хелатообразующих сорбентов к отдельным ионам металлов обусловлена свойствами функционально-аналитических групп и проявляется в определенных условиях. Введением в раствор маскирующих реагентов можно существенно повысить избирательность сорбентов, чем часто пользуются на практике при разделении элементов.

Полученные нами результаты по исследованию избирательности действия наиболее перспективного сорбента 7 полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота по отношению Co(II) , Ni(II) и Cd(II) в присутст-

вии различных макрокомпонентов показало, что количественной сорбции не мешает присутствие кратных массовых количеств сопутствующих элементов (в отдельных случаях в присутствии маскирующих веществ): K^+ , Na^+ , NO_3^- - $n \cdot 10^5$; NH_4^+ - $n \cdot 10^4$; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , Cl^- - $n \cdot 10^3$; Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , F^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , - $n \cdot 10^2$; Mn^{2+} - $n \cdot 10$ (табл. 18).

Таблица 18

Избирательность концентрирования и последующего аналитического определения элементов сорбентом 7

(pH 6,8, $R \geq 95\%$, m (Me)=10 мкг, m (сорбента)=50 мг, $V=20$ мл, $t=20^\circ C$, $\tau=30$ мин, десорбция - 5 мл HNO_3 (4 моль/л))

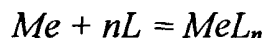
Сопутствующий ион (X)	Массовые соотношения		
	[X] : [Co ²⁺]	[X] : [Ni ²⁺]	[X] : [Cd ²⁺]
Na ⁺	1·10 ⁵	1·10 ⁵	1·10 ⁵
K ⁺	1·10 ⁵	1·10 ⁵	1·10 ⁵
NH ₄ ⁺	1·10 ⁴	1·10 ⁴	5·10 ⁴
Ca ²⁺	5·10 ³	5·10 ³	1·10 ³
Mg ²⁺	5·10 ³	5·10 ³	1·10 ³
Ba ²⁺	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Cu ²⁺	0,1	0,1	0,1
^a Cu ²⁺	5·10 ³	5·10 ³	5·10 ³
Zn ²⁺	5	5	1
⁶ Zn ²⁺	5·10 ²	1·10 ²	5·10 ²
Pb ²⁺	5·10 ²	2·10 ²	5·10 ²
Cd ²⁺	50	50	-
Co ²⁺	-	50	50
Ni ²⁺	50	-	50
Mn ²⁺	50	10	10
Fe ²⁺	50	1·10 ²	1·10 ²
Fe ³⁺	5	5	2
^b Fe ³⁺	2·10 ²	2·10 ²	1·10 ²
Al ³⁺	50	50	10
^r Al ³⁺	1·10 ²	1·10 ²	1·10 ²
Cr ³⁺	10	10	10
^r Cr ³⁺	1·10 ²	1·10 ²	2·10 ²
Cl ⁻	5·10 ⁴	1·10 ⁴	1·10 ³
F ⁻	100	50	100
NO ₃ ⁻	1·10 ⁵	1·10 ⁵	1·10 ⁵
CO ₃ ²⁻	1·10 ²	50	50
SO ₄ ²⁻	1·10 ³	5·10 ³	5·10 ³
HPO ₄ ²⁻	5·10 ²	1·10 ²	1·10 ³
H ₂ PO ₄ ⁻	1·10 ³	5·10 ³	1·10 ³
Аскорбиновая кислота	2·10 ³	5·10 ³	5·10 ³
Тиомочевина	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Глицерин	1·10 ²	2·10 ²	1·10 ³

Примечание. Присутствие маскирующих веществ: ^a - 10 мг тиомочевины; ⁶ - 1 мг глицерина; ^b - 10 мг аскорбиновой кислоты; ^r - 5 мг F⁻.

3.3. Константы образования комплексов элемент-сорбент

Следует отметить, что в настоящее время не существует единого подхода к расчету констант образования комплексов ионов металлов с полимерными лигандами органической или неорганической природы. Так, способ, основанный на расчете констант образования комплексов с использованием закономерностей гомогенных реакций, в гетерогенных системах имеет ряд допущений [1]. Однако, даже при введении соответствующих поправок, получаемые при расчете величины констант образования являются приближенными, так как невозможно учесть все факторы, оказывающие влияние на процесс комплексообразования в гетерогенной среде. Определяемые нами экспериментально константы образования являются концентрационными. Однако эти величины характеризуют аналитические свойства сорбента.

Процесс образования комплекса ионов металла Me с функциональными группами сорбента L в общем виде может быть представлен схемой:



Константа равновесия реакции соответствует константе образования комплекса и может быть записана следующим образом

$$\beta = \frac{[MeL_n]}{[Me] \cdot [L]^n} \quad (3.1),$$

или, в логарифмической форме $lg \beta = lg[MeL_n] - lg[Me] - nlg[L]$ (3.2).

Нерастворимость сорбента и соответственно его хелата позволяет определить концентрацию комплекса $[MeL_n]$ и концентрацию незакомплексованных ионов металла $[Me]$ в системе при равновесии.

Концентрация незакомплексованных функциональных групп $[L]$, находящихся в координационно-активной форме, может быть определена из уравнения константы диссоциации:

$$lg[L] = lg[LH] + \frac{pH - pK_{ион}}{n}, \quad (3.3),$$

где $[LH] = [L_{общ}] - [NaOH] - [H^+]$,

$[NaOH]$ - концентрация добавленного раствора щелочи, ммоль/мл;

$[H^+]$ - равновесная концентрация ионов водорода в системе, ммоль/мл.

Полученные нами данные для расчета констант образования хелатов изученных элементов с ПХС приведены в табл. 19.

Таблица 19

Результаты определения констант образования хелатов кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) с ПХС

Сорбент	Элемент	$[Me]10^5$, моль/л	$[MeL_n]10^3$, моль/г	$lg[L]$	$lg[LH]$	$lg\beta$
1	Co	1,44	0,513	-4,67	-2,11	6,22
2		1,02	1,358	-3,98	-1,64	6,11
3		1,19	1,017	-3,98	-1,93	5,91
4		1,10	1,197	-3,75	-1,94	5,79
5		1,05	1,2890	-3,83	-1,55	5,92
6		1,03	1,336	-3,64	-1,36	5,75
7		1,13	1,139	-3,31	-1,12	5,31
8		1,14	1,104	-3,14	-0,916	5,12
9		1,03	1,327	-3,13	-0,751	5,24
1	Ni	1,50	0,405	-5,46	-1,48	6,89
2		1,47	0,466	-5,23	-2,04	6,73
3		1,51	0,373	-5,09	-0,859	6,48
4		1,52	0,366	-4,87	-1,35	6,25
5		1,50	0,397	-5,22	-1,34	6,64
6		1,48	0,439	-5,02	-1,04	6,49
7		1,52	0,366	-4,73	-0,999	6,11
8		1,53	0,351	-4,59	-0,919	5,95
9		1,49	0,422	-4,63	0,421	6,08
1	Cd	0,177	1,43	-2,30	-0,884	5,21
2		0,353	1,07	-2,55	-1,36	5,03
3		0,536	0,708	-2,67	-1,709	4,79
4		0,780	0,220	-3,01	-2,26	4,46
5		0,356	1,07	-2,39	-1,18	4,87
6		0,404	0,971	-2,45	-1,18	4,83
7		0,815	0,149	-3,46	-2,48	4,72
8		0,838	0,103	-3,56	-2,49	4,65
9		0,804	0,172	-4,47	-2,70	5,8

Из полученных результатов видно, что устойчивость хелатов увеличивается в ряду кадмий < кобальт < никель и в целом подчиняется закономерностям, характерным для мономерных органических реагентов [58] с той разницей, что комплексообразование катионов элементов с функциональными группами, закрепленными на полимерной матрице, связано со значительно большими энергетическими затратами. Поэтому хелатные комплексы с полимерными сорбентами менее прочны [1].

3.4. Выбор условий десорбции элементов

Для исследования обратимости сорбции ионов с целью повышения эффективности использования сорбентов изучена зависимость степени десорбции от кислотности среды и природы элюента.

Как показали результаты (табл. 20), количественная групповая десорбция кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) происходит при элюировании их с сорбента 10 мл раствора HNO_3 (2 моль/л) или 5 мл раствора HNO_3 (4 моль/л), или 20 мл раствора HCl (2 моль/л), или 5 мл раствора HCl (4 моль/л), или 10 мл раствора H_2SO_4 (2 моль/л), или 5 мл раствора H_2SO_4 (4 моль/л). Степень десорбции в этих случаях составляет 98-100%. Сорбент не теряет своей эффективности после пятикратного проведения циклов сорбции-десорбции, что дает возможность его повторного применения.

Возможность количественной десорбции ионов позволяет быстро извлекать сорбированные ионы растворами минеральных кислот и многократно использовать сорбенты после регенерации.

3.5. Установление вероятного состава комплекса элемент-сорбент

Как отмечалось ранее, в настоящее время для изучения полимерных хелатообразующих сорбентов известно ограниченное количество методов из-за гетерогенной природы исследуемых систем, полимерного строения сорбентов и т.п. По причине отсутствия надежных прямых методов, выводы о вероятной структуре полихелатов, как правило, базируются на комплексе данных.

При исследовании строения комплексных соединений ионов металлов с сорбентами определяют состав комплекса, число ионов водорода, вытесненных ионом металла, а также характер соответствующих связей [104, 210].

В данной работе о химизме процесса сорбции можно судить на основании:

- вида изотермы сорбции;
- числа ионов водорода, вытесняемых ионами металла из ФАГ сорбента в процессе сорбции;

Десорбция Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} минеральными кислотами
после концентрирования элементов на сорбенте 7

Кислота	Концентрация кислоты, моль/л	Объем, мл	Степень десорбции		
			Co	Ni	Cd
HNO_3	0,5	5	56	61	54
		10	68	74	70
		20	84	90	91
	1	5	88	94	96
		10	95	95	99
		20	99	95	99
	2	5	98	100	100
		10	99	100	100
		20	100	100	100
	4	5	100	100	98
		10	100	100	100
		20	100	100	100
HCl	0,5	5	61	54	80
		10	83	68	90
		20	89	77	92
	1	5	87	65	99
		10	91	72	99
		20	95	89	100
	2	5	97	93	100
		10	100	95	100
		20	100	98	100
	4	5	100	98	100
		10	100	100	100
		20	100	100	100
H_2SO_4	0,5	5	67	64	80
		10	74	69	90
		20	80	81	95
	1	5	75	79	100
		10	84	87	99
		20	98	95	100
	2	5	100	95	100
		10	100	98	100
		20	100	98	100
	4	5	100	99	100
		10	100	100	100
		20	100	100	100

- рН начала сорбции;
- анализа данных по ионному состоянию ионов металлов и сорбентов в условиях сорбции;
- установления зависимостей между $pK_{\text{ион}}$ ФАГ сорбента и величиной pH_{50} сорбции элемента;
- аналогии действия растворимых мономерных органических реагентов и полимерных сорбентов, содержащих такие же функционально-аналитические группы;
- ИК-спектроскопического исследования сорбентов и их комплексов с элементами.

Такие сведения в комплексе дают возможность судить о природе реагирующих частиц при заданных условиях сорбции и раскрыть химизм процесса.

3.5.1. Исследование изотерм сорбции

Изотермы сорбции позволяют определить несколько важнейших количественных характеристик сорбента и процесса сорбции: сорбционную емкость по ионам элемента, коэффициенты распределения и химизм сорбции.

При соприкосновении фаз концентрация элементов в фазе сорбента (q_c) увеличивается, а в растворе (q_p) уменьшается до тех пор, пока при некотором соотношении q_c/q_p не наступает равновесие. Зависимость содержания сорбируемого иона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного иона в растворе графически представляют в виде изотерм сорбции. Эта зависимость равновесной концентрации q_c от величины равновесной концентрации q_p может быть при постоянной температуре прямой или более сложной формы: выпуклой, вогнутой, иметь несколько перегибов и т. п. [187]. Наиболее благоприятными считаются системы, имеющие изотермы сорбции выпуклой формы [70].

Можно предположить, что при некоторой концентрации элемента в растворе q_p^* происходит насыщение им фазы сорбента. Содержание этого элемента в последней остается постоянной при любых значениях q_p , превышающих q_p^* . Исходя из выше сказанного, можно заключить, что в системе преобладает процесс хемо-

сорбции. После насыщения ФАГ элементом процесс сорбции заканчивается.

Для изученных систем «элемент-сорбент» характерны изотермы лэнгмюровского типа (рис.34-36), имеющие начальный участок, близкий к линейному. На линейном участке изотермы коэффициент распределения является постоянной величиной, не зависящей от равновесной концентрации элемента в растворе.

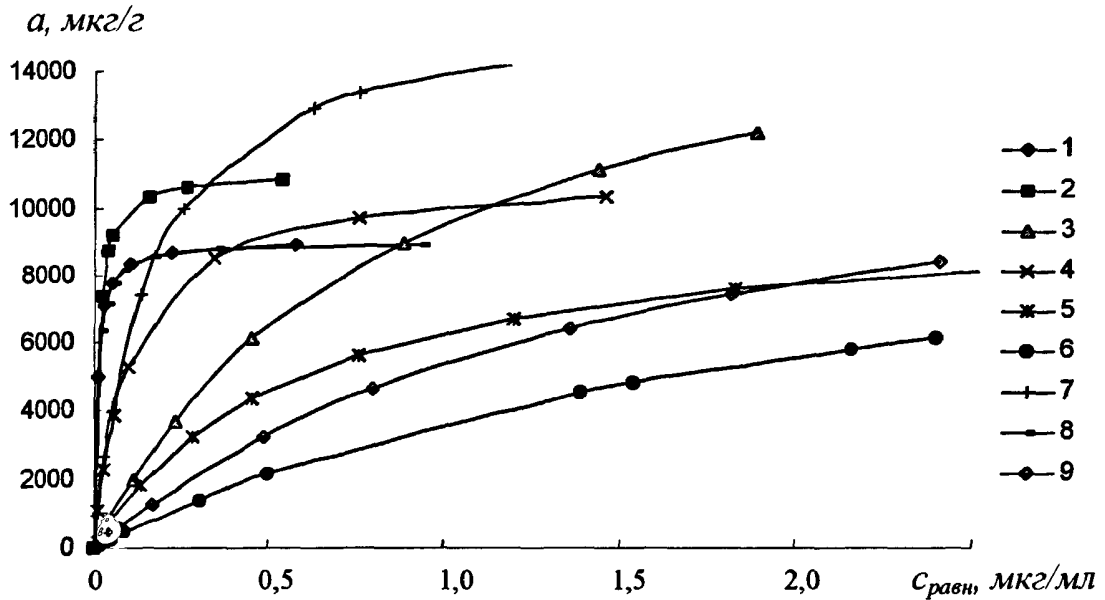


Рис.34. Изотермы сорбции ионов кобальта(II) на сорбентах 1-9 ($m(\text{сорбента})=20 \text{ мг}$, $V(\text{раствора})=20 \text{ мл}$, $t=20^\circ\text{C}$, $pH \ 6,8$)

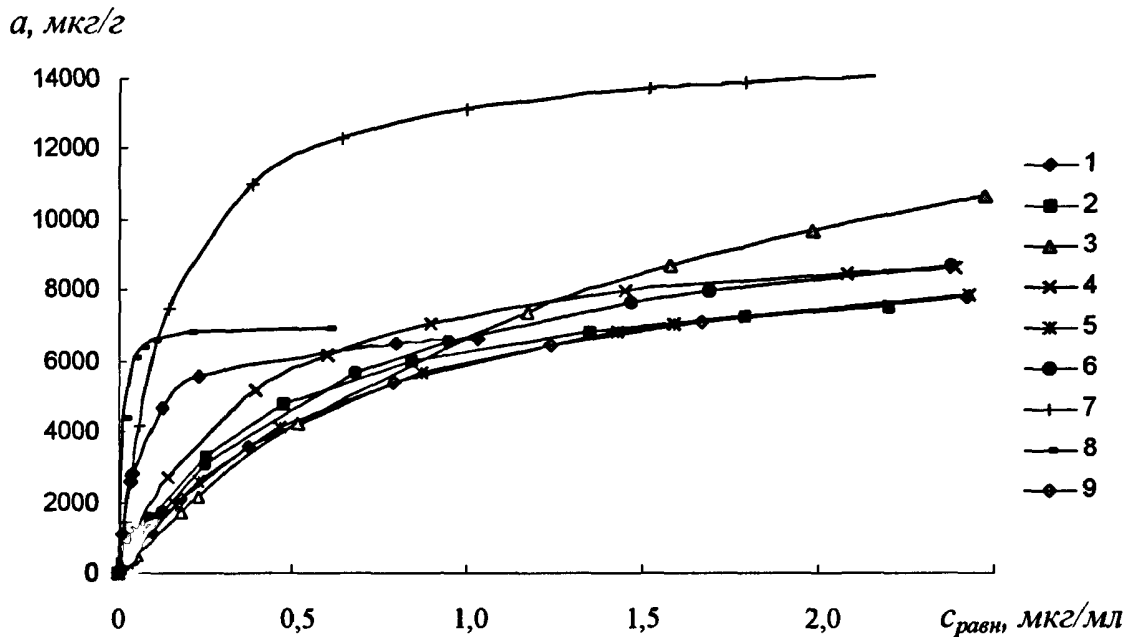


Рис.35. Изотермы сорбции ионов никеля(II) на сорбентах 1-9 ($m(\text{сорбента})=20 \text{ мг}$, $V(\text{раствора})=20 \text{ мл}$, $t=20^\circ\text{C}$, $pH \ 6,8$)

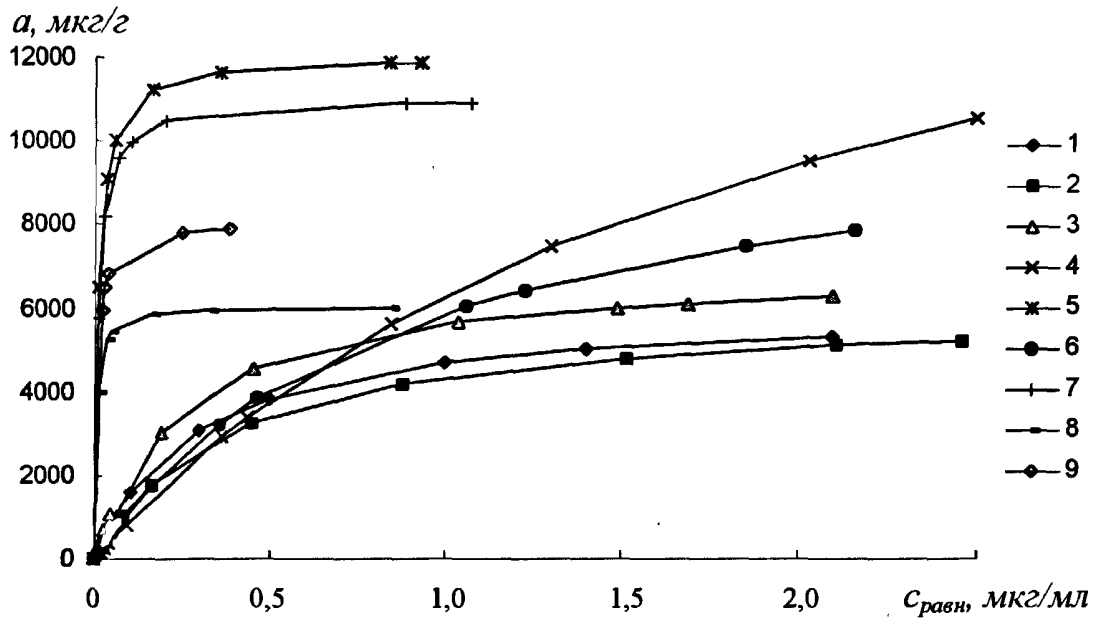


Рис.36. Изотермы сорбции ионов кадмия(II) на сорбентах 1-9
($m(\text{сорбента})=20$ мг, $V(\text{раствора})=20$ мл, $t=20^{\circ}\text{C}$, pH 6,8)

Значения коэффициентов распределения D , найденные из уравнения Лэнгмюра для линейных участков изотерм, при сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) приведены в табл. 17. Коэффициенты распределения всех трех элементов порядка $n \cdot 10^5 - n \cdot 10^6$ мл/г характерны для сорбентов 7 и 8. Необходимо отметить, что концентрации элементов, использованные в эксперименте для установления оптимальных условий сорбции, соответствуют линейному участку изотерм, и коэффициенты распределения, а, следовательно, степени извлечения не зависели от равновесных концентраций ионов этих металлов в растворе. В этих условиях коэффициент распределения зависит только от соотношения масса сорбента : объем раствора.

При практическом использовании сорбента 7 для достижения D порядка $n \cdot 10^4 - n \cdot 10^5$ мл/г необходимо соблюдать соотношение $m(\text{сорбента})$ и $V(\text{анализируемого раствора})$ - 1 : 1000 (т.е. 1 мг/мл).

3.5.2. Определение числа ионов водорода, вытесняемых при сорбции из функционально-аналитических групп

Определение числа ионов водорода (n), вытесняемых при сорбции ионом металла из ФАГ сорбента, позволяет установить факт участия последней в комплексообразовании. Количество ионов водорода, вытесняемых при сорбции, получали, исходя из результатов исследования степени извлечения элемента от значения pH раствора и далее по величине тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $\lg (R/(100-R))$, pH . Результаты приведены в табл. 21 и на рис. 37-45.

Во всех изученных процессах комплексообразования кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) с ПХС вытесняется один протон. Результаты определения числа вытесненных протонов учитывали при составлении схем комплексообразования ФАГ с элементами.

