

Федеральное государственное автономное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Сибирский федеральный университет»

*На правах рукописи*

**Мухина Александра Николаевна**

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕТАЛЛОВ  
С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ  
ОКСИДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫМИ  
ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ**

02.00.02 – аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:  
доктор химических наук, профессор  
Лосев Владимир Николаевич

Красноярск – 2016

## СОДЕРЖАНИЕ

Введение	6
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	11
1.1 Сорбенты для концентрирования металлов	11
1.1.1 Сорбенты на органической основе	12
1.1.1.1 Целлюлозосодержащие сорбенты	13
1.1.1.2 Сорбенты на основе полистирола	16
1.1.1.3 Пенополиуретаны	19
1.1.2 Сорбенты на основе неорганических матриц	22
1.2 Сорбционно-спектроскопические методики определения ионов металлов с использованием нековалентно модифицированных неорганических оксидов	33
1.2.1 Сорбционно-атомно-эмиссионный и сорбционно-атомно-абсорбционный методы определения концентрации металлов	35
1.2.2 Сорбционно-фотометрические и сорбционно-люминесцентные методы определения концентрации металлов	35
1.2.3 Тест-методы	39
Заключение	41
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	43
2. Исходные вещества, оборудование и методика эксперимента	43
2.1 Исходные вещества	43
2.2 Приборы и оборудование	45
2.3 Методика эксперимента	47
3. Закономерности сорбционного концентрирования органических реагентов на поверхности неорганических оксидов	52
3.1 Закономерности закрепления тайрона на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином	54
3.2 Закономерности закрепления сульфопроизводных нитрозоафтолов на поверхности кремнезема, модифицированного	

полигексаметиленгуанидином	57
3.3 Закономерности закрепления производных антрахинона на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином	59
3.4 Закономерности закрепления ferrozine и ferene S на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином	61
3.5 Влияние структурных характеристик матриц на сорбцию органических реагентов	63
3.6 Устойчивость закрепления сульфопроизводных органических реагентов с поверхности кремнезема	65
4. Сорбционное концентрирование ионов металлов нековалентно модифицированными неорганическими оксидами	68
4.1 Сорбционное концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными селективными реагентами	68
4.1.1 Закономерности сорбционного концентрирования Co(II) кремнеземами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозонафтолов	68
4.1.2 Закономерности сорбционного концентрирования Fe(II) и Fe(III) кремнеземом, последовательно модифицированным ПГМГ и сульфопроизводными нитрозонафтолов	73
4.1.3 Закономерности сорбционного концентрирования Cu(II) и Ni(II) кремнеземами, последовательно модифицированным ПГМГ и сульфопроизводными нитрозонафтолов	78
4.1.4 Закономерности сорбционного извлечения Fe(II) неорганическими оксидами, модифицированным сульфороизводными 1,2,4-триазина	81
4.1.5 Закономерности сорбционного извлечения Cu(I) кремнеземом, модифицированным сульфопроизводными 1,2,4-триазина	85

4.2 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и органическими реагентами	87
4.2.1 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, последовательно модифицированными полигексаметиленгуанидином и тайроном	87
4.2.2 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов	92
4.2.3 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, последовательно модифицированными ПГМГ и ализарином С	95
Глава 5. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов металлов	97
5.1 Сорбционно-фотометрическое определение Co(II) кремнеземами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов	97
5.2 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II) сорбентами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов	105
5.3 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(II) и Ni(II) кремнеземом, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов	109
5.4 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II) сорбентами, модифицированными ПГМГ и ferrozine и ferene S	110
5.5 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(I) кремнеземами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными 1,2,4-триазина	116
5.6 Тест-методики определения металлов	117
5.6.1 Тест-методики определения кобальта с использованием SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НПС и SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС	117
5.6.2 Тест-методики определения Fe(II) с использованием оксида	

циркония и титана, модифицированного полигексаметиленгуанидином, ferrozine и ferene S	121
5.7 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов в природных водах с использованием сорбентов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов	124
Выводы	132
Список литературы	134

## ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы. Контроль за содержанием ионов металлов в природных водах является актуальной задачей. Для определения содержаний ионов металлов в водах на уровне предельно допустимых концентраций широко используется комбинирование сорбционного концентрирования с последующим спектроскопическим определением. Такое комбинирование методов позволяет снизить относительные пределы обнаружения элементов, повысить селективность и точность определения. Среди множества сорбентов различной природы широкое применение получили сорбенты на основе неорганических оксидов. Неорганические оксиды характеризуются высокой механической прочностью, относительно высокой химической устойчивостью, а их структурные характеристики могут варьироваться в широких диапазонах.