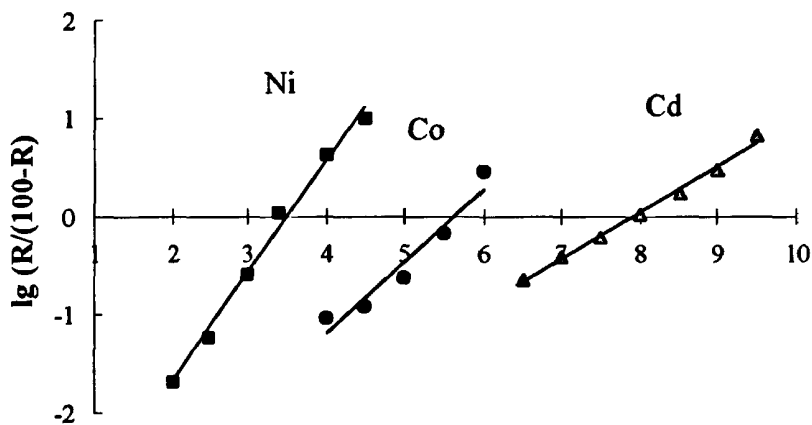


Рис. 37. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 1

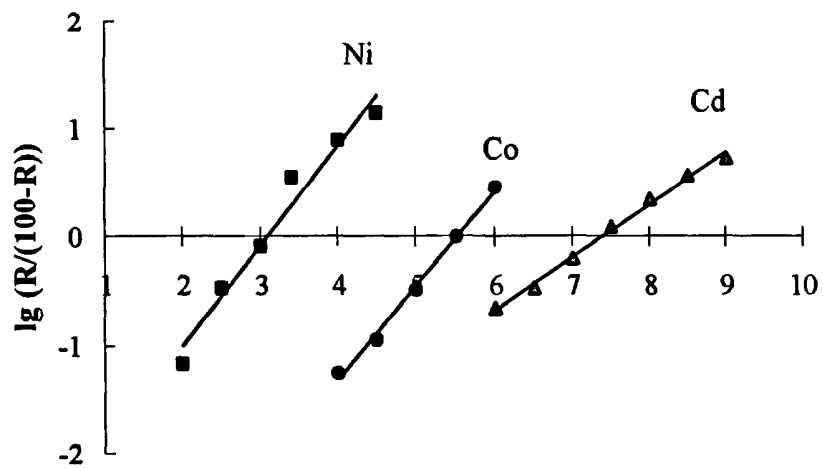


Рис. 38. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 2

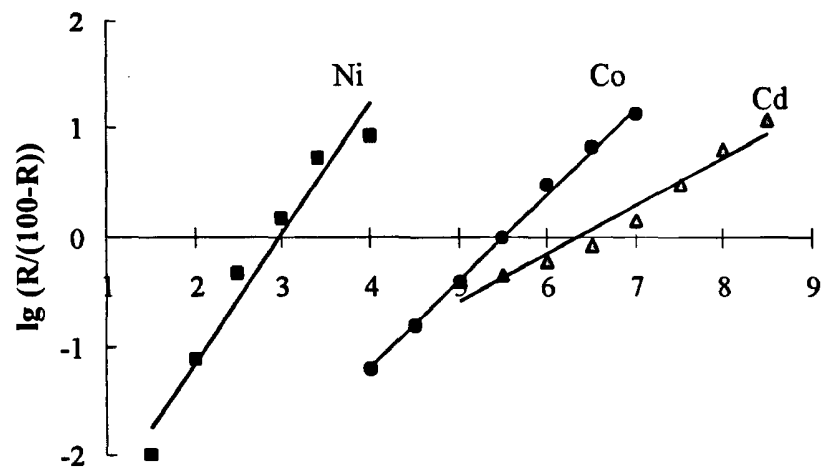


Рис. 39. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 3

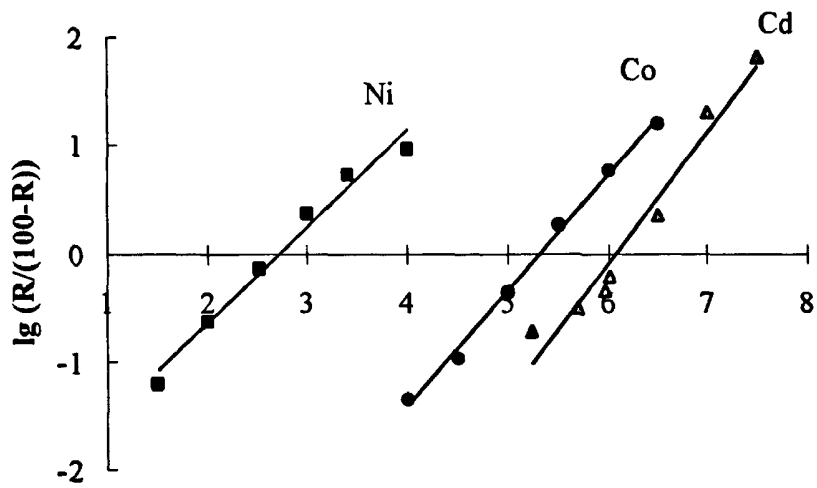


Рис. 40. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 4

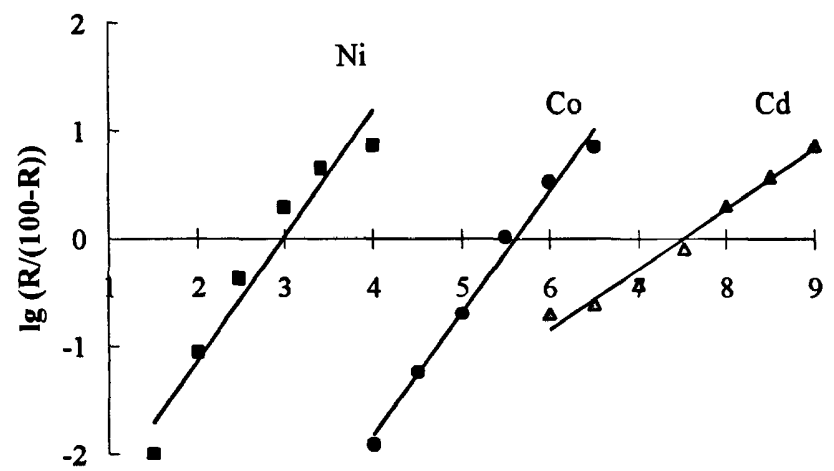


Рис. 41. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 5

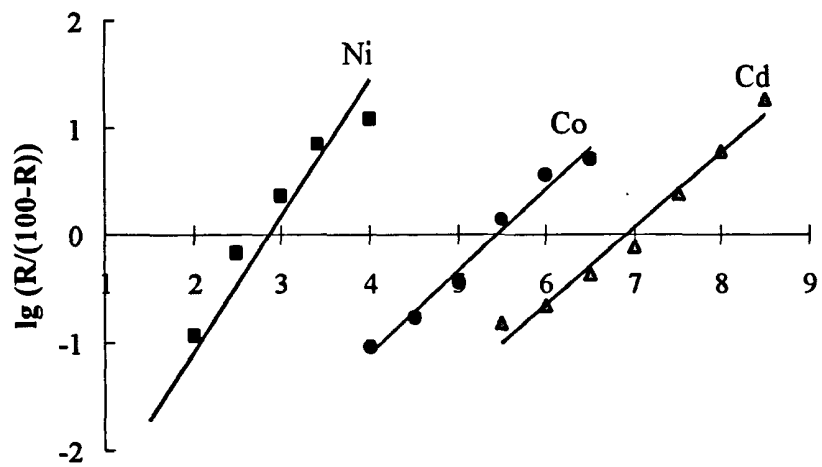


Рис. 42. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 6

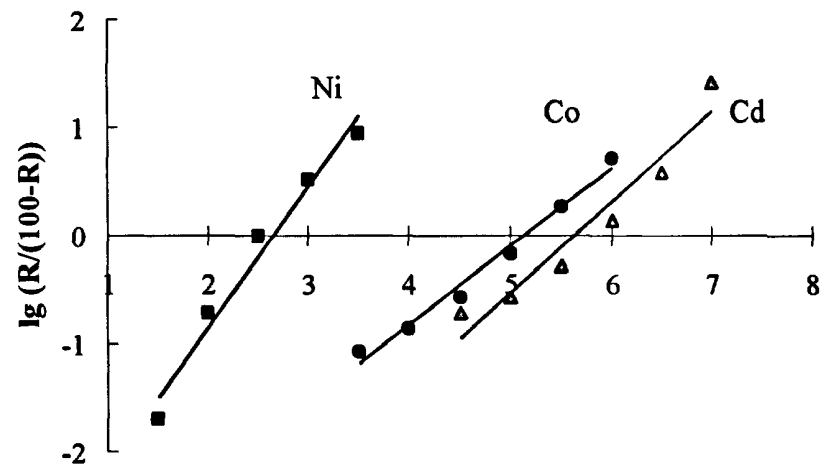


Рис. 43. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 7

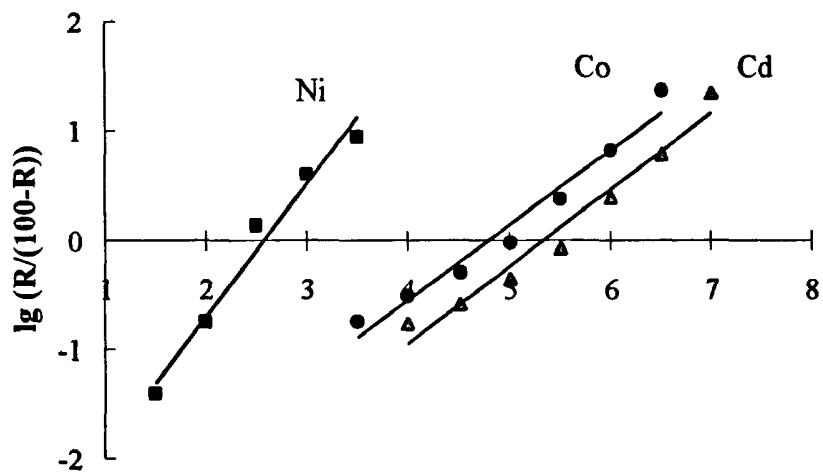


Рис. 44. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 8

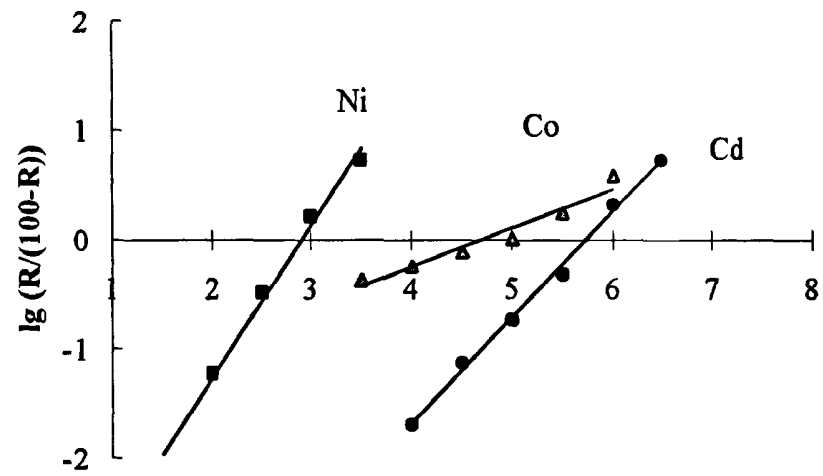


Рис. 45. Определение числа вытесненных ионов водорода из сорбента 9

Таблица 21

Данные для определения числа вытесненных ионов водорода (n) из ФАГ при сорбции Co(II), Ni(II) и Cd(II)

1 № сорбен- та	2 кобальт			3 никель			4 кадмий		
	pH	R	lg (R/(100-R))	pH	R	lg (R/(100-R))	pH	R	lg (R/(100-R))
1	4,0	8,5	-1,032	2,0	2,0	-1,690	6,5	18,7	-0,639
	4,5	10,9	-0,912	2,5	5,6	-1,226	7,0	27,7	-0,416
	5,0	18,8	-0,635	3,0	21,0	-0,575	7,5	38,0	-0,216
	5,5	40,0	-0,176	3,5	52,0	0,035	8,0	51,0	0,017
	6,0	74,0	0,454	4,0	81,0	0,629	8,5	63,0	0,231
				4,5	91,0	1,004	9,0	74,6	0,467
							9,5	87,0	0,826
	$\alpha=51,4$ $tg\alpha=1,254$ $n=1$			$\alpha=41,5$ $tg\alpha=0,885$ $n=1$			$\alpha=25,2$ $tg\alpha=0,471$ $n=1$		
2	4,0	5,3	-1,252	2,0	6,5	-1,157	6,0	18,0	-0,659
	4,5	10,3	-0,940	2,5	25,0	-0,477	6,5	25,0	-0,477
	5,0	24,5	-0,489	3,0	45,0	-0,087	7,0	39,1	-0,193
	5,5	50,0	0	3,5	78,0	0,549	7,5	55,2	0,091
	6,0	80,0	0,602	4,0	89,0	0,908	8,0	68,5	0,337
				4,5	93,0	1,123	8,5	78,3	0,558
							9,0	84,0	0,720
	$\alpha=46,7$ $tg\alpha=1,062$ $n=1$			$\alpha=46,6$ $tg\alpha=1,057$ $n=1$			$\alpha=25,7$ $tg\alpha=0,481$ $n=1$		
3	4,0	6,0	-1,195	1,5	1,0	-2,000	5,0	28,0	-0,410
	4,5	13,3	-0,814	2,0	7,2	-1,110	5,5	31,0	-0,348
	5,0	28,3	-0,404	2,5	32,0	-0,327	6,0	37,0	-0,231
	5,5	50,0	0	3,0	60,0	0,176	6,5	45,0	-0,087
	6,0	75,0	0,477	3,5	84,0	0,720	7,0	59,0	0,158
	6,5	87,0	0,826	4,0	89,0	0,908	7,5	75,0	0,477
	7,0	93,0	1,123	4,5	91,0	1,005	8,0	86,5	0,808
							8,5	92,4	1,088
	$\alpha=50,6$ $tg\alpha=1,216$ $n=1$			$\alpha=39,2$ $tg\alpha=0,817$ $n=1$			$\alpha=23,9$ $tg\alpha=0,443$ $n=1$		

1	2		3		4					
	4,0	4,3	-1,347	1,5	6,0	-1,195	5,2	16,0	-0,720	
	4,5	12,0	-0,865	2,0	20,0	-0,602	5,7	24,5	-0,489	
	5,0	30,6	-0,356	2,5	43,0	-0,122	5,9	32,0	-0,327	
	5,5	65,0	0,269	3,0	71,0	0,389	6,0	38,0	-0,213	
	6,0	85,4	0,767	3,5	84,0	0,720	6,5	69,0	0,347	
	6,5	94,1	1,203	4,0	90,0	0,954	7,0	89,0	1,312	
			$\alpha=43,7$	$\text{tg}\alpha=0,956$			$\alpha=48,2$	$\text{tg}\alpha=1,118$		
			$n=1$				$n=1$			
							$\alpha=48,3$	$\text{tg}\alpha=1,121$		
4	2		3		4					
	4,0	1,2	-1,916	1,5	1,0	-2,000	6,0	17,2	-0,682	
	4,5	5,5	-1,235	2,0	8,0	-1,061	6,5	20,0	-0,602	
	5,0	16,8	-0,695	2,5	30,0	-0,368	7,0	28,0	-0,410	
	5,5	51,0	0,017	3,0	66,0	0,288	7,5	45,0	-0,087	
	6,0	77,0	0,525	3,5	82,0	0,659	8,0	67,4	0,316	
	6,5	87,8	0,857	4,0	88,0	0,865	8,5	79,4	0,586	
			$\alpha=41,1$	$\text{tg}\alpha=0,872$			$\alpha=39,6$	$\text{tg}\alpha=0,828$		
			$n=1$				$n=1$			
							$\alpha=29,0$	$\text{tg}\alpha=0,555$		
5	2		3		4					
	3,0	2,0	-1,690	1,5	0,8	-2,093	5,5	13,0	-0,825	
	3,5	4,0	-1,380	2,0	11,0	-0,908	6,0	18,0	-0,659	
	4,0	8,3	-1,043	2,5	41,0	-0,158	6,5	30,0	-0,368	
	4,5	14,6	-0,767	3,0	70,0	0,368	7,0	44,0	-0,105	
	5,0	26,8	-0,436	3,5	88,0	0,865	7,5	71,0	0,389	
	5,5	58,0	0,140	4,0	93,0	1,123	8,0	86,0	0,788	
	6,0	78,3	0,557					8,5	94,9	1,273
	6,5	83,8	0,714							
			$\alpha=52,1$	$\text{tg}\alpha=1,287$			$\alpha=37,1$	$\text{tg}\alpha=0,756$		
		$n=1$				$n=1$				
						$\alpha=35,3$	$\text{tg}\alpha=0,710$			
6	2		3		4					
	3,0	2,0	-1,690	1,5	0,8	-2,093	5,5	13,0	-0,825	
	3,5	4,0	-1,380	2,0	11,0	-0,908	6,0	18,0	-0,659	
	4,0	8,3	-1,043	2,5	41,0	-0,158	6,5	30,0	-0,368	
	4,5	14,6	-0,767	3,0	70,0	0,368	7,0	44,0	-0,105	
	5,0	26,8	-0,436	3,5	88,0	0,865	7,5	71,0	0,389	
	5,5	58,0	0,140	4,0	93,0	1,123	8,0	86,0	0,788	
	6,0	78,3	0,557					8,5	94,9	1,273
	6,5	83,8	0,714							
			$\alpha=52,1$	$\text{tg}\alpha=1,287$			$\alpha=37,1$	$\text{tg}\alpha=0,756$		
		$n=1$				$n=1$				
						$\alpha=35,3$	$\text{tg}\alpha=0,710$			

3.5.3. Данные ИК-спектроскопического исследования

Несмотря на наличие многочисленных публикаций по ИК-спектроскопии полимерных материалов, информация об интерпретации спектров сорбентов и их комплексов с металлами ограничена и зачастую противоречива, поэтому полная интерпретация спектров столь сложных систем, которыми являются ПХС и их комплексы с металлами, вряд ли возможна. При анализе спектров мы использовали данные работ [204, 211-223], результаты сопоставления спектров ПХС между собой, а также со спектрами комплексов сорбент-элемент.

Спектры сорбентов и их комплексов с элементами представлены на рис. 46-54.

В области $3500\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ имеются две перекрывающиеся полосы поглощения. Предположено, что одна из них ($3394\div 3432\text{ см}^{-1}$) соответствует валентным колебаниям 2-гидроксогрупп ФАГ сорбентов (ν_{OH}) и свидетельствует о наличии 5-членного цикла, образованного в результате ассоциации π -облака азогруппы и атома водорода 2-гидроксогруппы [204, 215]. Полоса поглощения валентных колебаний 2'-гидроксогруппы $3250\div 3200\text{ см}^{-1}$ представлена как пик на плече полосы $3394\div 3432\text{ см}^{-1}$. Вероятно, в этом случае атом водорода 2'-гидроксогруппы и атом N¹ азогруппы участвуют в образовании водородной связи N...H и, следовательно, 6-членного цикла [204, 215].

В спектрах полихелатов по сравнению со спектрами сорбентов наблюдается гипсохромное (Co, Ni) и bathохромное (Cd) смещение полосы поглощения $3394\div 3432\text{ см}^{-1}$, что свидетельствует о различном изменении полярности связи O-H:

№ сорбента	$\nu_{OH}, \text{ см}^{-1}$			
	сорбент	комплекс сорбент-элемент		
		Co(II)	Ni(II)	Cd(II)
1	3411	3395	3387	3434
2	3394	3385	3382	3434
3	3432	3405	3391	3434
4	3417	3402	3392	3436
5	3398	3392	3388	3446
6	3422	3408	3397	3439
7	3416	3405	3400	3436
8	3401	3392	3388	3436
9	3409	3394	3392	3436

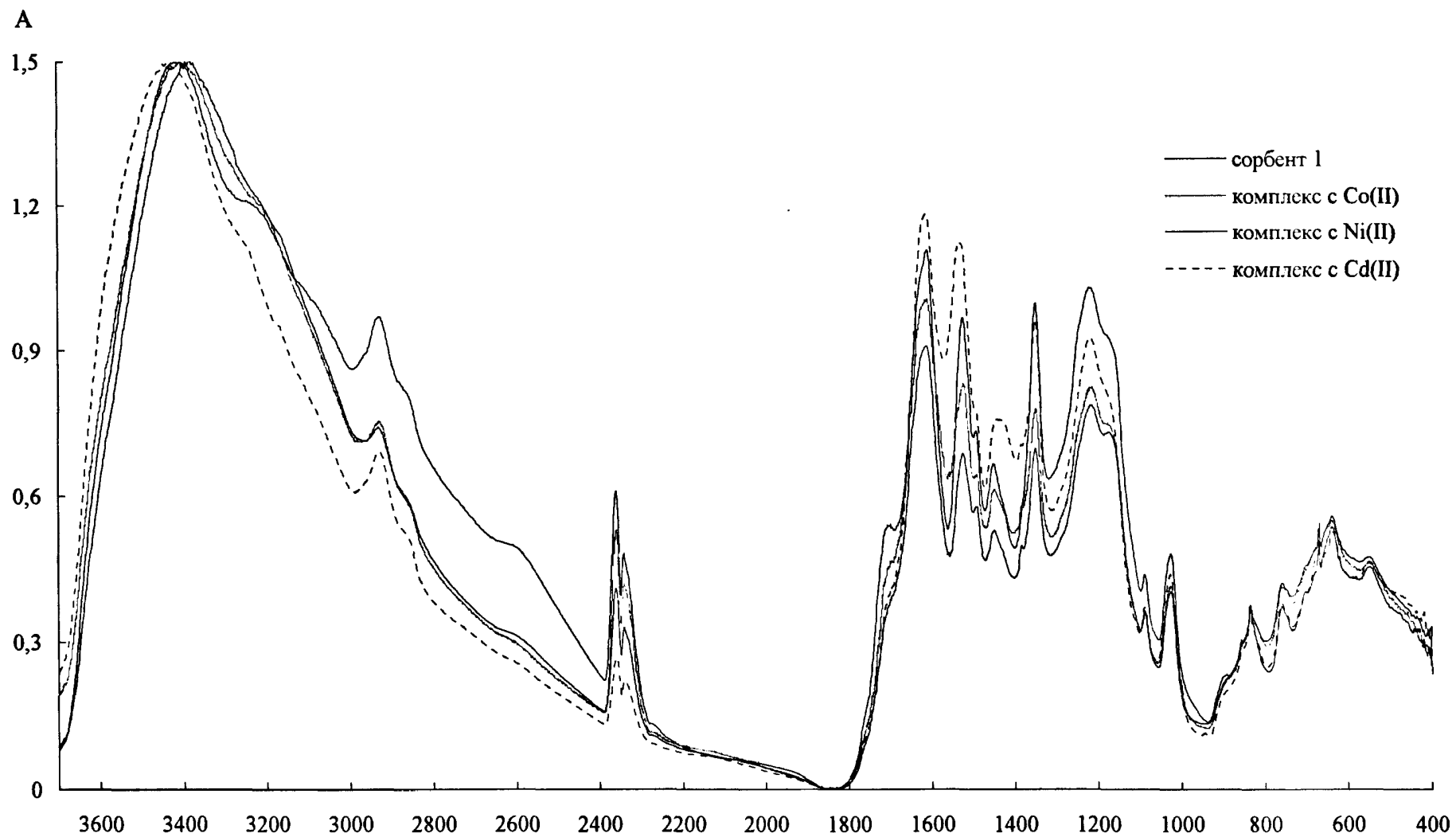


Рис. 46. ИК-спектры сорбента 1 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

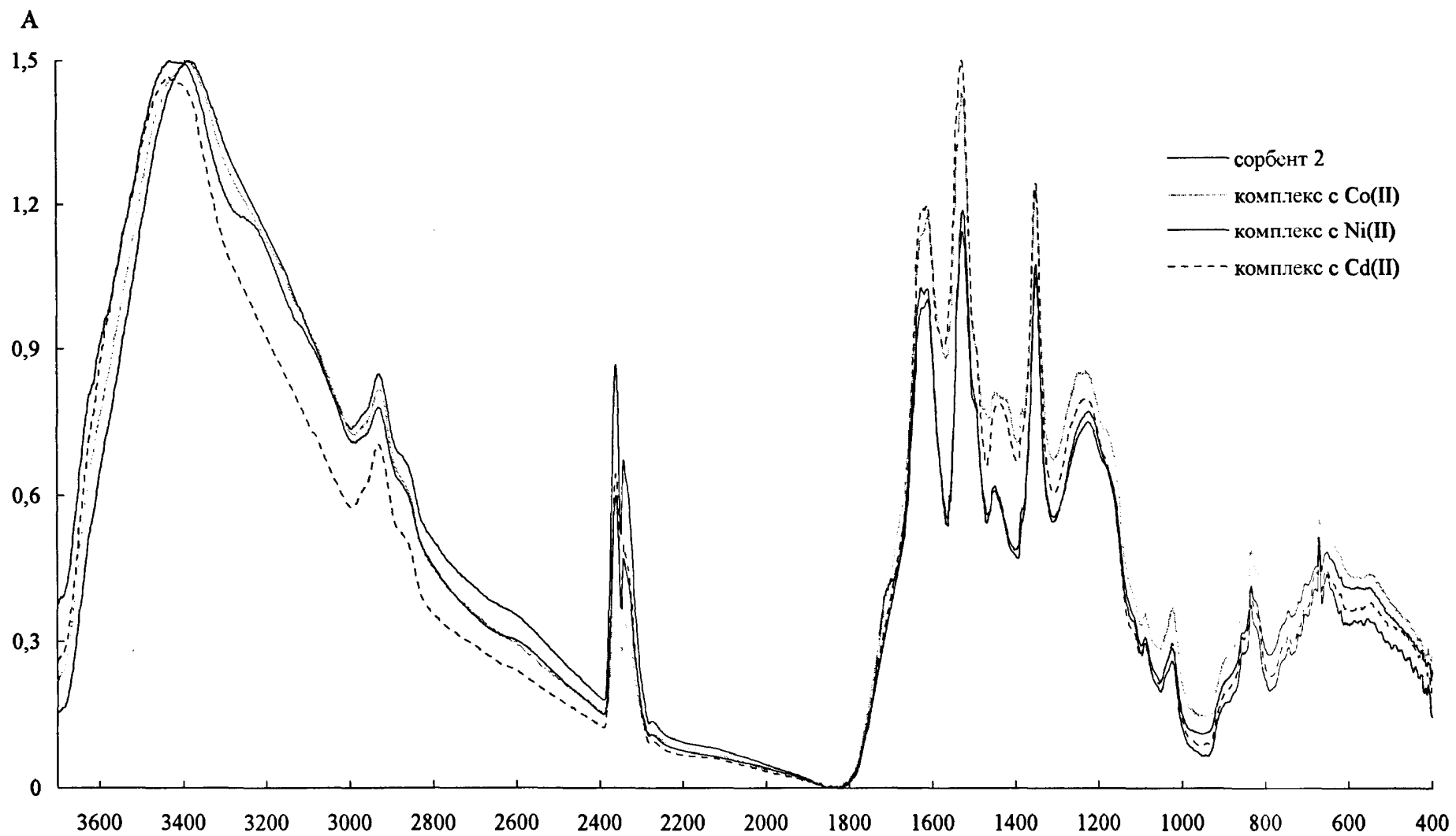


Рис. 47. ИК-спектры сорбента 2 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

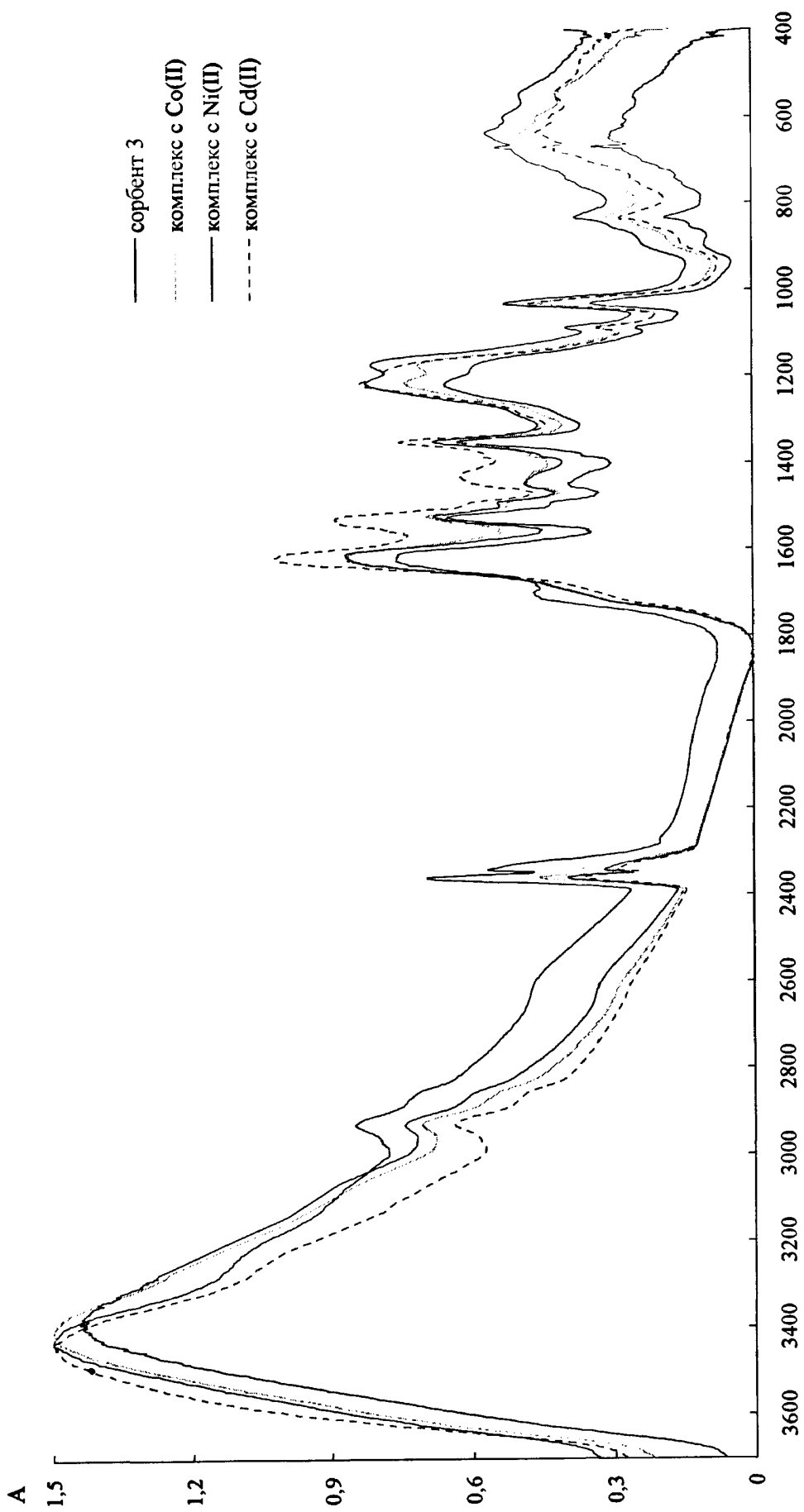


Рис. 48. ИК-спектры сорбента 3 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

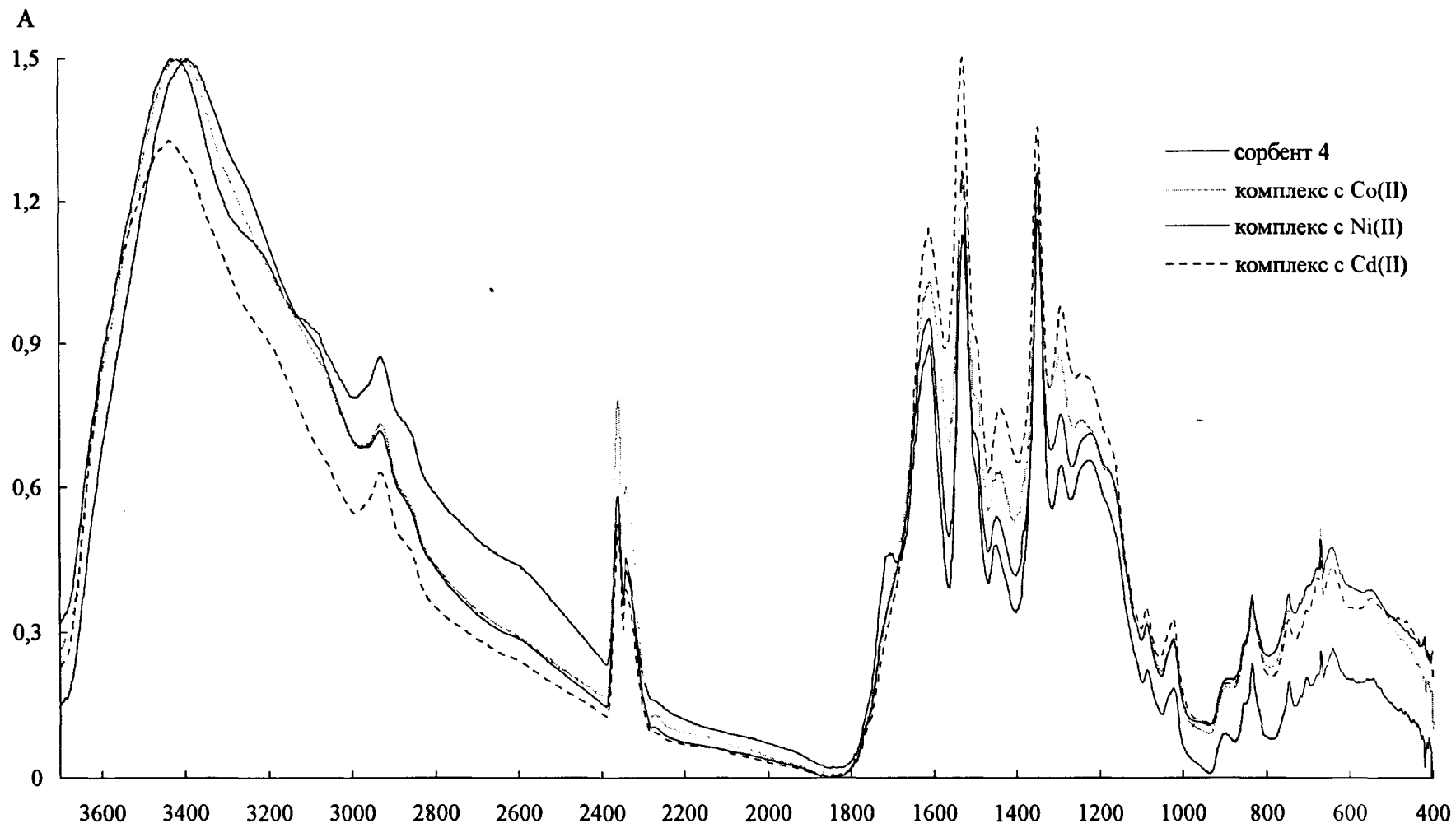


Рис. 49. ИК-спектры сорбента 4 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

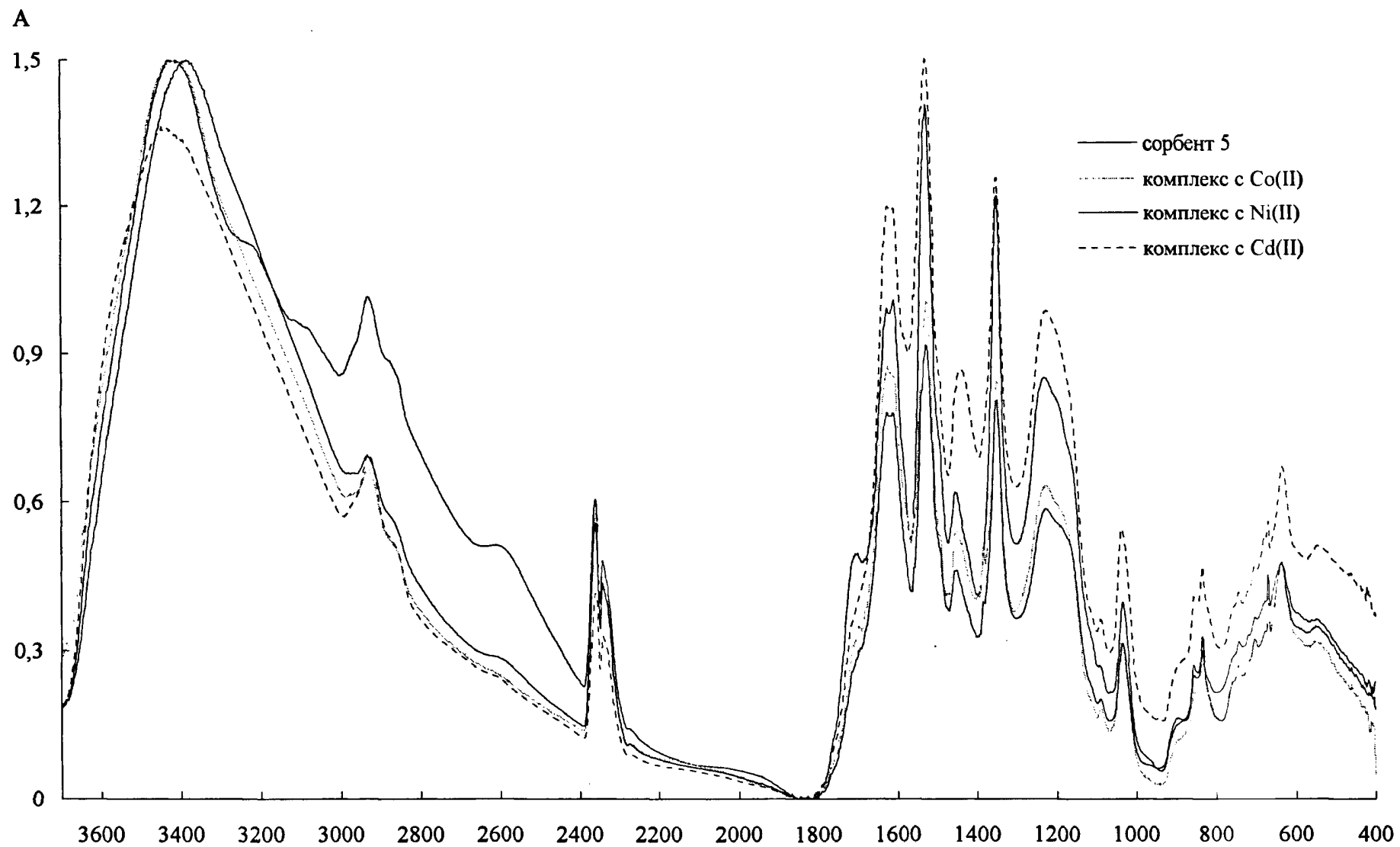


Рис. 50. ИК-спектры сорбента 5 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

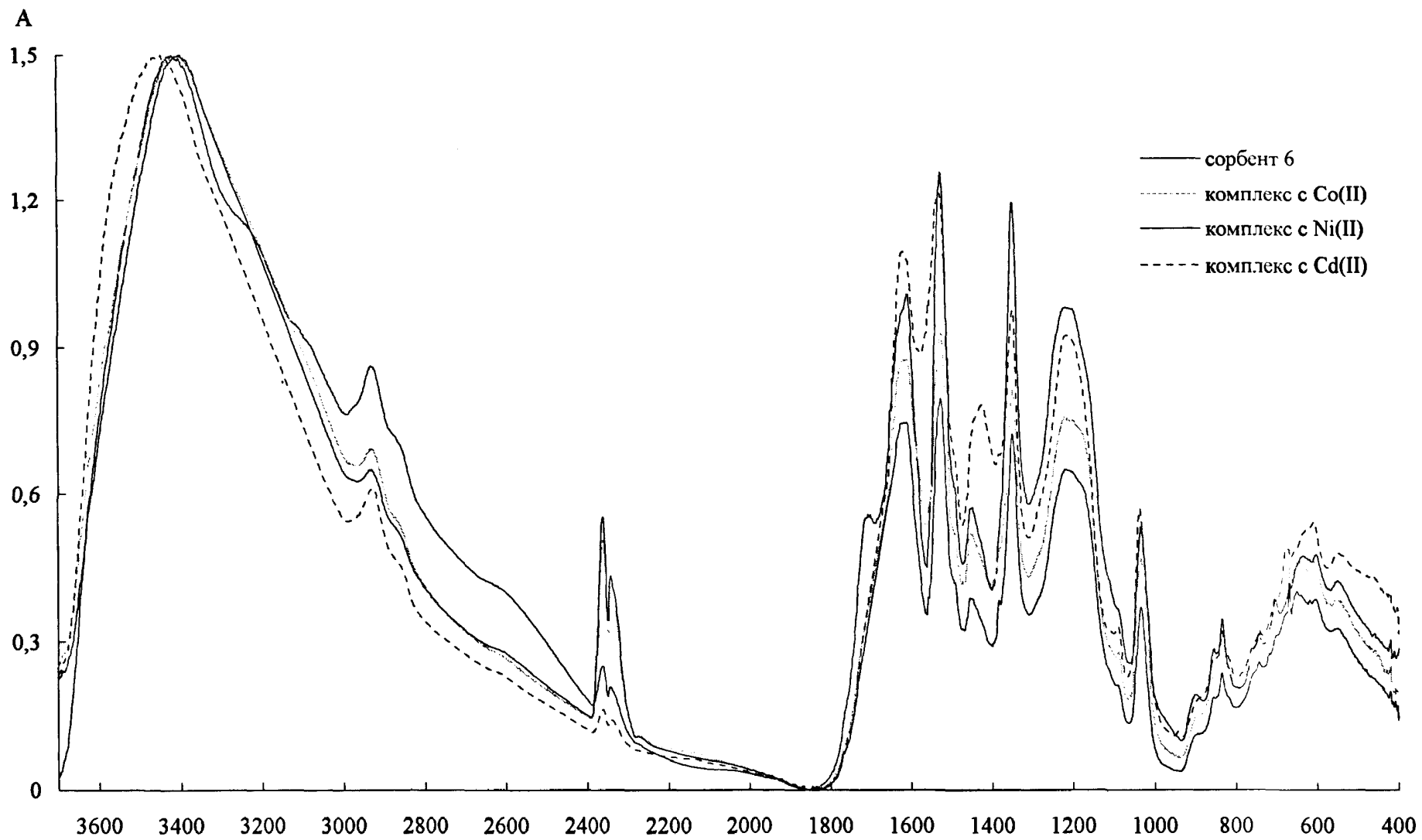


Рис. 51. ИК-спектры сорбента 6 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

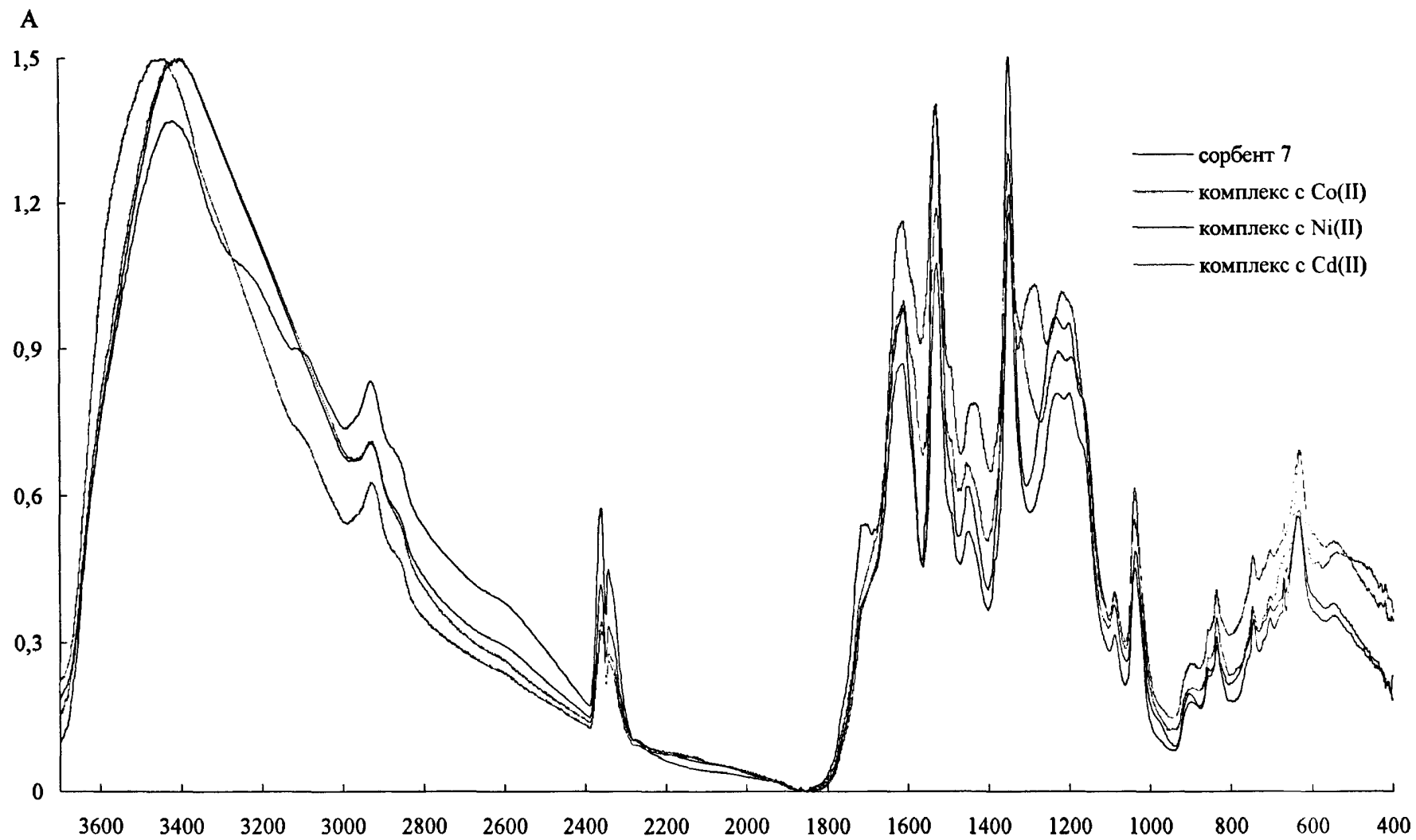


Рис. 52. ИК-спектры сорбента 7 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