Сорбционные и аналитические характеристики сорбентов, в первую очередь, зависят от природы функциональных групп. В отличие от химического, нековалентное закрепление органических реагентов на поверхности неорганических оксидов позволяет сохранить их комплексообразующие и хромофорные свойства. Однако широкий класс сульфопроизводных органических реагентов практически невозможно закрепить непосредственно на поверхности неорганических оксидов из-за взаимного отталкивания поверхностных гидроксильных групп и депротонированных сульфогрупп реагентов. Для устойчивого закрепления сульфопроизводных органических реагентов необходимым условием является предварительное модифицирование поверхности неорганических оксидов полимерными аминами. Данный подход позволяет эффективно закреплять на поверхности сульфопроизводные органических реагентов, обладающих селективными или специфическими свойствами по отношению к выделяемому элементу, или закрепить реагенты способные к взаимодействию с широким кругом ионов металлов. В первом случае

возможно создание высокоселективных сорбентов для сорбционно-фотометрического или тест-определения ионов металлов, во втором случае реализуется возможность создания сорбентов для группового выделения и последующего определения металлов с использованием многоэлементного атомно-эмиссионного метода.

В связи с этим целью работы является изучение закономерностей сорбционного концентрирования ионов металлов сорбентами на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов, и разработка с их использованием высокочувствительных и селективных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения элементов.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- определение оптимальных условий и устойчивости закрепления органических реагентов на поверхности неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином;

- изучение закономерностей сорбционного концентрирования ионов металлов в статическом и динамическом режимах сорбентами на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов, состава и спектроскопических характеристик поверхностных комплексов металлов;

- разработка методик сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов в природных водах и почвенных вытяжках.

Научная новизна. Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином и пирокатехин-3,5-дисульфокислотой (тайрон), 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой (нитрозо-Н-соль), 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой (нитрозо-Р-соль), 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислотой (нитрозо-К-соль), 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислотой (ализарин С), антрахинон-2-

сульфокислотой, антрахинон-1,5-дисульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислотой (ferrozine), 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислотой (ferene S).

Установлены оптимальные условия закрепления и факторы, влияющие на устойчивость закрепления сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов. Показано, что устойчивость закрепления органического реагента возрастает с увеличением размера его молекулы и количества сульфогрупп в его составе.

Определены оптимальные условия концентрирования Co(II), Al(III), Fe(III), Fe(II), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) из индивидуальных и групповых растворов синтезированными сорбентами: интервал pH максимальной сорбции, оптимальное время контакта фаз, сорбционная емкость сорбентов по отношению к выделяемым элементам, коэффициенты распределения.

На основании исследования закономерностей сорбционного концентрирования и спектроскопических характеристик поверхностных комплексов металлов предложены механизмы взаимодействия ионов металлов с функциональными группами сорбентов, составы поверхностных комплексов и степень окисления элемента.

Определены факторы, влияющие на сорбционные и аналитические характеристики сорбентов: природа неорганического оксида, природа и поверхностная концентрация реагента, природа и степень окисления элемента.

Предложена возможность многократного использования неорганического оксида модифицированного полигексаметиленгуанидином в режиме сорбция-десорбция реагентов.

Разработаны высокочувствительные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов. Новизна разработанных методик подтверждена 3 патентами РФ.

Практическая значимость. Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидом и



сульфопроизводными органических реагентов, для концентрирования и определения широкого круга ионов металлов.

Сформулированы рекомендации по практическому использованию сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидом и сульфопроизводными органических реагентов, в сорбционно-фотометрическом, сорбционно-атомно-эмиссионном и тест-методах анализа.

Разработаны высокочувствительные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения Fe, Co, Cu, Ni и методики группового сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения ионов металлов. Предложены подходы и системы для внутригруппового разделения ионов металлов.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы представлены на II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012); XIII Всероссийской научно-практической конференции студентов и молодых ученых «Химия и химическая технология в XXI веке» (Томск, 2012); IX Научной конференции «Аналитика Сибири и Дальнего Востока» (Красноярск, 2012); IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014» (Светлогорск, 2014); IV Научно-практической конференции «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014); Международной научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии» (Томск, 2015).

Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР № ГХ–2, государственного задания (№ гос. регистрации 114102050056) Минобрнауки РФ по проекту № 1931 «Разработка способов химического и нековалентного закрепления наноразмерных органических структур на поверхности твердых тел с целью создания новых сорбционных материалов с заданными физико-химическими и аналитическими свойствами, твердотельных чувствительных элементов и тест-систем».

Публикации. Основное содержание диссертации опубликовано в 13 научных работах, в том числе 3 в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК, и 6 публикаций в материалах международных и всероссийских конференций.

На защиту выносятся:

- представление о закономерностях закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ), модифицированных полигексаметиленгуанидином, и устойчивость слоя органических реагентов в кислых и высокосолевых растворах;
- результаты исследований закономерностей сорбционного концентрирования  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$ ,  $\text{Cr(III)}$  синтезированными сорбентами в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, природы и концентрации иона металла, кислотности среды;
- влияние природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации реагента на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов;
- методики сорбционно-атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой, сорбционно-фотометрического и тест-определения металлов.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Сорбенты для концентрирования металлов

На сегодняшний день выпускают тысячи сорбентов с различными материалами матриц, функциональными группировками, способами их закрепления, емкостями, механическими свойствами, зернением и другими характеристиками. Выбор оптимального сорбента зависит от задачи, поставленной перед исследователем. В немалой степени выбор сорбента определяется природой микрокомпонента – формой существования этого компонента в растворе, размером и зарядом иона или молекулы, способностью этой формы вступать в реакции с функциональными группами или непосредственно с поверхностью сорбента. При выборе сорбента необходимо учитывать режим концентрирования. Так, после сорбционного извлечения в статических условиях сорбент-концентрат должен легко отделяться от маточного раствора; при использовании в динамическом режиме – нежелательно использовать сильно набухающие сорбенты, а также слишком мелкие фракции сорбентов. В комбинированных методиках, где первым шагом является концентрирование, а вторым могут выступать спектроскопические методы, такие как спектрофотометрия, атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС), атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП), масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП), учитывается возможность быстрого и количественного элюирования элементов. В случае применения спектроскопии диффузного отражения или твердофазной спектрофотометрии сорбенты не должны быть интенсивно окрашены. При использовании рентгенофлуоресцентного метода целесообразно использовать тонкослойные сорбенты, не содержащие тяжелых металлов. Также важным при выборе сорбента является возможность селективного извлечения элементов или группы элементов.

Сорбенты для концентрирования неорганических микрокомпонентов можно подразделить на органические и неорганические. Органические – обычно полимерные (природного и синтетического происхождения), неорганические матрицы – это нерастворимые в водных растворах оксиды элементов (кремнеземы, оксиды алюминия, титана, алюмосиликаты и др., а также активированный уголь, сажа, графитовый порошок.

### **1.1.1 Сорбенты на органической основе**

Характерным отличием хелатообразующих полимерных сорбентов от других типов сорбентов является наличие в матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных комплексов. Такие группы могут быть введены в полимерную матрицу путем химических превращений или они образуются в процессе синтеза полимерного сорбента.

Комплексообразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени однородности и пространственного расположения групп, наличия других функциональных групп. В связи с этим механизм взаимодействия комплексообразующих сорбентов во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным. Можно условно определить хелатообразующие сорбенты как органические полимерные соединения, содержащие группы, которые в соответствии с химической природой активных групп и их геометрическими и координационными возможностями могут образовывать хелатные комплексы при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе.

Особенностью хелатообразующих сорбентов является их селективность при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе. Это определяется главным образом природой химически активных групп, содержащихся в полимере. Если эти группы способны к координационному взаимодействию с

ионами металлов, то при сорбции возможно образование комплексов в фазе полимера за счет координационной связи [1].

В настоящее время в качестве полимерных матриц для синтеза хелатообразующих сорбентов используют различные соединения: полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией, природные органические полимеры, синтетические волокна и другие соединения. В последнее время в качестве полимерных матриц все больше используют целлюлозу, сополимеры стирола и дивинилбензола метилметакрилата, акрилонитрила и другие полимеры.