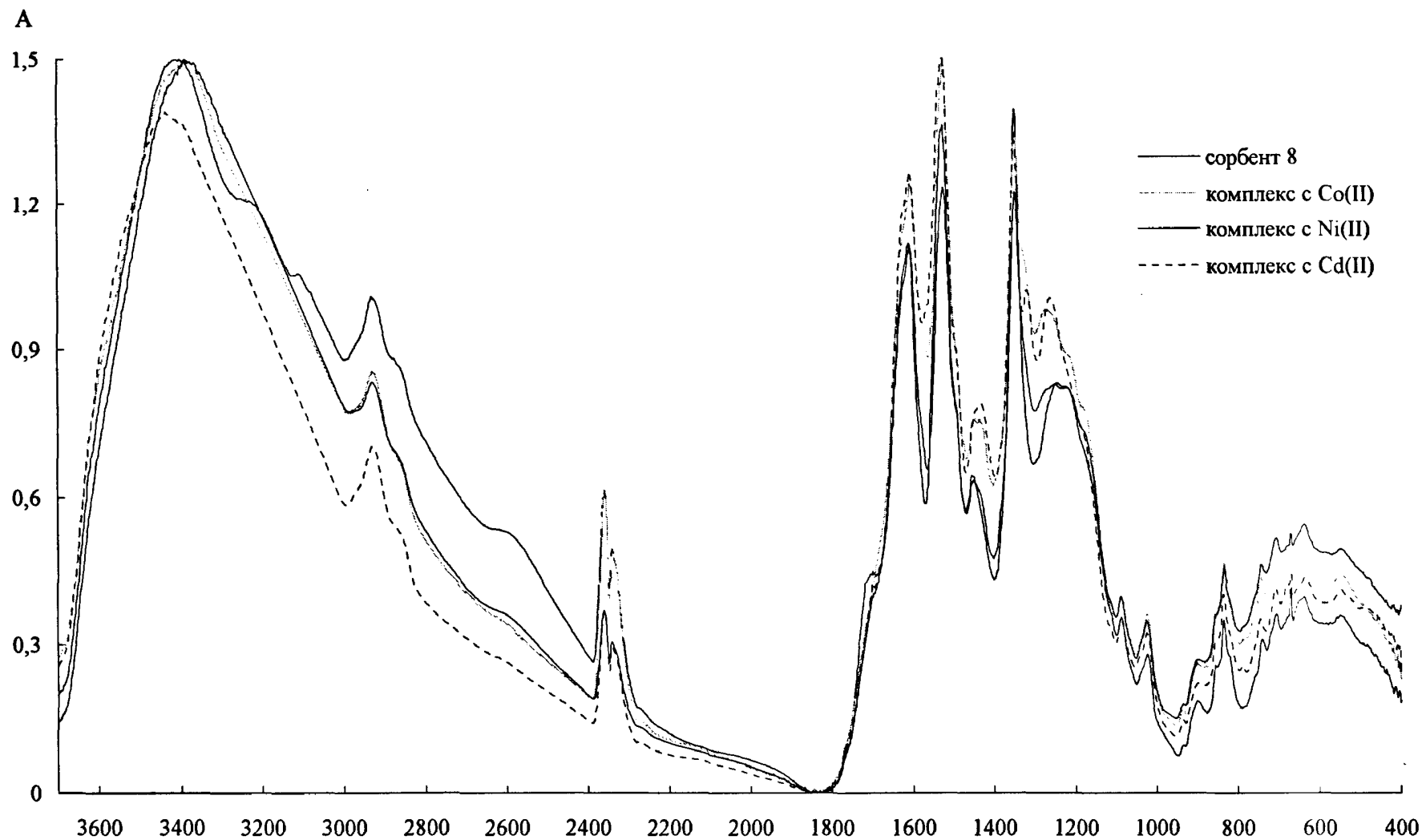


Рис. 53. ИК-спектры сорбента 8 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

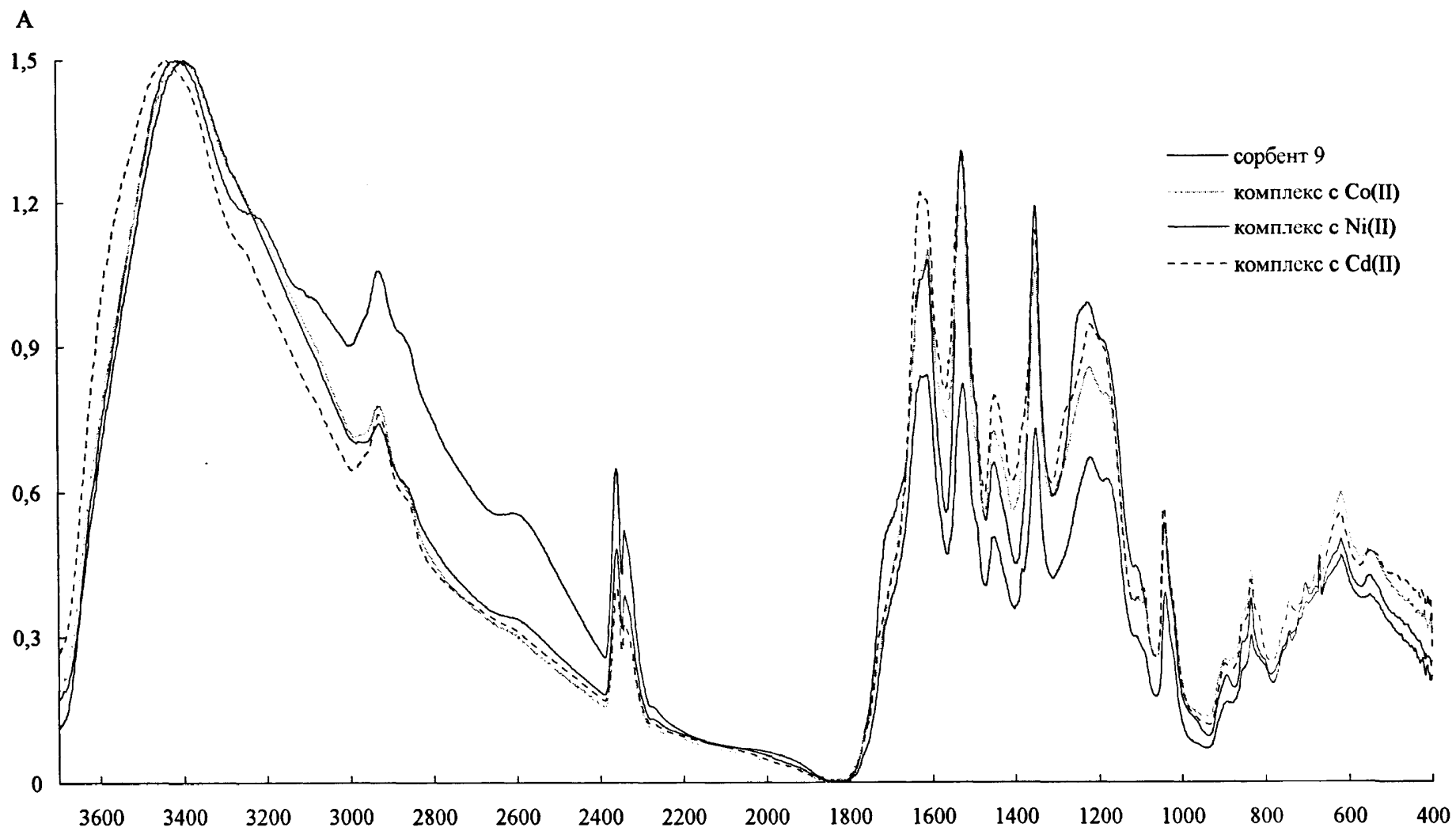


Рис. 54. ИК-спектры сорбента 9 и его комплексов с кобальтом (II), никелем (II) и кадмием (II)

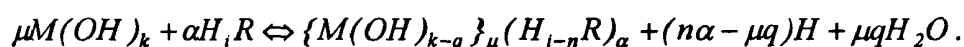
Величина смещения не находится в явной зависимости от кислотно-основных свойств сорбентов, однако наблюдается симбатность сдвигов.

При комплексообразовании резко уменьшается интенсивность полосы поглощения в области $3250 \div 3200 \text{ см}^{-1}$; скорее всего вследствие образования валентной связи $\text{Me}-\text{O}$. Наибольшие изменения затрагивают область спектра ниже 1500 см^{-1} , однако данный участок спектра невозможно корректно интерпретировать [211, 214, 218]. Тем не менее, изменения в этом диапазоне являются доказательствами комплексообразования.

3.5.4. Теоретические расчеты рН максимального комплексообразования сорбентов с элементами Co(II) , Ni(II) , Cd(II)

Поскольку при постепенном увеличении рН раствора концентрация катиона металла уменьшается из-за образования гидролизированных форм, а концентрация аниона (или протиссоциированных кислотно-основных групп для полианионов) может возрастать вследствие ионизации, то, соответственно, во многих случаях должен существовать некоторый оптимум рН, при котором выход продукта взаимодействия (т.е. комплекса) оказывается максимальным [224].

Процессы комплексообразования ионов металлов мономерными органическими лигандами и ПХС в принципе подчиняются общим правилам и закономерностям, однако при проведении аналогий следует помнить о неидеальности и сложности систем «сорбент-элемент». Известен ряд работ, в которых предпринята попытка установления зависимости рН максимального комплексообразования от констант ионизации некоторых групп органических реагентов и констант гидролиза ионов металлов [225, 226]. В самом общем случае схему комплексообразования можно представить в следующем виде (здесь и далее заряды ионов не указаны в целях упрощения записи; H_iR – ФАГ сорбента):



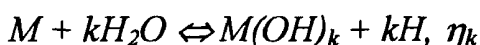
Часто процесс комплексообразования осложнен побочными реакциями (гидролизом иона металла и протонированием аниона реагента), которые можно охарактеризовать соответствующими общими константами протонизации и гидролиза:



.....



.....



В такой системе максимальное образование комплекса наблюдается при концентрации ионов водорода (h) в растворе, определяемой из зависимости:

$$(i\alpha - k\mu + \mu q - \alpha n) \sum_{i=0}^m \sigma_i h^i \sum_{k=0}^t \eta_k h^{-k} - \alpha \sum_{i=0}^m i \sigma_i h^i \sum_{k=0}^t \eta_k h^{-k} + \mu \sum_{i=0}^m \sigma_i h^i \sum_{k=0}^t k \eta_k h^{-k} = 0 \quad (3.4)$$

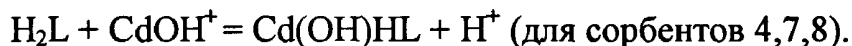
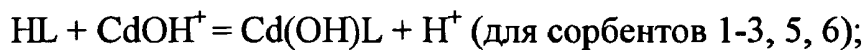
Рассмотрим последовательно системы, соответствующие изучаемым элементам и сорбентам.

Анализ литературных данных [1, 68] свидетельствует об образовании комплексов ионов металлов с ФАГ ПХС состава 1:1, что несколько упрощает расчет. Следует отметить, что при решении уравнения (3.4) не учитывали значения pK_d кислотных групп, не участвующих в комплексообразовании.

С использованием в расчетах величин pK гидролиза кобальта (II) pK_{1r} 9,60, pK_{2r} 9,21, pK_{3r} 12,70 [12], установлено, что в экспериментально найденных условиях хелатообразования кобальт (II) находится в форме ионов Co^{2+} . Здесь и далее учитывались определенное ранее число вытесненных ионов водорода ($n=1$) и предполагаемые схемы комплексообразования, которые в системах «кобальт-сорбент» имеют вид $H_2L + Co^{2+} = CoHL^+ + H^+$.

Учитывая значения pK гидролиза никеля (II) (pK_{1r} 10,97; pK_{2r} 6,87; pK_{3r} 11,25), протонизацию обеих гидроксогрупп ФАГ сорбентов, количество вытесненных ионов водорода ($n=1$) и тот факт, что реагирующей формой элемента является ион металла Ni^{2+} , схемы комплексообразования в системах «никель-сорбент» имеют вид $H_2L + Ni^{2+} = NiHL^+ + H^+$.

Принимая во внимание протонизацию одной или обеих гидроксогрупп, значения pK гидролиза Cd^{2+} ($pK_{1г}$ 7,36; $pK_{2г}$ 10,91; $pK_{3г}$ 13,79), участие частицы $CdOH^+$ в комплексообразовании и число вытесненных протонов ($n=1$), для системы «кадмий-сорбент» возможны две вероятные схемы комплексообразования:



Решение уравнения (3.4) для описанных выше систем с помощью компьютерной программы приводит к следующим значениям pH_{max} :

№ сорбента	кобальт		никель		кадмий	
	pH_{max}	интервал pH_{opt}	pH_{max}	интервал pH_{opt}	pH_{max}	интервал pH_{opt}
1	8,70	6,9-9,3	8,50	4,9-9,5	10,35	10,1-11,0
2	8,55	6,8-8,9	8,45	4,9-9,1	10,20	9,5-10,9
3	8,50	7,5-9,0	8,35	4,0-9,2	10,40	8,6-11,7
4	8,20	6,7-9,4	8,15	4,8-9,0	8,80	7,3-10,2
5	8,45	7,0-9,0	8,35	4,5-8,6	10,10	9,4-10,8
6	8,30	6,5-9,1	8,25	4,2-8,4	10,00	8,6-11,4
7	8,25	6,6-8,7	8,20	3,9-8,5	8,55	6,6-9,9
8	8,15	6,4-9,3	8,10	3,9-8,5	8,45	6,9-9,4

Для всех системах «элемент-сорбент» значение pH_{max} находится в интервале pH_{opt} . При указанных значениях pH ожидается максимальный выход хелата. Величина интервала pH_{opt} и степень сорбции элемента в комплекс (R_{max}) зависят от величины константы устойчивости образующегося полихелата. Приведенные расчеты не отрицают, но в то же время, и не учитывают возможность осуществления ионообменной сорбции с образованием комплексов иного состава, в том числе и без участия 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ.

На основании приведенных результатов приходим к выводу, что наиболее перспективным сорбентом является полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота, обладающий оптимальным сочетанием аналитических характеристик. Кобальт извлекается этим сорбентом за 5 мин. при pH 6,6-8,7

($R_{max}=99\%$), $CEC_{Co^{2+}} = 16$ мг/г, $D = 1,06 \cdot 10^5$. Количественная сорбция ($R_{max}=99\%$) никеля достигается при pH 3,9-8,5 в течение 15 мин., $CEC_{Ni^{2+}} = 15$ мг/г, $D = 1,05 \cdot 10^5$; кадмия - при pH 6,6-9,9 в течение 30 мин., $CEC_{Cd^{2+}} = 11$ мг/г, $D = 1,1 \cdot 10^6$. Из индивидуальных оптимальных условий сорбции каждого элемента были выбраны оптимальные условия групповой сорбции этих элементов: все три элемента данный сорбент извлекает за 30 мин. при температуре $20^{\circ}C$ в диапазоне pH 6,8-7,8 ($R=95-99\%$).

Глава 4. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ НА НЕКОТОРЫЕ АНАЛИТИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА СОРБЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ

Теоретические основы действия ПХС в настоящее время еще недостаточно разработаны, поэтому представляются целесообразными и перспективными исследования, направленные на установление зависимостей между структурными параметрами ПХС и их свойствами и составление на их основе количественного прогноза некоторых важнейших аналитических и физико-химических характеристик [57-59, 143, 144, 146, 184, 227-233]. На основе полученных корреляций возможно количественное прогнозирование свойств и осуществление целенаправленного синтеза и применения сорбентов в неорганическом анализе.

В связи с отмеченным, нами сделана попытка установления и изучения нескольких видов корреляций между:

- 1) кислотно-основными свойствами сорбентов, содержащих 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ (pK'_{OH}) и константами Гаммета σ для моно- и для дизамещенных сорбентов ($pK'_{OH} - \sigma$);
- 2) кислотно-основными свойствами ФАГ сорбентов (pK'_{OH}) и pH_{50} сорбции Co(II), Ni(II) и Cd(II), т. е. ($\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$);
- 3) pH_{50} сорбции элементов и константами Гаммета ($pH_{50} - \sigma$);
- 4) pK ионизации 2'-оксигруппы и константами образования комплексов ($pK'_{OH} - \lg\beta$).

При изучении некоторых классов ПХС и растворимых (мономерных) реагентов опыт подобных исследований приведен в работах [58, 59, 196, 143, 146, 234-236].

4.1. Корреляция между кислотно-основными свойствами полимерных хелатообразующих сорбентов и константами Гаммета

Известно, что введение заместителей во фрагмент реагента или сорбента, содержащий ФАГ, изменяет его кислотно-основные свойства и, следовательно, аналитические характеристики. Объективными параметрами, с помощью которых можно количественно оценить влияние заместителей, являются константы ионизации [104].

В связи с отмеченным, нами сделана попытка установления и изучения корреляции между кислотно-основными свойствами сорбентов, содержащих 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ и константами Гаммета σ для моно- и дизамещенных сорбентов. Ранее [58, 59, 197] при исследовании корреляций Гаммета на примерах органических реагентов и ПХС было установлено, что наиболее кислая диссоциирующая группа в составе ФАГ обуславливает рН начала комплексообразования. В связи с этим фактом рК ионизации 2'-гидроксогрупп сорбентов (pK'_{OH}) заслуживают особого внимания.

Нами сделана попытка установления и изучения корреляций между рК ионизации 2'-гидроксогруппы сорбентов (pK'_{OH}) и константами Гаммета (σ) как для моно-, так и для дизамещенных ПХС ($pK'_{OH} - \sigma$) в соответствии с методиками, приведенными в работах [57, 195-197].

В случае монозамещенных сорбентов значения σ для заместителей взяты из работы [237].

При установлении корреляций для дизамещенных сорбентов, при наличии в сорбенте двух заместителей, как установлено [57, 58, 197], допустимо исходить из эмпирического правила аддитивности их влияния, которое характеризуется арифметической суммой электронных констант Гаммета для о- и п-заместителей (σ_{o+n}), но необходимо отметить, что точный расчет величины σ_o (SO_3H) затруднителен. Однако, как показали авторы [238, 239], процесс диссоциации фенолов сравнительно малочувствителен к стерическим эффектам. В работе [195] экспериментально оценили суммарную для всех заместителей кон-

станту $\Sigma\sigma_{o+n}$ (т.е. $o\text{-SO}_3\text{H} + p\text{-Cl}$; $o\text{-SO}_3\text{H} + p\text{-NO}_2$; $o\text{-SO}_3\text{H} + p\text{-SO}_3\text{H}$) в ряду соединений o,o' -диоксиазонафталинов. Найденные в этой работе значения $\Sigma\sigma$ использованы нами для расчетов корреляций в ряду дизамещенных сорбентов.

Следует отметить, что установленные ранее корреляции для групп других сорбентов [202, 240] никак не характеризуют влияние полимерной матрицы. Кроме того, для сопряженных соединений правило аддитивности влияния заместителей не всегда выполняется, поэтому в расчетах нами использованы те константы σ , которые наиболее соответствовали установлению количественных корреляций (табл. 22).

Таблица 22

Значения констант Гаммета (σ), использованные в работе

Заместитель	σ	Заместители	$\Sigma\sigma$
$p\text{-Cl}$	0,229	$p\text{-Cl} + o\text{-SO}_3\text{H}$	0,550
$p\text{-SO}_3^-$	0,590	$p\text{-SO}_3^- + o\text{-SO}_3\text{H}$	0,840
$p\text{-NO}_2$	0,778	$p\text{-NO}_2 + o\text{-SO}_3\text{H}$	1,690

Вследствие того, что дизамещенным фенолам не могут быть присвоены такие константы Гаммета, которые составляли бы единую шкалу с соответствующими константами для p -заместителей [241], при изучении мономерных органических реагентов и полимерных сорбентов сопоставление кислотных свойств pK'_{OH} с σ (или pH_{50} сорбции) нами проведено с разделением их на две группы: монозамещенные (заместители в p -положении) и дизамещенные (заместители в o - и p -положениях).

Нами были установлены независимые корреляции $pK'_{OH} - \sigma_n$ для монозамещенных и $pK'_{OH} - \Sigma\sigma_{o+n}$ для дизамещенных сорбентов, которые в общем виде описываются уравнением прямой:

$$pK'_{OH} = pK'_{OH}^* + \rho\sigma_i \quad (r),$$

где pK'_{OH}^* - значение pK'_{OH} для сорбентов, незамещенных в p -положении к гидроксогруппе,

ρ - реакционная константа, характерная для данного ряда ПХС,

σ_i - константа Гаммета для заместителя i ;

r - коэффициент корреляции.

Уравнения корреляций между pK'_{OH} дизамещенных хелатных сорбентов и константами Гаммета (σ) для заместителей были рассчитаны, как и для других корреляций, по методу наименьших квадратов (табл. 23, 24) [242].

Корреляции pK ионизации 2-гидроксогруппы $pK_{OH} - \sigma_n$ и $pK_{OH} - \Sigma\sigma_{o+n}$ не установлены.

Установление корреляций в ряду монозамещенных ПХС. Уравнение корреляции для ряда монозамещенных сорбентов имеет вид

$$pK'_{OH} = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma, (|r| = 0,999).$$

Установление корреляций в ряду дизамещенных ПХС. При установлении корреляции в ряду дизамещенных ПХС и выводе математической зависимости $pK'_{OH} - \sigma_{o+n}$ для сорбента с сульфогруппой в о-положении к группе -ОН (полистирол-2-окси-азо-2'-окси,3'-бензолсульфокислота), рассчитанное по МНК значение pK'_{OH} равно 8,11; в соответствующем корреляционном уравнении выступает в качестве pK'_{OH}^* .

Как видно из табл. 24, уравнение корреляции для ряда дизамещенных сорбентов $pK'_{OH} = 8,11 - 0,38 \cdot \sigma_{o+n}, (|r| = 1,00)$.

Следует отметить, что изученные ряды соединений недостаточно представительны для строгих количественных заключений, однако сделанные количественные выводы вполне корректны ввиду очевидности эффектов.

Графическое изображение корреляций между pK'_{OH} и константами Гаммета моно- (I) и дизамещенных (II) хелатных сорбентов представлено на рис. 55.

Пример количественного прогноза pK'_{OH} сорбентов. На основе установленных корреляций выведенных для них уравнений представляется возможным осуществлять количественный прогноз величин pK'_{OH} замещенных сорбентов с 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ, проводить целенаправленный выбор и синтез ПХС.

Предположим, что нам требуется оценить pK'_{OH} модельного сорбента с метильной группой в 5'-положении. Используя выведенное нами уравнение корреляции $pK'_{OH} = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma_n$ и табличные значения констант Гаммета для метильной группы $\sigma = -0,17$ [237], получаем, что для модельного сорбента (полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-метилбензол) $pK'_{OH} = 8,30 - 0,94 \cdot 0,13 = 8,46$.

Таблица 23

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
монозамещенных сорбентов и константами Гаммета (σ_n)

Заместители		σ_n	pK'_{OH}	ρ	pK'_{OH}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-	0	7,43	-2,86	7,39	0,999	$pK'_{OH} = 7,39 - 2,86 \cdot \sigma_n$
-	-Cl	0,227	6,67				
-	-SO ₃ H	0,590	5,72				
-	-NO ₂	0,778	5,17				

Таблица 24

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
дизамещенных сорбентов и константами Гаммета (σ_{o+n})

Заместители		σ_{o+n}	pK'_{OH}	ρ	pK'_{OH}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-			-0,38	8,11	1,00	$pK'_{OH} = 8,11 - 0,38 \cdot \sigma_{o+n}$
- SO ₃ H	-Cl	0,550	7,90				
- SO ₃ H	-SO ₃ H	0,840	7,79				
- SO ₃ H	-NO ₂	1,690	7,47				

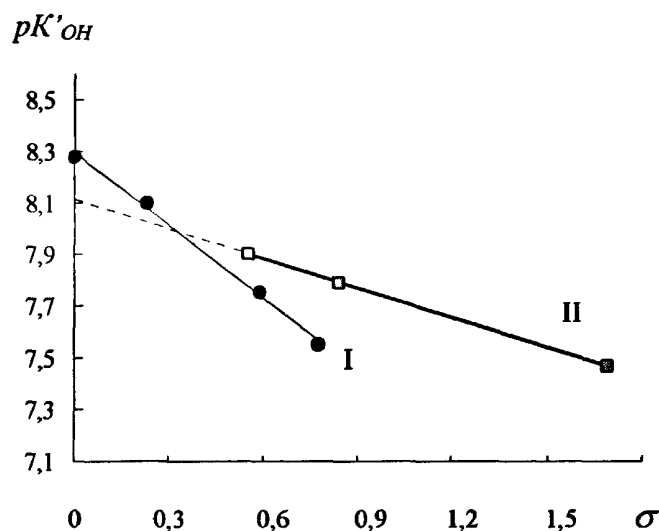


Рис. 55. Корреляции между кислотно-основными свойствами моно-(I) и диза-замещенных (II) хелатообразующих сорбентов (pK'_{OH}) и константами Гаммета σ

Изучение кислотно-основных свойств ФАГ и сопоставление вычисленных нами констант ионизации pK'_{OH} с табличными значениями констант Гаммета позволило установить количественную корреляцию между данными величинами, описать ее графически и математически уравнениями корреляций, позволяющих проводить количественный прогноз pK'_{OH} сорбентов изученной группы ПХС.

Корреляции значений pK'_{OH} и констант Гаммета в серии п- и п-,о-замещенных сорбентов являются косвенными доказательствами в пользу того, что данные соединения существуют в виде азоформы [238, 239].

4.2. Корреляции между pH_{50} сорбции элементов и константами Гаммета

Количественное влияние заместителей -X и -Y, введенных в о- и п- положения к ОН- группе ФАГ, на величину pH_{50} сорбции кобальта, никеля и кадмия опосредованно можно охарактеризовать с помощью их констант Гаммета для заместителей. При наличии корреляции типа $pK'_{OH} - \sigma$ (п. 4.1.), можно предположить, что аналитические параметры сорбции (pH_{50}) также зависят от характера и количества заместителей, следовательно, возможно существование опосредованной корреляции $pH_{50} - \sigma$.

Нами были установлены две независимые корреляции типа $pH_{50} - \sigma_n$ для моно- и $pH_{50} - \Sigma\sigma_{o+n}$ для дизамещенных сорбентов (табл. 25-30).

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции кобальта (II) и константами

Гаммета: для монозамещенных ПХС $pH_{50} = 5,67 - 0,39 \cdot \sigma_n$ ($|r|=0,992$);
 для дизамещенных ПХС $pH_{50} = 5,63 - 0,27 \cdot \Sigma\sigma_{o+n}$ ($|r|=0,999$).

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции никеля(II) и константами

Гаммета: для монозамещенных ПХС $pH_{50} = 3,44 - 0,86 \cdot \sigma_n$ ($|r|=0,999$);
 для дизамещенных ПХС $pH_{50} = 2,94 - 0,21 \cdot \Sigma\sigma_{o+n}$ ($|r|=0,997$).

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции кадмия(II) и константами

Гаммета: для монозамещенных ПХС $pH_{50} = 7,88 - 2,32 \cdot \sigma_n$ ($|r|=0,999$);
 для дизамещенных ПХС $pH_{50} = 8,27 - 1,37 \cdot \Sigma\sigma_{o+n}$ ($|r|=0,999$).

В графическом виде корреляции представлены на рис. 56.

4.3. Корреляции между pH_{50} сорбции и pK'_{OH} ФАГ

Наибольший интерес, как практический, так и теоретический представляет расчет и изучение корреляций между кислотными свойствами ФАГ сорбентов (pK'_{OH}) и pH_{50} сорбции элементов, позволяющих изучить влияние физико-химических свойств ФАГ сорбентов на аналитические параметры сорбции. При составлении корреляций данного типа для практического использования удобнее представлять величины не в виде абсолютных величин pK'_{OH} и pH_{50} , а в виде разностей $\Delta pK'_{OH}$ и ΔpH_{50} , где $\Delta pK'_{OH}$ - разность между pK'_{OH} незамещенного сорбента (pK'_{OH}^*) и pK'_{OH} его замещенного аналога; ΔpH_{50} - разность между величиной pH_{50} сорбции незамещенным сорбентом (pH_{50}^*) и pH_{50} сорбции соответствующим замещенным аналогом.

pK'_{OH}^* сорбента с сульфогруппой в о- положении и pH_{50}^* сорбции элементов определяли на основе выведенных нами корреляционных уравнений (пп. 4.1., 4.2.): $pK_{OH}^* = 8,11$; $pH_{50}^*(Co) = 5,63$; $pH_{50}^*(Ni) = 2,94$; $pH_{50}^*(Cd) = 8,27$. Данные для расчета корреляционных зависимостей $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ приведены в табл. 31-36, на основании которых нами были построены графики в координатах ΔpH_{50} , $\Delta pK'_{OH}$ (рис. 57).

Таблица 25

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_n) и pH_{50} сорбции кобальта (II) монозамещенными хелатными сорбентами

Заместители		σ_n	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-	0	5,65	-0,39	5,67	0,992	$pH_{50} = 5,67 - 0,39 \cdot \sigma_n$
-	-Cl	0,227	5,60				
-	-SO ₃ H	0,590	5,44				
-	-NO ₂	0,778	5,35				

Таблица 26

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_{o+n}) и pH_{50} сорбции кобальта (II) дизамещенными сорбентами

Заместители		σ_{o+n}	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-Cl	0,550	5,48	-0,27	5,63	0,999	$pH_{50} = 5,63 - 0,27 \cdot \sigma_{o+n}$
- SO ₃ H	-SO ₃ H	0,840	5,40				
- SO ₃ H	-NO ₂	1,690	5,17				

Таблица 27

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_n) и pH_{50} сорбции никеля (II) монозамещенными хелатными сорбентами

Заместители		σ_n	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-	0	3,45	-0,86	3,44	0,999	$pH_{50} = 3,44 - 0,86 \cdot \sigma_n$
-	-Cl	0,227	3,22				
-	-SO ₃ H	0,590	2,93				
-	-NO ₂	0,778	2,77				

Таблица 28

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_{o+n}) и pH_{50} сорбции никеля (II) дизамещенными хелатными сорбентами

Заместители		σ_{o+n}	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-Cl	0,550	2,83	-0,21	2,94	0,997	$pH_{50} = 2,94 - 0,21 \cdot \sigma_{o-n}$
- SO ₃ H	-SO ₃ H	0,840	2,75				
- SO ₃ H	-NO ₂	1,690	2,58				

Таблица 29

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_n) и pH_{50} сорбции кадмия монозамещенными хелатными сорбентами

Заместители		σ_n	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-	0	7,88	-2,32	7,88	0,999	$pH_{50} = 7,88 - 2,32 \cdot \sigma_n$
-	-Cl	0,227	7,36				
-	-SO ₃ H	0,590	6,52				
-	-NO ₂	0,778	6,07				

Таблица 30

Данные для установления корреляции между константами Гаммета (σ_{o+n}) и pH_{50} сорбции кадмия дизамещенными сорбентами

Заместители		σ_{o+n}	pH_{50}	ρ	pH_{50}^*	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-SO ₃ H	-Cl	0,550	7,51	-1,25	8,20	0,999	$pH_{50} = 8,27 - 1,37 \cdot \sigma_{o+n}$
-SO ₃ H	-SO ₃ H	0,840	7,12				
-SO ₃ H	-NO ₂	1,690	5,95				

Таблица 31

Данные для установления корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Co(II) монозамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-Cl	0,07	0,18	2,20	0,026	1,00	$\Delta pK'_{OH} = 2,20 \cdot \Delta pH_{50} + 0,026$
-	-SO ₃ H	0,23	0,53				
-	-NO ₂	0,32	0,73				

Таблица 32

Данные для установления корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Co(II) дизамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-Cl	0,15	0,21	1,39	0,0014	1,00	$\Delta pK'_{OH} = 1,39 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0014$
- SO ₃ H	-SO ₃ H	0,23	0,32				
- SO ₃ H	-NO ₂	0,46	0,64				

* $\Delta pK'_{OH}$ - точка пересечения корреляционной прямой с осью ординат

Таблица 33

Данные для построения корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Ni (II) монозамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-Cl	0,22	0,18	1,220	-0,090	1,00	$\Delta pK'_{OH} = 1,22 \cdot \Delta pH_{50} - 0,090$
-	-SO ₃ H	0,51	0,53				
-	-NO ₂	0,67	0,73				

Таблица 34

Данные для построения корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Ni (II) дизамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-Cl	0,11	0,21	1,75	0,0060	0,997	$\Delta pK'_{OH} = 1,75 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0060$
- SO ₃ H	-SO ₃ H	0,19	0,32				
- SO ₃ H	-NO ₂	0,36	0,64				

* $\Delta pK'_{OH}$ - точка пересечения корреляционной прямой с осью ординат

Таблица 35

Данные для построения корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Cd (II) монозамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
-	-Cl	0,52	0,18	0,425	-0,043	0,999	$\Delta pK'_{OH} = 0,425 \cdot \Delta pH_{50} - 0,043$
-	-SO ₃ H	1,36	0,53				
-	-NO ₂	1,81	0,73				

Таблица 36

Данные для построения корреляции в системе $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ сорбции Cd (II) дизамещенными ПХС

Заместители		ΔpH_{50}	$\Delta pK'_{OH}$	ρ	$*\Delta pK'_{OH}$	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y						
- SO ₃ H	-Cl	0,69	0,21	0,275	0,021	1,00	$\Delta pK'_{OH} = 0,275 \cdot \Delta pH_{50} + 0,021$
- SO ₃ H	-SO ₃ H	1,08	0,32				
- SO ₃ H	-NO ₂	2,25	0,64				

* $\Delta pK'_{OH}$ - точка пересечения корреляционной прямой с осью ординат

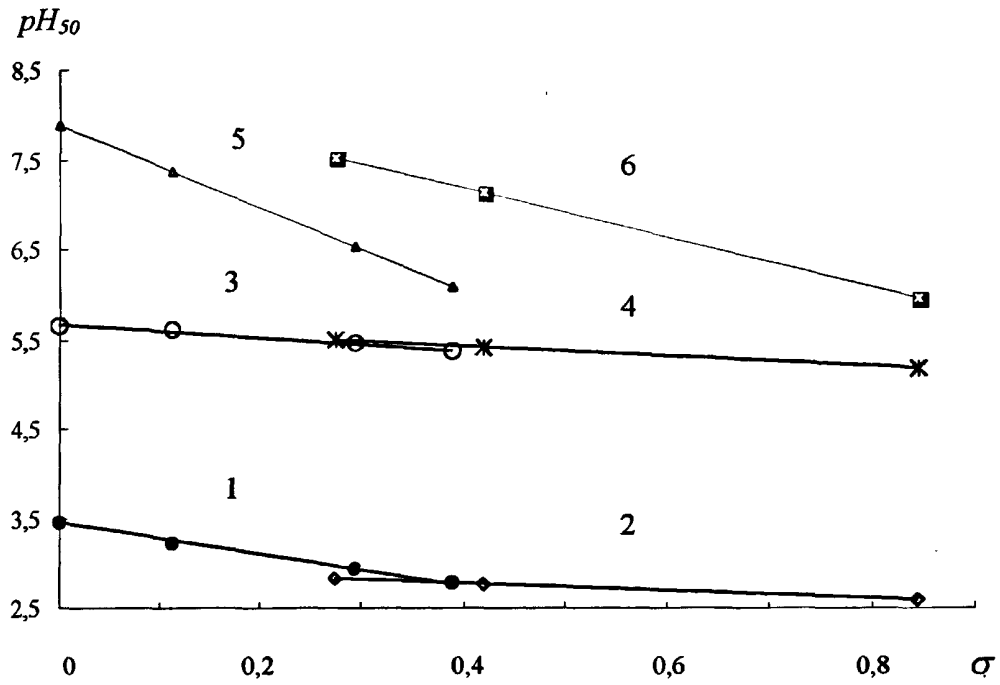


Рис. 56. Корреляции между константами Гаммета σ и pH_{50} сорбции для моно- и дизамещенных хелатообразующих сорбентов и pH_{50} сорбции никеля (1, 2), кобальта (3, 4) и кадмия (5,6) соответственно

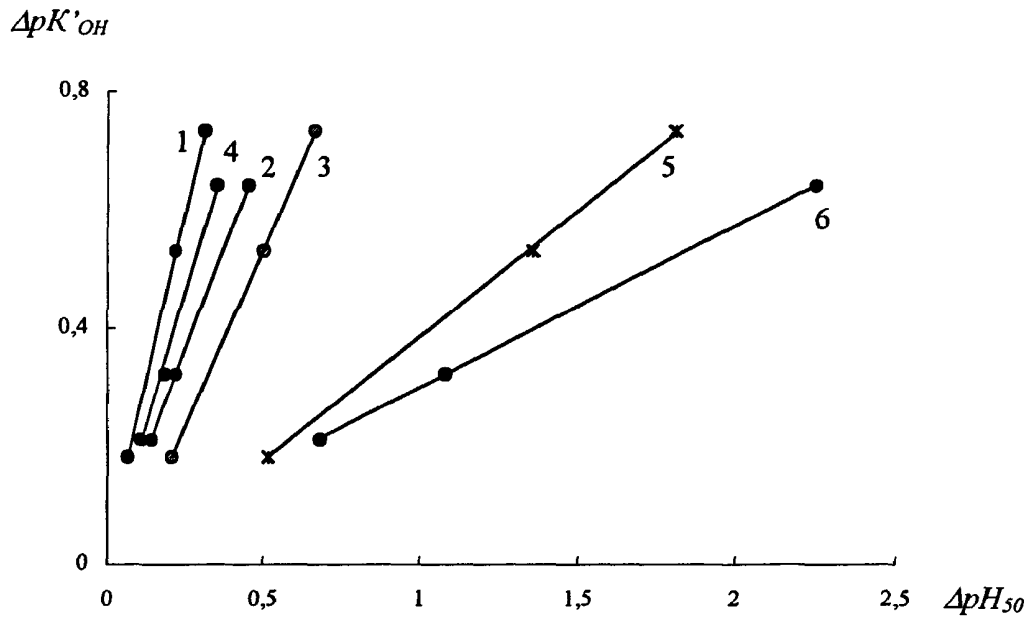


Рис. 57. Корреляции между кислотно-основными свойствами моно- и дизамещенных хелатообразующих сорбентов и pH_{50} сорбции кобальта (1, 2), никеля (3, 4) и кадмия (5,6) соответственно

Как видно из рис. 57, увеличение кислотных свойств ($\Delta pK'_{OH}$) сорбентов приводит к сдвигу рН сорбции элементов в более кислую область (значение ΔpH_{50} увеличивается).

Таким образом, установленная зависимость $\Delta pK'_{OH} - \Delta pH_{50}$ показывает, что для изученных хелатных сорбентов их аналитические свойства (pH_{50} сорбции) в условиях эксперимента находятся в определенной количественной зависимости от кислотно-основных (pK'_{OH}) свойств ПХС. Данная зависимость позволяет подтвердить предположение об участии 2'-гидроксогруппы ФАГ моно- и дизамещенных сорбентов в образовании хелатного цикла.

4.4. Корреляции между pK'_{OH} ФАГ сорбентов и константами образования β полимерных хелатных комплексов

Знание кислотно-основных свойств ФАГ сорбентов необходимо для количественного описания прочности комплексов с катионами элементов, образующихся с вытеснением протонов из ФАГ молекулы полимерного лиганда [243, 244]. При этом необходимо учесть, что сравнивать между собой можно сорбенты с одинаковым ФАГ и одинаковыми хелатными циклами, образующимися при комплексообразовании. Поэтому, как и при установлении вышеописанных корреляций, сорбенты следует сгруппировать на основе представлений о вероятной схеме хелатного цикла и закономерностях изменения кислотно-основных свойств, что соответствует рядам моно- и дизамещенных сорбентов.

Исследуемые сорбенты образуют с изучаемыми элементами нерастворимые полихелаты. В качестве критерия прочности комплексов элементов с ПХС выбраны логарифмы констант образования ($lg\beta$).

Сопоставление $lg\beta$ с pK'_{OH} ФАГ сорбентов позволило нам установить корреляционные зависимости между этими величинами (табл. 37-42).

Уравнения корреляции между $lg\beta$ и pK'_{OH} :

в системе «кобальт - монозамещенные ПХС» $lg\beta = 0,49 \cdot pK'_{OH} + 2,16$ ($r=0,998$);

«кобальт - дизамещенные ПХС» $lg\beta = 1,41 \cdot pK'_{OH} - 5,22$ ($r=0,999$);

в системе «никель - монозамещенные ПХС» $lg\beta = 0,71 \cdot pK'_{OH} + 0,99$ ($r=0,999$);

«никель - дизамещенные ПХС» $lg\beta = 1,22 \cdot pK'_{OH} - 3,02$ ($r=0,999$);

в системе «кадмий - монозамещенные ПХС» $lg\beta = 0,82 \cdot pK'_{OH} - 1,54$ ($r=0,998$);

«кадмий - дизамещенные ПХС» $lg\beta = 0,35 \cdot pK'_{OH} - 2,12$ ($r=0,999$);

Графически эти корреляции представлены на рис. 58-59.

Корреляции типа $lg\beta - pK'_{OH}$ показывают, что свойства изученных комплексных соединений находятся в количественной зависимости от природы ионов металлов и кислотно-основных свойств 2'-гидроксогрупп ФАГ сорбентов, обусловленных влиянием заместителей в 3'- и 5'-положениях. Найденные нами закономерности согласуются с литературными данными, свидетельствующими о том, что с увеличением кислотных свойств (понижением основности) реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с кобальтом (II) и никелем (II) и кадмием (II) уменьшается. Под влиянием электрофильных заместителей: -Cl, -SO₃H, -NO₂ снижается электронная плотность на донорном атоме азота, тем самым ослабляя его донорную способность []. При сопоставлении величин $lg\beta$ с pK ионизации других активных групп сорбентов подобные корреляции не обнаружены.

Установленные количественные корреляции между первой константой ионизации (pK'_{OH}) ФАГ сорбента и $lg\beta$ константы образования полихелата составляют основу для прогнозирования такого важного аналитического параметра как константа образования и выбора, синтеза и применения ПХС в аналитической химии.

Таблица 37

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
монозамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с кобальтом (II)

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-	-	6,22	8,29	0,49	0,998	$lg\beta = 0,49 \cdot pK'_{OH} + 2,16$
-	-Cl	6,11	8,04			
-	-SO ₃ H	5,91	7,69			
-	-NO ₂	5,79	7,39			

Таблица 38

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
дизамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с кобальтом (II)

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-SO ₃ H	-Cl	5,92	7,90	1,41	0,999	$lg\beta = 1,41 \cdot pK'_{OH} - 5,22$
-SO ₃ H	-SO ₃ H	5,75	7,79			
-SO ₃ H	-NO ₂	5,31	7,47			

Таблица 39

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
монозамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с никелем (II)

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-	-	6,89	8,29	0,71	0,999	$lg\beta = 0,71 \cdot pK'_{OH} + 0,99$
-	-Cl	6,73	8,04			
-	-SO ₃ H	6,48	7,69			
-	-NO ₂	6,25	7,39			

Таблица 40

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
дизамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с никелем (II)

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-SO ₃ H	-Cl	6,64	7,90	1,22	0,999	$lg\beta = 1,22 \cdot pK'_{OH} - 3,02$
-SO ₃ H	-SO ₃ H	6,49	7,79			
-SO ₃ H	-NO ₂	6,11	7,47			

Таблица 41

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
монозамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с кадмием

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-	-	5,21	8,29	0,82	0,998	$lg\beta = 0,82 \cdot pK'_{OH} - 1,54$
-	-Cl	5,03	8,04			
-	-SO ₃ H	4,79	7,69			
-	-NO ₂	4,46	7,39			

Таблица 42

Данные для установления корреляции между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH})
дизамещенных сорбентов и $lg\beta$ их комплексов с кадмием

Заместители		$lg\beta$	pK'_{OH}	ρ	$ r $	Уравнение корреляции
-X	-Y					
-SO ₃ H	-Cl	4,87	7,90	0,35	0,999	$lg\beta = 0,35 \cdot pK'_{OH} - 2,12$
-SO ₃ H	-SO ₃ H	4,83	7,79			
-SO ₃ H	-NO ₂	4,72	7,47			

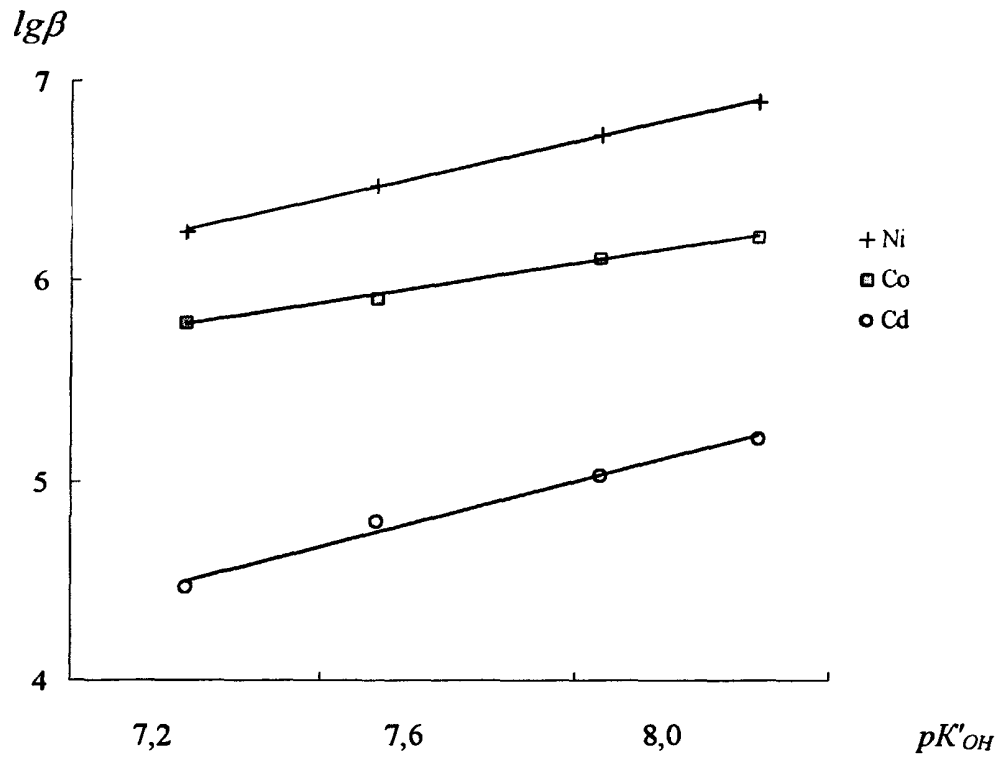


Рис. 58. Корреляция между $lg\beta$ комплексов кобальта, никеля и кадмия и pK'_{OH} монозамещенных сорбентов