#### **1.1.1.1 Целлюлозосодержащие сорбенты**

В качестве матрицы для получения сорбентов часто используют целлюлозу – природный полимер, химический состав и строение макромолекул которого определяется особенностями биохимического синтеза. Целлюлозные сорбенты получают на основе микрокристаллической, гранулированной, волокнистой целлюлозы и на основе целлюлозных тканей [2, 3]. В отличие от большинства синтетических полимеров целлюлоза обладает высокой проницаемостью и удельной поверхностью, что облегчает ее модификацию и обеспечивает хорошие кинетические характеристики сорбентов, полученных на ее основе.

Реакционная способность гидроксильных групп целлюлозы позволяет относительно легко осуществлять разнообразные химические превращения для формирования на поверхности матрицы ковалентно закрепленных функциональных групп. Процедура получения таких сорбентов сложна, но, благодаря прочному закреплению реагентов на поверхности матрицы, возможно концентрирование микроэлементов из больших объемов раствора, а также возможно многократное использование данных сорбентов. Кроме того, немодифицированная целлюлоза и сама способна сорбировать различные гидрофильные и гидрофобные соединения, что обуславливает возможность получения большого числа сорбентов с нековалентно закрепленными реагентами.

В отличие от большинства синтетических полимеров целлюлоза обладает хорошими кинетическими свойствами, высокими проницаемостью и удельной поверхностью, что облегчает ее модификацию и позволяет быстро концентрировать микроэлементы из больших объемов растворов.

В работе [4] подробно описаны взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. Сорбция ионов металлов в количествах эквивалентных содержанию карбоксильных групп в целлюлозе, позволило авторам [5] предположить, что катионы взаимодействуют преимущественно с карбоксильными группами целлюлозы по реакции ионного обмена:



Целлюлоза в этом случае представляет собой слабую поликислоту, протоны которой обмениваются в растворе на катионы металла. Авторы полагают, что целлюлоза и ее производные относятся к слабым кислотам, сопоставимым по силе с уксусной кислотой.

На основе целлюлозы были синтезированы сорбционные фильтры, содержащие конформационно подвижные аминокарбоксилированные группировки и образующие на поверхности комплексы элементов аналогичного состава и структуры с соответствующими мономерными реагентами в растворе. Наиболее эффективными оказались ДЭТАТА-фильтры (содержат в себе диэтилентриаминтетраацетатные группировки), позволяющие в динамических условиях извлекать группу тяжелых металлов при скорости прокачки 4 мл/(мин·см<sup>2</sup>) в диапазоне рН 3,0-8,0 из растворов с высоким содержанием солей [6].

При обработке гидрофильной поверхности целлюлозы гидрофобным парафином в присутствии триоктиламина, имеющего в своем составе гидрофобную часть и гидрофильный электронодонорный атом азота было достигнуто количественное извлечение Pd(I), Au(III) и Pt(IV) в динамическом режиме [7]. Для таких сорбентов характерна высокая скорость установления сорбционного равновесия, но из-за слабых взаимодействий реагента или

образовавшегося комплекса происходит частичное вымывание с поверхности сорбента.

Целлюлозный сорбент, полученный из стеблей топинамбура, был использован для выделения  $\text{Cu(II)}$  из водных растворов по сольватационно-координационному механизму, сорбционная емкость составила 14,7 мМ/кг, степень извлечения достигала 97,8% [8]. По сравнению с другими природными материалами, содержащими целлюлозу, топинамбур имеет значительные преимущества: короткий период времени достижения сорбционного равновесия, высокая сорбционная емкость по отношению к металлам. Этой же группой авторов исследовано влияние химического модифицирования на сорбционные свойства хлопковой целлюлозы по отношению к ионам  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$ . Модифицирование проводили через окисление целлюлозы с образованием диальдегидцеллюлозы, ее последующее превращение в диальдоксимцеллюлозу и далее в сорбент с гидроксамовыми кислотными группами [9]. Сорбционная емкость модифицированного сорбента вдвое выше, чем у природной целлюлозы (0,93 против 0,55 моль/кг) и сорбционное равновесие достигается за 5 мин вместо 15 мин.

Эффективность извлечения ионов цинка природным целлюлозосодержащим материалом увеличили в 2 раза при сокращении времени сорбции в 30 раз путем обработки материала раствором электролита, активированного плазмой тлеющего разряда атмосферного давления [10].