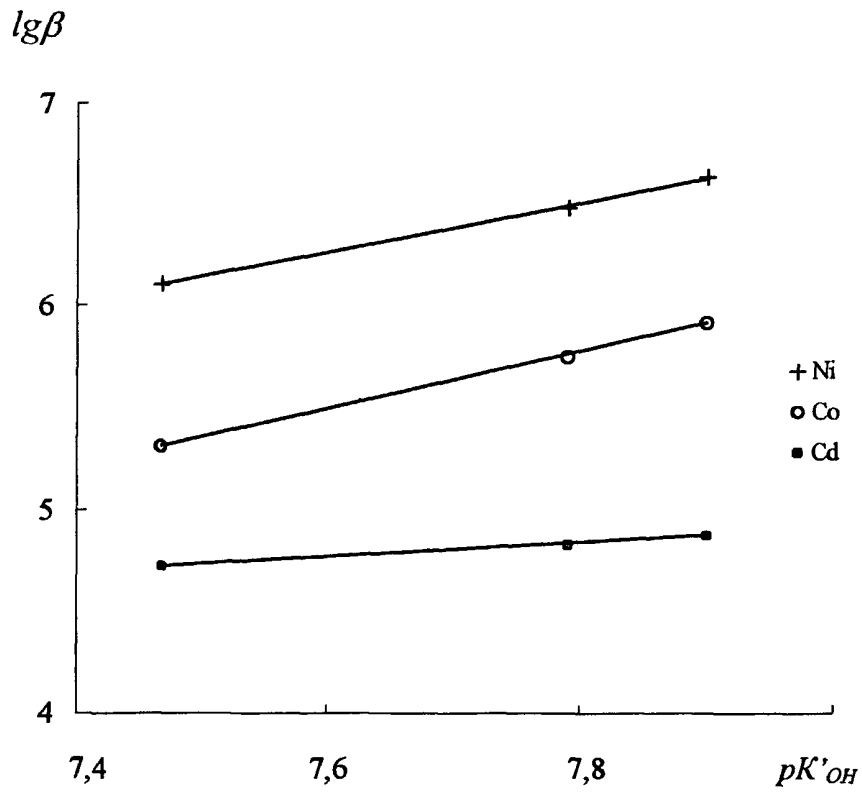


Рис. 59. Корреляция между $lg\beta$ комплексов кобальта, никеля и кадмия и pK'_{OH} дизамещенных сорбентов

**Глава 5. РАЗРАБОТКА НОВОЙ КОМПЛЕКСНОЙ МЕТОДИКИ
ГРУППОВОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И АТОМНО-
АБСОРБЦИОННОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ Co(II), Ni(II) И Cd(II)
В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ**

Методика группового предварительного концентрирования элементов Co(II), Ni(II) и Cd(II) с последующим определением их в элюате атомно-абсорбционным методом, включает в себя следующие этапы:

- 1) отбор проб и переводение определяемых элементов в лабильные катионные формы;
- 2) групповое концентрирование и выделение элементов из проб в виде устойчивых комплексов с ФАГ сорбента в оптимальных для групповой сорбции условиях (рН, время сорбции, температура раствора, масса сорбента и объем раствора для сорбции, наличие веществ, маскирующих мешающие элементы);
- 3) десорбцию элементов путем промывки сорбента на фильтре растворами минеральных кислот;
- 4) атомно-абсорбционное определение Co^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} в элюатах.

5.1. Предварительная подготовка проб объектов к анализу (воды, волос, крови)

Выбранные для исследования абиотические (воды) и биологические (волосы, кровь) объекты представляют собой сложные по составу системы, содержащие помимо минеральных макрокомпонентов различные органические соединения. Для количественного извлечения кобальта, никеля и кадмия перед их концентрированием необходимо перевести в формы, которые могут сорбироваться в выбранных условиях. На основе известных приемов [245-267] и с использованием полученных нами экспериментальных данных разработаны собственные рекомендации.

Вода [245-249]. 250 мл воды помещали в коническую колбу, добавляли 1 мл раствора концентрированной HNO_3 и кипятили анализируемую пробу в течение 10 мин. При анализе сточных вод после охлаждения пробу дополнительно фильтровали от механических примесей (если в этом была необходимость).

Волосы. Отбор проб проводили согласно методике, описанной в работе [250]. Рекомендации по пробоподготовке волос приведены в [250-255].

Пробы неокрашенных человеческих волос (масса 0,3-0,5 г) отбирали с затылочной части головы, близко к корням. Волосы промывали эфиром 4-5 часов, трижды меняя эфир, затем высушивали до постоянной массы при температуре 60-70°C и измельчали. Навески волос в высушенном состоянии (по 0,2 г) объединяли в общую пробу, тщательно перемешивали. Из общей пробы навеску 0,3-0,5 г помещали в фарфоровую чашку, добавляли 5 мл раствора концентрированной HNO_3 и оставляли на 10-12 часов. После этого нагревали на песчаной бане ($t=100^\circ\text{C}$) около 3 часов до получения влажных солей. Затем в анализируемую пробу добавляли 2,5 мл 60%-ного раствора H_2O_2 , 1 мл 58%-ного раствора HClO_4 и разлагали 20 мин. при температуре 150°C, затем упаривали практически досуха. Остаток растворяли в воде, доводя объем до 10 мл.

Кровь. Методики разложения крови разнообразны; большинство из них предполагает применение антикоагулянтов [256-261], мы же использовали двухэтапный способ разложения пробы без антикоагулянтов, рекомендованный [262].

Для этого 1 мл цельной крови переносили в центрифужную пробирку, замораживали при $t = -20^\circ\text{C}$, затем проводили оттаивание при $t = 20^\circ\text{C}$. Операцию замораживание-оттаивание повторяли трижды. Образовавшийся гомогенат доводили водой до объема 10 мл и центрифугировали. Осадок отделяли от раствора декантацией. К раствору добавляли 1 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты. К осадку приливали 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревали на водяной бане в течение 1 часа. Смесь охлаждали, добавляли 0,25 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и смешивали с первым раствором [262].

После пробоподготовки маскировали мешающие элементы (п.3.2.4.) и приступали непосредственно к концентрированию микроэлементов.

5.2. Концентрирование и элюирование Co (II), Ni (II) и Cd (II)

Целесообразность, надежность и эффективность применения ПХС для предварительного концентрирования и выделения токсичных элементов из объектов окружающей среды подтверждены в ряде работ [100-163].

Аналитическая ценность исследованных ПХС определялась по следующим показателям: оптимальный диапазон значений pH сорбции (pH_{opt}), степень сорбции (R), сорбционная емкость сорбентов (CEC_{Me}), коэффициенты распределения (D) по отношению к изучаемым элементам; учитывалась также доступность исходных продуктов синтеза. На основании сопоставления указанных характеристик нами был выбран наиболее перспективный сорбент 7 - полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5-нитро,3-бензолсульфокислота, так как он позволяет количественно извлекать все три элемента при pH 6,8-7,8 в течение достаточно небольшого интервала времени (5-30 мин.) при температуре $20 \pm 2^\circ\text{C}$. Сорбент полистирол-2-окси-азо-2'-окси,3',5'-динитробензол количественно ($R=98-100\%$) сорбирует элементы за более короткий промежуток времени (5-15 мин.), однако он обладает небольшой сорбционной емкостью, а его синтез более дорог и трудоемок. Остальные сорбенты или не обеспечивают полноты сорбции, или обладают недостаточной для практического использования сорбционной емкостью и низкими кинетическими характеристиками.

Таким образом, исследование серии хелатообразующих сорбентов - производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола - показало, что на практике перспективно использование сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5-нитро,3-бензолсульфокислота с целью избирательного извлечения следовых количеств суммы Co (II), Ni(II) и Cd(II). Аналитические характеристики этого сорбента приведены в табл. 17.

5.3. Новые способы группового концентрирования кобальта (II), никеля(II) и кадмия(II) сорбентом полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота с последующим их атомно-абсорбционным определением

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия в крови

1 мл цельной крови переносят в центрифужную пробирку, замораживают при $t = -20^{\circ}\text{C}$, затем проводят оттаивание при $t = 20^{\circ}\text{C}$. Операцию замораживание-оттаивание повторяют трижды. Образовавшийся гомогенат доводят водой до объема 10 мл и центрифугируют. Осадок отделяют от раствора декантацией. К раствору добавляют 1 мл 0,2% раствора аскорбиновой кислоты. К осадку приливают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 1 часа. Смесь охлаждают, добавляют 0,25 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и смешивают с первым раствором. В объединенный раствор добавляют 1 мл 1%-ного раствора глицерина и 7 мл 1%-ного раствора тиомочевины и доводят водой до 25 мл. К пробе добавляют 100 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину рН в интервале 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре раствором HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции (табл. 5).

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта,
никеля и кадмия в природных и промышленных сточных водах

Для определения общих концентраций Co(II), Ni(II), Cd(II) 250 мл воды помещают в коническую колбу, добавляют 1 мл концентрированного раствора HNO_3 и кипятят анализируемую пробу в течение 10 мин. В случае анализа сточных вод после охлаждения пробу дополнительно фильтруют от механических примесей (если в этом есть необходимость). Для маскирования избытка ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} добавляют 0,05 г дигидрофосфата натрия; избытка Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} – 5 мл 0,1%-ного раствора фторида натрия. К пробе добавляют 400 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфо кислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину pH в интервале 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре раствором HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции с пламенной атомизацией (табл.5).

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта,
никеля и кадмия в волосах

Отбирают 30-50 проб по 0,3-0,5 г неокрашенных человеческих волос с затылочной части головы, близко к корням. Волосы промывают эфиром 4-5 часов, трижды меняя эфир, затем высушивают до постоянной массы при температуре 60-70°C и измельчают. Навески волос в высушенном состоянии (по 0,2 г) объединяют в общую пробу и тщательно перемешивают. Из общей пробы навеску 0,3-0,5 г помещают в фарфоровую чашку, куда добавляют 5 мл HNO_3 (конц.), и оставляют на 10-12 часов. После этого смесь нагревают на песчаной бане ($t=100^\circ\text{C}$) около 3 часов до получения влажных солей. Затем в анализируемую пробу добавляют 2,5 мл 60%-ного раствора H_2O_2 , 1 мл 58%-ного раствора HClO_4 и разлагают 20 мин. при температуре 150°C, затем упаривают практически досуха. Остаток растворяют в воде, доводя объем до 10 мл. Для маскирова-

ния избытка Al^{3+} , Cr^{3+} добавляют 0,25 мл 0,1%-ного раствора NaF, Fe^{3+} – 0,5 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты, Cu^{2+} – 0,5 мл 0,1%-ного раствора тиомочевины. К пробе добавляют 50 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфо кислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину рН 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре раствором HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции с пламенной атомизацией (табл.5).

Для построения градуировочных графиков аликвоты стандартных растворов элементов пропускали через весь ход анализа, включая сорбцию на ПХС. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено» с применением стандартных растворов и использованием всех вышеописанных процедур, а также сравнением с результатами АА-определения с электротермической атомизацией (ЭТААС) без предварительного концентрирования элементов [263, 264].

5.4. Апробация новых методик определения кобальта (II), никеля(II) и кадмия(II) в воде, крови и волосах

Разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия была использована при анализе как абиотических (воды), так и биологических объектов (волосы и кровь).

Нами были исследованы питьевая вода Центрального округа г. Курска и природные воды реки Сейм на участках выше и ниже по течению г. Курска. Отбор проб проводился в мае 2001 г. Результаты анализа приведены в табл. 43.

Отмечено превышения уровня ПДК по никелю для питьевой воды. В остальных образцах содержания всех исследуемых металлов ниже уровней ПДК.

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) в питьевых, природных и сточных водах с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфоуксусной кислоты

(V = 250 мл; n = 10; P = 0,95)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
Питьевая вода Центрального округа г. Курска			
кобальт	0	24,7±0,8	0,04
	12,0	36,1±0,5	0,02
	25,0	49,8±0,5	0,01
никель	0	111,8±1,1	0,01
	50,0	161,9±1,1	0,01
кадмий	0	2,8±0,1	0,05
	1,5	4,3±0,1	0,04
	3,0	5,8±0,1	0,03
р. Сейм, по течению выше г. Курска (пос. Лебяжье)			
кобальт	0	19,6±0,3	0,02
	10,0	29,6±0,3	0,01
	20,0	39,6±0,2	0,01
никель	0	11,3±0,2	0,03
	5,0	16,3±0,2	0,02
	10,0	21,3±0,2	0,01
кадмий	0	3,8±0,1	0,04
	2,0	5,7±0,2	0,04
	4,0	7,7±0,2	0,03
р. Сейм, по течению ниже г. Курска (пос. Анахино)			
кобальт	0	35,8±0,5	0,02
	17,0	52,6±0,5	0,01
	35,0	70,6±0,4	0,01
никель	0	20,4±0,2	0,02
	10,0	30,4±0,2	0,01
	20,0	40,3±0,2	0,01
кадмий	0	7,6±0,2	0,03
	4,0	11,6±0,1	0,02
	8,0	15,6±0,1	0,01

Результаты исследования биологических объектов приведены в табл. 44, 45.

Таблица 44

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) в волосах с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота ($m = 0,5$ г; $n = 10$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Введено, мкг/г	Найдено, мкг/г	S_r
Волосы взрослых людей, не имеющих профессиональных вредностей и проживающих в районах с минимальным уровнем загрязненности атмосферного воздуха			
кобальт	0	0,12±0,01	0,09
	0,06	0,19±0,01	0,05
	0,13	0,25±0,01	0,05
никель	0	1,15±0,03	0,03
	0,60	1,75±0,02	0,02
	1,20	2,25±0,02	0,01
кадмий	0	0,58±0,01	0,02
	0,30	0,88±0,01	0,02
	0,50	1,08±0,01	0,01
Волосы детей, проживающих в районах с минимальным уровнем загрязненности атмосферного воздуха			
кобальт	0	0,008±0,001	0,1
	0,005	0,014±0,001	0,1
	0,010	0,018±0,001	0,1
никель	0	0,86±0,02	0,03
	0,40	1,25±0,01	0,02
	0,80	1,66±0,02	0,02
кадмий	0	0,19±0,01	0,08
	0,10	0,29±0,01	0,04
	0,20	0,39±0,01	0,04
Волосы рабочих-маляров со стажем работы 10-15 лет			
кобальт	0	2,61±0,03	0,02
	1,30	3,92±0,02	0,01
	2,60	5,21±0,02	0,01
никель	0	2,92±0,02	0,01
	1,50	4,42±0,02	0,01
	3,00	5,93±0,02	0,01
кадмий	0	7,24±0,03	0,01
	3,60	10,92±0,04	0,01
	7,20	14,45±0,04	0,04

Сорбционно-атомно-абсорбционное определение кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) в крови с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота (V = 1мл; n = 5; P = 0,95)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S _r
Образец 1			
кобальт	0	18,4±1,4	0,06
	10,0	28,0±2,0	0,06
	20,0	38,2±2,4	0,05
никель	0	27,4±1,9	0,06
	15,0	42,8±2,4	0,04
	30,0	57,6±2,9	0,04
кадмий	0	1,24±0,14	0,09
	0,60	1,88±0,16	0,07
	1,20	2,32±0,28	0,10
Образец 2			
кобальт	0	16,4±1,4	0,07
	10,0	26,1±1,9	0,06
	20,0	36,6±2,4	0,05
никель	0	29,4±1,8	0,05
	15,0	44,8±2,3	0,04
	30,0	59,6±2,8	0,04
кадмий	0	1,53±0,15	0,07
	0,70	2,29±0,15	0,06
	1,50	3,00±0,23	0,06

Анализ результатов исследования волос показал, что содержание в них Co(II), Ni(II) и Cd(II) у рабочих-маляров повышено по сравнению с контрольной группой.

В табл. 46 представлено сравнение литературных данных и результатов исследования содержания Co(II), Ni(II) и Cd(II) в цельной крови.

Таблица 46

Содержание кобальта, никеля и кадмия в цельной крови человека

Элемент	Найдено в результате эксперимента, мкг/мл	Литературные данные, мкг/мл
кобальт	$(1,64 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	$8,30 \cdot 10^{-2}$ [262]
	$(1,84 \pm 0,14) \cdot 10^{-2}$	0,007- $1,7 \cdot 10^{-2}$ [259]
кадмий	$(1,53 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$ [262]
	$(1,24 \pm 0,14) \cdot 10^{-3}$	$1-2 \cdot 10^{-3}$ [266, 267]
никель	$(2,74 \pm 0,19) \cdot 10^{-2}$	$2,32 \cdot 10^{-2}$ [262]
	$(2,94 \pm 0,18) \cdot 10^{-2}$	$1,80 \cdot 10^{-2}$ [259]

Правильность определения Co(II), Ni(II) и Cd(II) с предварительным концентрированием на сорбенте полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота проверяли методом «введено-найдено»; относительное стандартное отклонение составило $S_r = 0,01-0,1$ для содержаний кобальта 0,008-5,21 мкг/г; никеля 0,86-5,93 мкг/г, кадмия 0,19-14,45 мкг/г в волосах; $S_r = 0,01-0,05$ для содержаний кобальта 19-71 мкг/л; никеля 11-162 мкг/л, кадмия 2,8-15,6 мкг/л в воде и $S_r = 0,04-0,1$ для содержаний кобальта 16-38 мкг/л; никеля 27-60 мкг/л, кадмия 1,2-3,0 мкг/л в крови.

Сравнение при помощи критерия F-распределения дисперсий результатов анализа проб, полученных двумя методами, свидетельствует об одинаковой воспроизводимости ЭТААС и сорбционно-ААС-метода с пламенной атомизацией (табл.47-49). Применение t-распределения для сравнения двух средних доказывает принадлежность обеих выборок одной генеральной совокупности (расхождение между средними незначимо, ($t_{\text{эксп}} < t_{\text{табл}}$)), поэтому результаты ЭТААС и сорбционно-ААС-определений элементов можно рассматривать как результаты одной выборки.

Таблица 47

Сравнение результатов непламенного и пламенного АА-определения кобальта, никеля и кадмия в пробах воды после концентрирования на сорбенте полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота
($n_1 = 10; n_2 = 10; F_{\text{табл}} = 3,2 (p=0,95) t_{\text{табл}} = 2,88 (p=0,99)$)

Элемент	ААС с пламенной атомизацией*		ААС с электротермической атомизацией**		$F_{\text{эксп}}$	$t_{\text{эксп}}$
	Найдено, мкг/г	S_r	Найдено, мкг/г	S_r		
Co	24,7±0,8	0,04	24,8±0,6	0,03	2,0	0,78
	19,6±0,3	0,02	19,5±0,2	0,01	1,5	0,44
	35,8±0,5	0,02	35,6±0,3	0,01	2,3	0,86
Ni	111,8±1,1	0,01	111,7±0,8	0,01	1,9	0,87
	11,3±0,2	0,03	11,3±0,1	0,01	3,0	0,93
	20,4±0,2	0,02	20,3±0,2	0,01	1,0	0,90
Cd	2,8±0,1	0,05	2,80±0,1	0,04	2,2	0,53
	3,8±0,1	0,04	3,8±0,1	0,02	3,0	0,91
	7,6±0,2	0,03	7,6±0,1	0,02	2,1	0,59

* - после предварительного концентрирования

** - прямое определение

Сравнение результатов непламенного и пламенного АА-определения кобальта, никеля и кадмия в пробах волос после концентрирования на сорбенте

полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфоукислота

($n_1 = 10$; $n_2 = 10$; $F_{\text{табл}} = 3,2$ ($p=0,95$) $t_{\text{табл}} = 2,88$ ($p=0,99$))

Элемент	ААС с пламенной атомизацией*		ААС с электротермической атомизацией**		$F_{\text{эсп}}$	$t_{\text{эсп}}$
	Найдено, мкг/г	S_r	Найдено, мкг/г	S_r		
Co	0,12±0,01	0,09	0,12±0,01	0,09	2,9	0,43
	0,008±0,001	0,1	0,008±0,001	0,1	1,9	0,51
	2,61±0,03	0,02	2,60±0,02	0,01	1,3	0,86
Ni	1,15±0,03	0,03	1,14±0,03	0,03	1,1	0,54
	0,86±0,02	0,03	0,86±0,01	0,03	1,1	0,59
	2,92±0,02	0,01	2,92±0,01	0,01	3,0	0,66
Cd	0,58±0,01	0,02	0,57±0,01	0,01	2,9	0,85
	0,19±0,01	0,08	0,19±0,01	0,09	1,1	0,76
	7,24±0,03	0,01	7,24±0,02	0,01	1,1	0,58

* - после предварительного концентрирования

** - прямое определение

Таблица 49

Сравнение результатов непламенного и пламенного АА-определения кобальта, никеля и кадмия в пробах крови после концентрирования на сорбенте

полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфоукислота

($n_1 = 5$; $n_2 = 5$; $F_{\text{табл}} = 6,4$ ($p=0,95$) $t_{\text{табл}} = 3,36$ ($p=0,99$))

Элемент	ААС с пламенной атомизацией*		ААС с электротермической атомизацией**		$F_{\text{эсп}}$	$t_{\text{эсп}}$
	Найдено, мкг/л	S_r	Найдено, мкг/л	S_r		
Co	18,4±1,4	0,06	18,2±1,0	0,05	1,9	0,07
	16,4±1,4	0,07	15,8±1,0	0,05	1,9	0,37
Ni	27,4±1,9	0,06	27,5±0,8	0,02	5,1	0,79
	29,4±1,8	0,05	29,4±1,1	0,03	2,9	1,00
Cd	1,24±0,14	0,09	1,16±0,07	0,05	4,3	0,29
	1,53±0,15	0,07	1,51±0,08	0,05	2,6	0,59

* - после предварительного концентрирования

** - прямое определение

Таким образом, разработаны новые комплексные методики определения кобальта, никеля и кадмия в объектах окружающей среды, сочетающие предварительное концентрирование на ПХС с конечным атомно-абсорбционным определением.

Разработанные методики апробированы при определении Co(II) , Ni(II) и Cd(II) в абиотических и биологических объектах окружающей среды.

Новые методики предварительного концентрирования с АА-определением проверены на реальных объектах методом «введено-найдено» и позволяют определять микроколичества изучаемых элементов в воде, крови и волосах на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ %, обеспечивая правильные результаты. Методики достаточно просты в выполнении, характеризуются воспроизводимостью, сравнимой с воспроизводимостью метода ААС с электротермической атомизацией ($S_r = 0,01-0,1$).

Выводы

1. Обобщены литературные сведения по применению ионообменников и хелатообразующих сорбентов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола для концентрирования кобальта, никеля и кадмия при анализе объектов окружающей среды. Показаны преимущества использования хелатообразующих сорбентов, содержащих привитые комплексообразующие группы (ФАГ). Обоснована необходимость поиска новых ПХС для концентрирования и выделения Co, Ni и Cd при анализе объектов окружающей среды со сложным химическим составом.
2. Систематически изучены физико-химические и аналитические свойства новой группы сорбентов, производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксиазобензола. Определены оптимальные условия сорбции Co(II), Ni(II), Cd(II) на девяти полимерных хелатообразующих сорбентах. Кобальт(II) количественно извлекается этими сорбентами за 5-45 мин при pH 6,4-9,3; $CEC_{Co^{2+}} = 9-18$ мг/г. Количественная сорбция никеля достигается при pH 3,8-9,2 в течение 15-60 мин, $CEC_{Ni^{2+}} = 7-18$ мг/г; кадмия - при pH 6,6-11,7 в течение 15-90 мин, $CEC_{Cd^{2+}} = 7-19$ мг/г. Коэффициенты распределения в оптимальных условиях сорбции достигают значений $n 10^3$ - $n 10^6$. Изучена избирательность действия сорбентов по отношению к Co (II), Ni (II) и Cd(II) с последующим атомно-абсорбционным определением на фоне значительных количеств сопутствующих ионов или (и) маскирующих веществ. Построены изотермы сорбции.
3. Графически и расчетным способом определены константы ионизации кислотно-основных групп сорбентов. Интерпретация результатов потенциометрического титрования проведена по аналогии с соответствующими мономерными реагентами и ПХС, содержащими 2-амино-азо-2'-окси- и 2-окси, 3-карбоксо-ФАГ. Значения $pK_{ион}$ сорбентов в интервале 7,36 – 8,29 соответствуют диссоциации 2'-гидроксогруппы. Впервые определены формы существования изученных сорбентов, а также распределение их мольных долей в растворе при заданном pH .

4. Определено число ионов водорода, вытесненных из ФАГ сорбентов при хелатообразовании. Обосновано предположение о вероятной схеме комплексообразования при хемосорбции в изученных системах «элемент-сорбент».
6. Впервые получены данные ИК-спектроскопии и для исследуемой группы сорбентов и их комплексов с исследуемыми элементами. Подтверждено участие 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ в комплексообразовании.
7. Теоретически рассчитаны значения pH_{\max} образования хелатных комплексов ПХС с исследуемыми элементами и проведено их сопоставление с экспериментально найденными величинами $pH_{\text{отт}}$. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность прогнозирования значения pH_{\max} хелатообразования, исходя из величин ступенчатых констант гидролиза и констант диссоциации ФАГ сорбентов на основе сведений о схеме комплексообразования.
8. Впервые для изученных систем установлены и описаны следующие корреляции ($|r|=0,99-1,00$):

1) между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH}) и константами Гаммета ():

$$pK'_{OH} = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma_o \text{ (для монозамещенных сорбентов);}$$

$$pK'_{OH} = 8,11 - 0,38 \cdot \sigma_{o+n} \text{ (для дизамещенных сорбентов).}$$

2) между кислотно-основными свойствами ФАГ (pK'_{OH}) сорбентов (соответственно моно- и дизамещенных) и pH_{50} сорбции:

$$\text{кобальта } \Delta pK'_{OH} = 2,20 \cdot \Delta pH_{50} + 0,026; \Delta pK'_{OH} = 1,39 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0014;$$

$$\text{никеля } \Delta pK'_{OH} = 1,22 \cdot \Delta pH_{50} - 0,090; \Delta pK'_{OH} = 1,75 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0060;$$

$$\text{кадмия } \Delta pK'_{OH} = 0,425 \cdot \Delta pH_{50} - 0,043; \Delta pK'_{OH} = 0,275 \cdot \Delta pH_{50} + 0,021.$$

3) между константами Гаммета и pH_{50} сорбции (для моно- и дизамещенные ПХС соответственно):

$$\text{кобальта } pH_{50} = 5,67 - 0,39 \cdot \sigma_n; pH_{50} = 5,63 - 0,27 \cdot \Sigma \sigma_{o+n};$$

$$\text{никеля } pH_{50} = 3,44 - 0,86 \cdot \sigma_n; pH_{50} = 2,94 - 0,21 \cdot \Sigma \sigma_{o+n};$$

$$\text{кадмия } pH_{50} = 7,88 - 2,32 \cdot \sigma_n; pH_{50} = 8,27 - 1,37 \cdot \Sigma \sigma_{o+n}.$$

4) между pK'_{OH} ФАГ (моно- и дизамещенных ПХС соответственно) и константами образования комплексов β :

$$\text{кобальта } \lg \beta = 0,49 \cdot pK'_{OH} + 2,16; \lg \beta = 1,41 \cdot pK'_{OH} - 5,22;$$

$$\text{никеля } \lg \beta = 1,22 \cdot pK'_{OH} - 3,02; \lg \beta = 0,71 \cdot pK'_{OH} + 0,99;$$

$$\text{кадмия } \lg \beta = 0,82 \cdot pK'_{OH} - 1,54; \lg \beta = 0,35 \cdot pK'_{OH} - 2,12.$$

Корреляции позволяют проводить количественный прогноз физико-химических и аналитических характеристик сорбентов (pK'_{OH} , pH_{50} , $\lg \beta$). На их основе можно осуществлять направленный выбор наиболее перспектив-

ных ПХС и синтез сорбентов с заранее заданными свойствами для использования в аналитической практике.

9. На основании сопоставления оптимальных условий сорбции, степени извлечения элементов, коэффициентов распределения, сорбционной емкости сорбентов, данных по избирательности аналитического действия по отношению к Co(II) , Ni(II) и Cd(II) в присутствии сопутствующих элементов, возможности количественной десорбции малыми объемами минеральных кислот и доступности исходных продуктов синтеза показана перспективность практического применения сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота. Все три элемента данный сорбент извлекает за 30 мин. при температуре 20°C в диапазоне pH 6,8-7,8 ($R=95-99\%$).
10. Разработан новый эффективный комплексный сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения микроколичеств кобальта, никеля и кадмия в питьевой и природных водах, образцов крови, волос людей с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфо-кислота. Новый метод позволяет определять указанные элементы в питьевой и природной воде, крови и волосах человека на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ %, снижая предел обнаружения элементов и устраняя влияние сопутствующих макрокомпонентов. Метод прост в выполнении, характеризуется хорошей воспроизводимостью ($S_r = 0,02-0,1$), обеспечивает правильные результаты, что подтверждено методом «введено-найдено» при анализе реальных объектов и сравнением с данными, полученными методом ЭТААС. Новые методики анализа вод, крови волос апробированы на реальных объектах и внедрены (акты внедрения) в лаборатории отдела специальных экспертиз и исследований экспертно-криминалистического управления УВД Курской области и лаборатории хозяйственных и питьевых вод Муниципального унитарного предприятия «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» г. Курска.

Список литературы

1. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. – М.: Химия, 1980. – 335 с.
2. Эмсли Дж. Элементы. – М.: Мир, 1993. – 256 с.
3. Практикум по неорганической химии /Под ред. В.П. Зломанова. – М: Изд-во МГУ, 1994. – 320 с.
4. Крестов Г.А., Березин Б.Д. Основные понятия современной химии. – Л.: Химия, 1982. – 102 с.
5. Спицын В.И., Мартыненко Л.И. Неорганическая химия.- Ч.2. – М.: изд-во МГУ, 1994. – 624с.
6. Лидин Р.А. Справочник по неорганической химии. Константы неорганических веществ. – М.: Химия, 1987. – 318 с.
7. Назаренко В. А., Антонович В. П., Невская Е. М. Гидролиз ионов металлов в разбавленных растворах. - М.: Атомиздат, 1979. - 192 с.
8. Bolzan J.A., Arvia A.J // *Electrochim. acta.* - 1962. – V.7. – P.589
9. Bolzan J.A., Podesta J.J., Arvia A.J. // *Analyt. Asoc. Quim. Argentina.* - 1963. – V. 51. – P.43.
10. Shankar J. // *Austral J. Chem.* - 1963. – V. 16. – P.1119.
11. Collados M.P., Brito F. // *An. Real. soc. esp.* - 1963. – V. 63B. – P. 843.
12. Аникеев Н.Н., Епифанова С.С. Исследования в учебном практикуме по химии. – М.: Ин-фолио, 2000. – 58 с.
13. Брукс Р.Р. Загрязнение микроэлементами. - В кн.: Химия окружающей среды. / Под ред. Дж. О. М. Бокриса. – М.: Химия, 1982. - 672 с.
14. Davis I.T. The clinical signification of the essential biological metals. – N.-Y.: Springfield, 1972. – P.140.
15. ГОСТ 17.4.1.02-83
16. Ноздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. – М.: Наука, 1977. – 183 с.
17. Clyn N., Lins L.E., Pehrsson S.K. // *Trace Elem. Med.*- 1990. - № 7. – P. 173
18. Юдина Т.В. и др. // *Гигиена и санитария.* - 1973. - №7. – С. 84-85.

- 19.Ревич Б.А. // Гигиена и санитария. - 1990. - №3. – С. 55-59.
- 20.Мусабаев И.К. Микроэлементы в медицине. – Ташкент, 1977. – С. 37.
- 21.Авцын М.К. Микроэлементозы человека.- М.: Медицина, 1984. – С. 264-265.
- 22.Кулматов Р.А. // ДАН СССР. - 1983. - Т. 269. - №1. - С. 208.
- 23.Мур Дж. В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. - М.: Мир, 1987. - С. 91
- 24.Волков И.И. Проблемы литологии и геохимии осадочных пород и руд.- М.: Наука, 1975. - С. 85 .
- 25.Гаранжа А.П., Коновалов Г.С.// Геохим. материалы. - 1979. - Т. 75. - С.22 .
- 26.Snodgrass W.J.// Nickel in the enviroment.- New York: Wiley, 1980. – P. 203.
- 27.Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши. / Под ред. А.Д. Семенова. – Л.: Гидрометиздат, 1977. – 541 с.
- 28.Фохт Х. // Комплексный глобальный мониторинг Мирового океана. Т.1. – Л.: Гидрометиздат,1985. - С.113-132.
- 29.Петрухин В.А., Бурцева Л.В., Лапенко Л.А. и др. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Т.5 - Л.: Гидрометеиздат, 1989. - С.4.
- 30.Hutchinson T.C., Fedorenko A., Fichko J.// Trace substance in environmental health. IX A symposium. - Columbia: University of Missouri Press, 1975. - P. 89.
- 31.Грушко Я. М. Вредные неорганические соединения в промышленных сточных водах. - Л.: Химия, 1979. - 161 с.
- 32.Юшкан Е.И., Чичева Т.Б., Лаврентьева Е.В.// Мониторинг фонового загрязнения природных сред. - Л.: Гидрометеиздат, 1984. - Вып.2. - С. 17.
- 33.Протасов Н.А., Щербаков А.П., Копаева М.Т. Редкие и рассеянные элементы в почвах Центрального Черноземья. - Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. – 168 с.
- 34.Gayer K.H., Wootner L. // Idib. - 1952. – V. 74. – P.1346.
- 35.Chaberek S., Country R.S., Martell A.C. // Idib. - 1970. – V. 92. - P. 5057.

36. Achenza F. // *Ann. Chim.* - 1959. - V. 49. - P. 624.
37. Achenza F. // *Idib.* - 1960. - V. 75. - P. 848.
38. Streat M., Sweetland L.A. // *Reactive&Functional Polymers.* - 1997. - V.35. - P.99-100.
39. Дмитриев М.Т., Казнина Н.И., Пинигина И.А. Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде. Справ. изд.- М.: Химия, 1989. - С.19.
40. ГКСОС 135. Кадмий: экологические аспекты. - М.: Медицина, 1994. - С.16.
41. Протасова Н.А. // *Соровский образовательный журнал.* - 1998. - №12. - С. 32-36.
42. Щербова Д.П., Матвеец М.А. Аналитическая химия кадмия. - М.: Наука, 1973. - 253 с.
43. Jones J.R. // *Trans. Faraday Soc.* - 1968. - V.4. - P.856.
44. McGee K.A., Hostetler P.B. // *Amer. J. Sci.* - 1975. - V.275. - №3. - P.304.
45. Kilde G. // *Z. anorgan. und allgem. Chem.* - 1934. - B. 218. - S. 118.
46. Nietanen S., Sillen L.G. // *Acta chem. scand.* - 1964. - V. 18. - P. 1015.
47. Спиваковский В.Б., Мойса Л.П. // *Журн. неорг. химии.* - 1964. - Т.9. - С. 2287.
48. Katz S.A., Katz R.B. // *J. Appl. Toxicol.* - 1992. - V.12. - P.79.
49. Луковенко В.Л., Подрушняк А.Е. // *Гигиена и санитария.* - 1991. - №11. - С. 56-58.
50. Карплюк И.А. // *Вопросы питания.* - 1987. - №4. - С. 70-73.
51. Ровинский Ф.Я., Петрухин В.А., Бурцева Л.В. и др. // *Проблемы фонового мониторинга состояния природной среды.* - Л.: Гидрометеоздат, 1987. - Вып.4. - С.30.
52. Линник П.Н., Набиванец Б.И. *Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах.* - Л.: Гидрометеоздат, 1986. - 270 с.
53. Florence T.M., Batley G.E. // *CRC Critical Rev. Anal. Chem.* - 1980. - V.9. - №3. - P.219.

54. Conway H.L. // J. Fish Res. Board. Can. – 1978. – V. 35. - P.286-294.
55. Hutton M. Cadmium in the European Community: a prospective assessment of sources, human exposure and environmental impact. – London: University of London, 1982. - 99p.
56. Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. - Л.: Гидрометеиздат, 1980. – 252 с.
57. Басаргин Н.Н. Корреляции и прогнозирование аналитических свойств органических реагентов и хелатных сорбентов. - М.: Наука, 1986. - 200с.
58. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Жарова В.М. и др. Органические хелатные сорбенты в неорганическом анализе. - В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. - М.: Наука, 1980.- С.82-116.
59. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Стругач И. Б. //Журнал ВХО им. Д.И. Менделеева. - 1986. - №1. - С. 104-105.
60. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Чернова Н.В. // Журн. аналит. химии. - 1992. - Т. 47. - №5. - С.787-793.
61. Басаргин Н.Н., Чернова Н.В., Розовский Ю.Г. и др. // Заводская лаборатория. -1991. - Т. 57. - №12. - С.19-20.
62. Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г., Чернова Н.В. и др. // Заводская лаборатория. -1992. – Т.58. - №3. - С.8-9.
63. Басаргин Н.Н., Сванидзе З.С., Розовский Ю.Г. // Заводская лаборатория. - 1993. – Т. 59. - №2. - С.8-9.
64. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. - М.: Химия, 1986. -152 с.
65. Мясоедова Г. В. // Журн. аналит. химии. - 1990. – Т.45. - №10. - С. 1878-1887.
66. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. - 1982. – Т.37. - №3. - С.499-519.
67. Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. - М.: Наука, 1984. - 173с.

68. Мясоедова Г. В., Щербинина Н.И., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. - 1983. - Т.38. - №8. - С.1503-1514.
69. Мясоедова Г.В., Елисеева О.П., Саввин С.Б. // Журн. аналит. химии. - 1971. - Т.26. - №11. - С. 2172-2185.
70. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. - М.: Наука, 1988. -268с.
71. Фадеева В.И., Иванов В.М. Методы маскирования, разделения и концентрирования в аналитической химии. - М.: Изд-во МГУ, 1992. - 74с.
72. Мархол М. Ионнообменники в аналитической химии. - Ч.2. - М.: Мир, 1985. - С.347-348.
73. Marhol M. // Energy Review. - 1966. - №4. - P.63.
74. Чупахин М.С., Разяпов А.З., Макарова С.Б. и др. // Журн. аналит. химии. - 1975. - Т. 30. - № 12. - С.2427-2429.
75. Аширов А. Ионнообменная очистка сточных вод, растворов и газов. - Л.: Химия, 1983. - 295 с.
76. Никитина Н. Г., Галкина Н. К., Сенявин М. М. // Журн. аналит. химии. - 1966. - Т. 21. - № 10. - С. 1165.
77. Гурьев И.А., Кулешова Н.В. // Журн. аналит. химии. - 1998. - Т. 53. - №9. - С. 909-913.
78. Tai M.H., Saha B., Streat M. // Reactive & Functional Polymers. - 1999. - V. 41. - P.149-161.
79. Лурье А.А. Хроматографические материалы. - М.: Химия, 1978. - 439 с.
80. Морозов А. А. Хроматография в неорганическом анализе. - М.: Высшая школа, 1972. - 240 с.
81. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Макроциклические соединения в аналитической химии. - М.: Наука, 1993. - 320с.
82. Burda P. Analytical preconcentration of trace elements by mean of anion exchangers functionalized with metal reagentsu // ICP Inf. Newslett. -1991. - №12. - P. 746.

83. Chikuma M., Aoki N., Tanaka N. // *Analytical Science*. - 1991. - V.7. - P.1131-1134.
84. Dominguez P.M.D., Escribano S.M.T., Macias P.J.M. // *An. quim.* - 1993. - №5. - P.95-99.
85. Guiping C., Luwei Li., Zhaohan X. et ai. // *Huaxue Shiji = Chemical Reagents*. - 1993. - №6. - P. 371-373. - Цит. по РЖХим. - 1992. - 15Г 283.
86. Пилипенко А. Т., Сафронова В. Г., Закревская Л. В. // *Журн. аналит. химии*. - 1989. - № 9. - С. 1594-1598.
87. Singh Ajij K., Rita P. // *Microchem. J.* - 1991. - № 2. - С. 112-115. - Цит. по РЖХим. - 1992. - 15Г 175.
88. Petit Dominguez M. D., Sevilla Escribano M. T., Pinilla Macias J. M. // *An. quim.* - 1991. - № 1. - С. 95 - 99. - Цит. по РЖХим. - 1992. - 2Г 138.
89. Iambor I., Iovarek T. // *Collect. Chem. Commun.* - 1993. - №8. - P.1821-1831.
90. Porto V., Sarzanini C., Mentasti E. // *Analit. Chim. Acta.* - 1992. - № 2. - P. 237-244.
91. Cheng K.L., Gun H.Y. // *Microchim. Acta.* - 1978. - №1. - P. 1-2.
92. Sakai Yukio. // *Talanta.* - 1980. - №12. - P.1073-1076.
93. Ferreira S.L., Santelli R.E. // *Microchem. J.* - 2000. - V.65. - P.59-66.
94. Yang X.G., Jackwerth E. // *Fresenius J. Anal. Chem.* - 1987. - V. 327. - № 2. - P. 179-185.
95. King J.N., Fritz J.S. // *Anal. Chem.* - 1985. - V.57. - №6. - P.1016-1020.
96. Chwastowska J., Mozer E. // *Talanta.* - 1985. - V.32. - №7. - P.574-576.
97. Issiki K., Tsuji E., Kuwamoto T. // *Anal. Chem.* - 1985. - V.59. - №10. - P.2491-2495.
98. Elci L., Soylak M., Dogan M. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1992. - V. 342. - № 1-2. - P.175-178.
99. Arik N., Turker H. // *Fresenius' J. Anal. Chem.* - 1991. - V.339. - №12. - P.874-876.

100. Мясоедова Г.В., Швоева О.П., Антокольская И.И. и др. Хелатообразующие сорбенты для концентрирования микроэлементов. – М.: Химия, 1984. – С. 79.
101. Burda P., Lieser K. // Z. anal. Chem. - 1979. – В.298. – S. 373.
102. Yamagani E., Tateishi S., Hashimoto A. // Analyst. - 1980. – V.105. – P.1479.
103. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. - М.: Мир, 1971. – 206 с.
104. Саввин С.Б., Кузин Э.Л. Электронные спектры и структура органических реагентов. - М.: Наука, 1974. - С. 68.
105. Vernon F.// Acta Polym. - 1979. – V.30. – P.740.
106. Vernon F.// Acta Polym. - 1980. – V.31. – P.896.
107. Дорохова Е.М., Швоева О.П., Черевко А.С. и др. //Журн. аналит. химии. - 1979. – Т.34. - №6. – С.1140 .
108. Porto V., Sazzanini G., Abolino O. et ai. // J. Anal. Atom. Spec. -1992. –V. 7. - №1. - P. 19-22.
109. Hirsch R.F., Gancher E., Russo F.R. // Talanta. - 1970. – V.17. – P.483.
110. Lieser K.H. // Pure Appl. Chem. - 1979. – V.51. – P.1503.
111. Hering R. // Chem. Listy. - 1979. - V. 73. – P.710.
112. Tremillon B.// Z. anal. Chem. - 1968. – В. 259. – S. 472.
113. Yuh-Chang Sun, Yu-Lin Tu, Jerzy Mierzwa // Fresenius J. Anal. Chem. - 1998. - V. 360. - № 5. - P. 550-555.
114. Кузьмин Н.М., Красильщик В.З. // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т.43. - №. 8. - С.1349-1369.
115. Chu J. C., Akagi T., Haraguchi // Bull. Chem. Soc. Jap. - V. 58. - №11. - P. 3229.
116. Pai S.-C., Chen T.-C., Wong G. t.f., Hung C.-C.// Anal. Chem. -1990.- V. 62. - № 7.- P.774.- 777. - Цитировано по РЖХим. – 1990. - 21Г 231.
117. Lee C., Kim N.B., Lee I.C., Chung K.S. // Talanta. – 1977. – V.24. – P. 241.
118. Riley J.P., Taylor D. // Deep Sea Res. – 1972. – V. 19. – P.307.
119. Windom H.L., Smith R.G. // Deep Sea Res. – 1972. – V. 19. – P.727.

120. Vermeiren K., Vandecasteele C., Dams R. // *Analyst.* -1990. –V.115. - №1. - P.17-22.
121. Strachan D.M., Tymochowicz S., Schubert P.// *Anal. chim. acta.*- 1989. - V. 222. - №1.- P.243-249.
122. Van Grieken K.E., Bresserhers C.W., Vanderborght B.M. // *Anal. Chem.* - 1977. – V.49. –P.1326-1331.
123. Blount C.W., Leyden D.E., Thomas T.L. // *Anal. Chem.* - 1973. – V45. – P.1045.
124. Menke H. // *Z. anal.Chem.* - 1977. – B. 286. – S.31.
125. Hashemi P., Olin A. // *Talanta.* - 1997. – V.44. – P.1037-1053.
126. Slavek J., Waller P., Pickering W. F. // *Talanta.* - 1990. – V. 37. - №4. - P. 397 - 406.
127. Zawadska N.I., Barabkieicz D., Elbanowska H. // *Chem. Anal.* - 1977. – V.22. - №8. – P.590-593.
128. Takata Y., Muto G.// *Anal. Chem.* - 1973. – V. 45. – P.1864.
129. Biesuz R., Pesavento M., Gonzalo A. // *Talanta.* - 1998. – V.47. – P.127-136.
130. Wetzel Hieke, Patz Reinhard, Robert Rolf // *Chem. Techn. (DDR).* - 1991.- V. 43. - №9. - P. 347-350. - Цитировано по РЖХим. – 1992. - 6Г 280.
131. Iwao I., Yoshikawa H., Ishibashi Y., Gunji N. // *ICP Inf. Newslett.* – 1990. – V.16. - №7. – P.388.
132. Пантелеев Г.П., Цизин Г.И., Формановский А.А. и др. // *Журн. аналит. химии.* - 1991. – Т.46. - №2. – С.355.
133. Цизин Г.И., Серегина И.Ф., Сорокина Н.М. и др. // *Заводская лаборатория.* - 1993. – Т. 59. - №10. – С.1.
134. Орешкин В.Н, Цизин Г.И., Внуковская Г.Л. // *Журн. аналит. химии.* – 1994. - Т.49. - №7. - С. 755-759.
135. Орешкин В.Н., Гизин Г.И., Внуковская Г.Л. // *Журн. аналит. химии.* - 1999. – Т.54. - №11. – С.1163-1166.
136. Varshal G., Yelyukhanova T., Pavlotskaya V. // *Int. J. Environ. Anal Chem.* - 1994.- V. 57. - №2. – P. 107-124.

137. Серегина И.Ф., Цизин Г. И., Шильников А. М. и др. // Журн. аналит. химии. - 1993. - Т. 48. - №1. - С. 166-174.
138. Саввин С.Б., Елисеева О.П., Розовский Ю.Г. // Докл. АН СССР. - 1968. - Т.180. - С.374.
139. Елисеева О.П., Саввин С.Б., Грачева Р.Ф. // Журн. аналит. химии. - 1970. - Т.25. - №1. - С.45.
140. Eccles H., Vernon F. // Anal. chim. acta. - 1973. - V.66. - P.231.
141. Akerkar V.G., Karalkar N.B., Sharma R.K. // Talanta. - 1998. - V.46. - P.1461-1467.
142. Saxena R., Singh A.K. // Anal. Chim. Acta. - 1997. - V.340. - P.285-290.
143. Игнатов Д. Е. Групповое концентрирование меди, кобальта и никеля полимерными хелатами сорбентами в анализе природных и промышленных сточных вод: Автореф. ... канд. хим. наук. - М., 1999. - 26 с.
144. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Игнатов Д.Е. // Журн. неорг. химии. - 1998. - Т. 43. - №7. - С.1120-1124.
145. Салихов Д.В, Басаргин Н.Н., Розовский Ю.Г. // Концентрирование и аналитическое определение токсичных элементов в объектах окружающей среды. - Курск: Изд-во КГПУ, 1999.- С.39-47.
146. Дьяченко А. В. Групповое концентрирование элементов токсикантов Zn, Cu, Co, Cd, Ni и Pb полимерными хелатными сорбентами при анализе объектов окружающей среды: Автореф.... канд. хим. наук. - М., 1998. - 22 с.
147. Басаргин Н.Н., Кутырев И.М., Дьяченко А.В. и др. // Заводская лаборатория. -1997. - Т. 63. - №7. - С. 1-3.
148. Спектральный анализ. - Т.2. // Труды Московского коллоквиума по спектральному анализу. - М., 1990. - С.89.
149. Кузнецова И.И., Черевко А.С., Дорохова Е.М. // 2-я Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям: Тез. докл. - Иркутск, 1981. - С.66.
150. Akatsuka H., McLaren L., Lam J., Berman S. // Winter Conf. Plasma Spectrochem. - San Diego, 1992. - P.889-894.

151. Mijangos Anton Federiko, Galarza Ibarrondo Inigo Apezteguia Salvador Pilar, Djaz Fernandez Mario // *Afinidad*. - 1991. - V. 48. - № 434. - С. 227-231. - Цитировано по РЖХим. - 1992. - 10Г 186.
152. Mendez R., Pillai Vadaseril N., Sivansan Kara // *Analist*. - 1994. - №6. - P.1397-1401.
153. Moyers E.M., Fritz J.S. // *S. Anal. Chem.* - 1977. - V.49. - P.418.
154. Inczedy J.J. // *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.* - 1978. - V.15. - P.49.
155. Phillips R.J., Fritz J.S. // *Anal. Chem.* - 1978. - V.50. - P.1504.
156. Кукушкин Ю.Н., Калал Я., Бенеш М.И. и др. // *Изв. ВУЗов. Химия и хим. технология*. - 1977. - Т.20. - №4. - С.513.
157. Sigii A., Ogawa N. // *Talanta*. - 1980. - V.24. - P.1349.
158. Marhol M., Cheng L.L. // *Talanta*. - 1974. - V.21. - P.751.
159. Moyers E.M., Fritz J.S. // *Talanta*. - 1976. - V.23. - P.590.
160. Синявский В.Г., Корниенко Р.А., Дзюбенко А.В. // *Высокомолекулярные соединения*. - 1979. - Т.21. - №3. - С.560.
161. Sykora V., Dubsky F. // *Coll. Chem. Commun.* - 1972. - V.37. - P.33, 1504.
162. Myasoedova G.V., Antokolskaya I.I., Shvoeva O.P. // *Solvent Extraction and Ion Exchange*. - 1988. - V. 6. - № 2. - P. 301.
163. Polkowska-Motrenko H., Zmijewska W., Bartos B., Bilewicz A., Narbutt J. // *J. Radioanal. and Nucl. Chem. Lett.* - 1992. - V.164. - №2. - С. 115-122. - Цитировано по РЖХим. - 1992. - 15Г161.
164. Ревич Б.А. // *Гигиена окружающей среды*. - 1980. - №9. - С. 1-19.
165. Creason J.P., Hinnens T.A. // *Clin. Chem.* - 1975. - V. 21. - P.603-612.
166. Waschinek O., Holer H. // *Atomic Absorpt. Newslett.* - 1979. - V. 18. - №4. - P.97-98.
167. Morris F.N. // *Semin. Perinatol.* - 1979. - V.3. - P.369-379.
168. Rudolf C.J. // *J. Int. Acad. Prev. Med.* - 1977. - V.4. - P.9-31.
169. Наплатарова М., Каратотева Т. // *Дерматол. и венерол.* - 1981. - Т. 20. - №2. - С.99-103.
170. Кольман Я., Рём К.-Г. *Наглядная биохимия*. - М.: Мир, 2000. - 469 с.

171. Основы аналитической токсикологии. – Женева: ВОЗ, 1997. – С.16.
172. Голубенков А.М., Маленченко А.Ф. // Гигиена и санитария. - 1984. - №7. – С. 33-35.
173. Любченко П.Н. и др. // Гигиена труда. - 1986. - №4. – С.33-37.
174. Baldauf K., Wiesener W., Schnire W. // J. radioanalyt. Chem. – 1980. – V. 58. – P.312.
175. Campbell J.L., Faig S., Gibson R.S. // Analyt. Chem. – 1981. – V. 53. – P.1249-1253.
176. Юдина Т.В. и др. // Гигиена и санитария. - 1991. - №7. – С.84-85.
177. Полянский Н. Г., Горбунов Г. В., Полянская Н. Л. Методы исследования ионитов. - М.: Химия, 1976. - 208 с.
178. Arthur I. Vogel. Quantitative Inorganic Analysis Including Elementary Instrumental Analysis. - London: Longman, 1972. - 714 p.
179. Коростелев П.П. Особочистые вещества и реактивы. – М.: Наука, 1980. – С. 85.
180. Коростелев П. П. Реактивы и растворы в металлургическом анализе.- М.: Металлургия, 1977. - 400 с.
181. Иванов В.М. Гетероциклические азотсодержащие азосоединения. – М.: Наука, 1982. – 180 с.
182. Салихов В.Д. // Спектрохимические методы анализа окружающей среды / Тезисы докладов Международной конференции. - Курск: Изд-во КГПУ, 1995. - С. 5-6.
183. Альберт А., Сергент Е. Константы ионизации кислот и оснований. - М.: Химия, 1964. - 180 с.
184. Оскотская Э. Р., Басаргин Н.Н., Игнатов Д. Е., Розовский Ю. Г. // Журн. неорг. химии. - 1999. - Т. 44. - № 6. - С. 892- 894.
185. Григорьев А. П., Федотова О. Я. Лабораторный практикум по технологии пластических масс. - М.: Высшая школа, 1986. - 495 с.
186. Гельферих Ф. Иониты. Основы ионного обмена. - М.: Изд. иностр. лит., 1962. - С. 20.

187. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство. / Под ред. В. Б. Алесковского, К. Б. Яцимирского. - М.: Химия, 1971. - 424 с.
188. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова Н.Д. Комплексоны. - М.: Химия, 1970. - С. 238.
189. Тростянская Е.Б., Нефедова Г.З. // Журн. аналит. химии. - 1965. - Т. 20. - № 8. - С. 775-780.
190. Николаев А.В., Грибанова И.Н., Холькина И.Д., Яковлева Н.И. // Изв. СО АН СССР. Сер. Хим. - 1967. - № 7. - С. 13.
191. Семушкин А.М., Яковлев В.А., Иванова Е.В. Инфракрасные спектры поглощения ионообменных материалов. - Л.: Химия, 1980. - 95 с.
192. Хартли Ф. Бергес К., Оллок Р. Равновесия в растворах: Пер. с англ. - М.: Мир, 1983. - С. 115.
193. Булатов М. И. Расчеты равновесий в аналитической химии. - Л.: Химия. - 1984. - 185 с.
194. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Симакова О.Е. и др. // Концентрирование в аналитической химии / Материалы Международной научной конференции. - Астрахань: Изд-во АГПУ, 2001. - С.19.
195. Дедков Ю. М. // Журн. аналит. химии. - 1995. - Т. 50. - № 11. - С. 1126-1130.
196. Дорофеев Д.Н. Концентрирование свинца и марганца полимерными хелатными сорбентами и их определение в объектах окружающей среды. Дисс.... канд. хим. наук. - М., 2000. - 170 с.
197. Басаргин Н. Н. Исследование в области корреляционных зависимостей и прогнозирования аналитических свойств органических фотометрических реагентов: Автореф. ... д-ра хим. наук. - М.: МГУ. - 1975. - 37 с.
198. Нейланд О.Я. Органическая химия. - М.: Высшая школа, 1990. - С.433.
199. Иванникова Е.И., Котов А.В. Химия природных соединений. - Ч.1.- М.: Изд-во МГУ, 2000. - С. 188.
200. Швоева О. П., Сорочан А. М., Саввин С. Б., Мясоедова Г. В. // Журн. аналит. химии. - 1980. - Т. 35. - № 6. - С. 1074-1080.

201. Е. В. Гладкова, Ю. М. Дедков, А. Н. Ермаков и др. // Журн. аналит. химии. - 1971. - № 7. - С. 1266.
202. Химическая энциклопедия. – Т.5. – М.: «Новая-Пресс», 1997 – С.359.
203. Bahl V., Bahl A. Advanced Organic Chemistry. – New-Delphi: Chand&Company Ltd., 1977. – P.698.
204. Bellamy L.J. Advanced in Infrared Group Frequencies. – London: Methuen&Co. Ltd, 1968. – 308 p.
205. Днепровский А. С., Темникова Т. И. Теоретические основы органической химии. – Л.: Химия, 1991. – 560 с.
206. Лайтинен Г. А. Химический анализ. - М.: Химия, 1996. - 656 с.
207. Салихов В. Д. Теоретические основы химического анализа. - Курск: Изд-во КГПУ, 1999. - 188 с.
208. Салихов В. Д. Химические расчеты на ЭВМ. Программы педагогических институтов. / Под ред. Шапиро С. И. - М.: Минпрос СССР, 1985. - 24 с.
209. Бурсекер И. Б. Строение и свойства координационных соединений. - Л.: Химия, 1971. - С. 37.
210. Адамович Л.П. Рациональные приемы составления аналитических прописей. – Харьков: Изд-во ХГУ, 1966. – 67 с.
211. Dolphin D., Wick A. Tabulation of infrared spectral data. - N.-Y.- London - Sydney - Toronto: John Wiley&Sons, 1985. – P.425-442.
212. ИК-спектроскопия полимеров / Под ред Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 471 с.
213. Horak M., Vitek A. Interpretation and Processing of Vibrational Spectra. – Cichester – N.-Y. – Brisbane – Toronto: John Wiley&Sons, 1980. – P.308-331.
214. Бранд Дж., Эглинтон Г. Применение спектроскопии в органической химии. – М.: Мир, 1967. – С. 133-167.
215. Bellamy L.J. The Infrared Spectra of Complex Molecules. – London – N.-Y., 1980. – P.268-277.

216. Handbook of Spectroscopy / Ed: J.W. Robinson. – V.2. – Cleveland: CRC Press, 1983. – P.61-123.
217. Nakanishi K. Absorption Spectroscopy. – Tokyo: Holden-Day Inc. and Nankodo Company Ltd., 1962. – 233 p.
218. Nakamoto K., McCarthy P.J. Spectroscopy and structure of metal chelate compounds. - N.-Y.–Sydney–London: John Wiley&Sons, 1990. – P.216-285.
219. Тарутина Л.И. Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. – Л.: Химия, 1986. – 248 с.
220. Infrared Analysis of Polymers, Resins and Additives /Ed. F.K. Sholl. – V.2. – Munchen: Verlag, 1968. – 570 p.
221. Mass J.H. Basic Infrared Spectroscopy. – London – N.-Y. – Rheine: Heyden&Son Ltd., 1972. – 110 p.
222. Schwingungsfrequenzen II / Von Weidlein J., Muller U., Dehniker K. – N.-Y. – Stittgart: Verlag, 1986. – S. 84-173.
223. Шорыгин П.П., Лопатин Н.Б., Лопатин Б.В. и др.// Изв. АН. Сер. химич. - 1998. – №2. - С. 30-309.
224. Салихов В.Д. // Применение органических реагентов в фотометрическом анализе. - Вып. 2. – Курск: Изд-во КГПИ, 1969. – С. 35-46.
225. Салихов В.Д. Расчет рН максимального экстрагирования комплекса // Применение органических реагентов в фотометрическом анализе. - Вып. 2. – Курск: Изд-во КГПИ, 1969. – С. 149-153.
226. Карпушина Г.И. Предварительное концентрирование элементов токсикантов свинца, цинка и кадмия полимерными хелатами сорбентами в анализе природных и промышленных вод: Автореф. ... канд. хим. наук. - М., 1999. - 24 с.
227. Чичуа Д. Г. Синтез, исследование и применение полимерных хелатных сорбентов для концентрирования циркония в анализе природных и технических объектов: Дис. ... канд. хим. наук. - М., 1993 - 135 с.
228. Basargin N. N., Rozovsky Yu. G., Salikhov V. D. // International Ecological Congress / Proceeding and abstracts. - Voronezh, 1996. - P. 3-5.

229. Salikhov V. D., Kichigin O. V., Basargin N. N., Rozovsky Y. G. // *Ecological Congress International Journal*. - 1998. - V. 2. - № 3. - P. 5-9.
230. Чернова Н. В. Групповое концентрирование микроколичеств Mn, Fe, Zn, Cu и Pb полимерными хелатными сорбентами в анализе питьевых и природных вод: Дис. ... канд. хим. наук. - М., 1992. - 142 с.
231. Basargin N., Salikhov V., Oscotskaya E. a.o. // *International Congress on Analytical Chemistry / Abstracts*. - Moscow, 1997. - V. 2. - № 38. - P. 58.
232. Oskotskaya E. R., Karpushina I. G., Ignatov D. E. a.o. // *Ecological Congress International Journal*. - 1998. - V. 2. - № 1. - P. 35-36.
233. Салихов В. Д. // *Журн. аналит. химии*. - 1979. - Т. 34. - № 10. - С. 1892-1898.
234. Салихов В. Д. // *Спектрохимические методы анализа окружающей среды / Тезисы докладов Международной конференции*. - Курск: Изд-во КГПУ, 1995. - С. 5-6.
235. Салихов В. Д. // *Журн. аналит. химии*. - 1979. - Т. 34. - № 11. - С. 2101-2112.
236. Кичигин О. В. Концентрирование урана, тория и церия полимерными хелатными сорбентами и их аналитическое определение в объектах окружающей среды. Дис...канд. хим. наук. - М., 1999. - 150 с.
237. Гордон А., Форд Р. *Спутник химика*. М.: Мир, - 1976. - 541 с.
238. Charton M., Charton B. // *J. Organ. Chem.* - 1971. - V. 36. - №2. - P.260.
239. Balton R.D., Hall F.M., Kudrinski J. // *Austral. J. Chem.* - 1972. - V.25. - №1. - P.75.
240. Быкова Л. Н., Петров С. И., Благодатская З. Г. // *Журн. общ. химии*. - 1970. - Т. 40. - № 10. - С.2295-2300.
241. Пальм В.А. *Основы количественной теории органических реакций*. - М.: Химия, 1967. - 193 с.
242. Дёрффель К. *Статистика в аналитической химии*. - М.: Мир, 1994. - 268 с.
243. Щербинина Н. И., Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. // *Журн. аналит. химии*. - 1988. - Т. 43. - Вып. 12. - С. 2117-2132.

244. Умланд Ф., Янсен А., Тириг Д., Вюнш Г. Комплексные соединения в аналитической химии. - М.: Мир, 1975. - 531 с.
245. Самчук А.И., Казакевич Ю.Е., Данилова Е.Я. // Журн. аналит. химии. - 1988. - Т. 43. - С. 269-272.
246. Saxena R., Singh A.K. // Anal. Chim. Acta. -1997. - V. 340. - P.285-290.
247. Hashemi P., Olin A.// Talanta. -1997. - V. 44. - P.1037-1053.
248. Colognesi M., Abollino O., Aceto M. // Talanta. -1997. -V.44. -P.867-875.
249. Leininen H., Lehto J., Makela A // Reactive Polymers. - 1994. -V.23. - 221-228.
250. Любиченко П.Н. и др. // Гигиена труда и проф. заболевания. - 1989. - №3. - С. 7-9.
251. Ji H., Liao Z., Sun J. // Fresenius J. Anal. Chem. - 1998. - V. 360. - № 3. - P. 247.
252. Мжельская Т.И., Ларский Э.Г.// Лаб дело. - 1983. - №1. - С. 3-10.
253. Ревич Б.А. // Гигиена и санитария. - 1991. - №11. - С. 56-58.
254. Юдина Т.В., Гильденсклод Р.С., Егорова М.В. // Гигиена и санитария. - 1988. - №2. - С.50-52.
255. Kubova J., Hanakova V., Medved J. // Anal. Chim. Acta. -1997. - V.337 - P. 329-334.
256. Шамгунов А.Н., Попов Г.К., Красильникова Н.Ф. // Лаб дело. - 1989. - №1. - С.25-28.
257. Крылова А.И. // Суд.-мед. экспертиза. - 1987. - Т.30. - №1. - С.41-43.
258. Рогульский Ю.В. и др. // Клиническая лабораторная диагностика. - 1997. - С. 24-35.
259. Цалев Д.Л., Мжельская Т.И., Ларский Э.Г. // Лаб. дело. - 1973. - №7. - С. 390-392.
260. Мжельская Т.И., Борисова Т.В.// Лаб дело. - 1977. - №10. - С. 596-599.
261. Неменко Б.А., Молдакулова М.М. // Гигиена и санитария. - 1980. - №4. - С. 64-66.
262. Юдина Т.В. и др.// Гигиена и санитария. - 1991. - №7. - С. 84-85.

263. Analytical methods for Atomic Absorption Spectrophotometry. - Norwalk, Conn.: Perkin-Elmer, 1976. – P.91-115.
264. Методические указания по выполнению измерений массовых концентраций металлов в питьевых, природных и сточных водах на ААС «Квант Z.ЭТА» - М., 1999. – 7с.
265. Morris B., Griffiths H. // Clin. Chem. Enzym. Comm. – 1990. - №2. – P.61.
266. Taylor A., Branch S., Halls D.J. // J. Anal. Atom. Spectrom. – 1998. – V.13 - P. 57-170.

ПРИЛОЖЕНИЕ

28 марта 2002 г

АКТ
о внедрении в практику методики
определения никеля, кобальта и кадмия
в крови и волосах человека

Авторы разработки методики:

- зав. Центральной химической лабораторией Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН) заслуженный деятель науки РФ, профессор, доктор химических наук **Басаргин Н. Н.**;

- профессор кафедры химии Курского государственного педагогического университета, кандидат химических наук **Салихов В. Д.**;

- аспирант кафедры химии Курского государственного педагогического университета **Королева Е. А.**

Настоящий акт составлен в том, что в отделе специальных экспертиз и исследования экспертно-криминалистического управления (ЭКУ) УВД Курской области внедрена методика определения никеля, кобальта и кадмия в крови и волосах человека, апробированный на крови и волосах людей, проживающих и работающих в экологически благоприятных условиях и людей, условия жизни и профессиональной деятельности которых сопряжены с воздействием тяжелых металлов техногенного происхождения.

Разработанная методика, включающая на стадии пробоподготовки предварительное концентрирование ионов металлов на полимерном хелатном сорбенте в сочетании с АА-методом, характеризуется высокой избирательностью сорбции, экспрессностью, хорошей воспроизводимостью результатов, экономичностью в использовании реагентов. Методика позволяет анализировать биологические объекты (кровь и волосы) со сложным минерально-органическим составом.

Начальник ЭКУ УВД Курской области полковник милиции канд. ист. наук



Атанов С. В.

Начальник отдела специальных экспертиз и исследований ЭКУ УВД Курской области подполковник милиции

Кляцковский В. Д.

11 марта 2002 года

АКТ

Настоящий акт составлен о том, что в аналитическую практику лаборатории питьевой воды муниципального унитарного предприятия «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» (МУП ПУ ВКХ) внедрена методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения суммы микро количеств кобальта, никеля и кадмия в питьевых и природных водах.

Авторы разработки метода:

- зав. Центральной химической лабораторией Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии (ИГЕМ РАН) профессор, доктор химических наук Басаргин Н.Н.;
- профессор кафедры химии Курского государственного педагогического университета кандидат химических наук Салихов В.Д.;
- аспирант кафедры химии Курского государственного педагогического университета Королёва Е. А.

Методика предварительного концентрирования кобальта, никеля и кадмия на сорбенте поли[3-окси-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитробензол)стирол] с последующим АА-анализом характеризуется высокой эффективностью, удобством и простотой приборного оформления, позволяет повысить чувствительность определения указанных элементов при их определении в питьевых и природных водах на уровне ниже ПДК.

Главный инженер
МУП «Производственное управление
водопроводно-канализационного хозяйства»
г. Курска



Скобликов Ю.А.

Начальник лаборатории
питьевой воды МУП ПУ ВКХ

Никulina В.Г.