Одним из недостатков полистирольных сорбентов является механическая устойчивость. Для увеличения прочности предложено нанесение полистирольных сорбентов на целлюлозное волокно [11]. Частицы сорбентов хорошо удерживаются матрицей-целлюлозой, и сформировавшиеся сорбенты могут быть многократно использованы. К недостаткам таких сорбентов стоит отнести низкую селективность и емкость, невысокую скорость достижения равновесия. Например,  $\text{Au(III)}$  извлекали из хлоридных растворов [12], полученных после разложения различных руд, на целлюлозных фильтрах, содержащих мелкодисперсный

стирол-дивинилбензольный сополимер с аминогруппами. Степень извлечения золота из 250 мл не превышала 30%.

### 1.1.1.2 Сорбенты на основе полистирола

Полистирол является удобной матрицей для синтеза хелатообразующих сорбентов. Полистирол линейного строения с молекулярной массой  $10^3$ — $10^4$  использован для синтеза многих селективных сорбентов. Эти сорбенты представляют собой темноокрашенные мелкозернистые продукты, которые обычно используются для сорбционного концентрирования микроэлементов в статических условиях.

Авторами [13] определены равновесные и кинетические параметры сорбции Cd(II) и Cu(II) на трех сорбентах с конформационно подвижными группами диэтилентриаминтетрауксусной кислоты на основе сшитого полистирола, целлюлозы и поливинилхлорида. Показано, что величина максимально достижимой эффективности концентрирования при извлечении металлов на полистирольном сорбенте на порядок превосходит соответствующие значения, характеризующие сорбцию на целлюлозе и поливинилхлориде: 140, 7 и 14 мг/г соответственно при степени извлечения 95% и pH 5. Выбранный сорбент использован для концентрирования Cu(II) и Cd(II) из растворов сложного состава (почвенных вытяжек, растворов, полученных после разложения пищевых продуктов).

С привитыми этилендиамин трис(метиленфосфорной) кислотой полистирол количественно извлекает U(VI) из растворов при pH 3,4 и времени сорбции 180 мин; сорбционная емкость составляет 41,76 мг/г [14]. Предложена методика определения U(VI) и Th(IV) в природных и питьевых водах с предварительным отдельным концентрированием и выделением полимерным хелатным сорбентом поли[3-амино-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитрофенил)стирол] [15], Co(II) сорбентом полистирол-(азо-1)-2-окси-3-карбокси-5-роданобензол [16] и Cr(III), Cr(VI) сорбентом полистирол-метилен-бенз-триазол [17]. Zr(IV)



концентрировали полимерным хелатообразующим сорбентом – полистирол-2-окси-(азо-1)-2'-окси-3',5'-динитробензолом в широком интервале кислотности 1 М HCl – pH 2,5 [18].

Сополимеры стирола являются исходными продуктами для синтеза многих хелатообразующих сорбентов. Наиболее популярным сшивающим агентом при получении сополимеров стирола чаще всего используют дивинилбензол методом полимераналогичных превращений. Метод основан на химических взаимодействиях реакционноспособных функциональных групп, предварительно введенных в полимер с мономерными органическими соединениями, содержащими хелатообразующие группы. Сорбенты характеризуются высокой избирательностью благодаря природе функциональных групп и условиями сорбции [19].

Ионообменник на основе сополимера стирола и дивинилбензола, модифицированный 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (PAN), предложен для концентрирования и определения Cu(II), Zn(II), Fe(III), Cd(II), Ni(II) и Pd(II) в речной воде [20]. При pH 8,0-9,0 количественное извлечение достигается только для Cu и Fe, остальные металлы сорбируются около 80-85%. В динамическом режиме также не было достигнуто количественного извлечения металлов.

За последние 10 лет в качестве матриц большое распространение получили пористые полимеры серии Amberlite XAD (сополимер стирола с дивинилбензолом). Ряд работ посвящен комплексообразованию металлов с сорбентами на основе Amberlite XAD с химически привитыми группами: 5-пальмитоил-8-гидроксихинолина для концентрирования Cr(III) [21], нитрозо-р-соли для ионов Co(II) [22], тайрона для - Cu(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Zn(II) [23], ализаринового красного С для - Zn(II), Cd(II), Ni(II) и Pb(II) [24], пирокатехина для концентрирования Pb(II) [25], 2-аминоацетилтиофенола для концентрирования ионов Cd(II), Hg(I), Ag(I), Ni(II), Co(II), Cu(II) и Zn(II) [26]. В качестве якорных группировок, благодаря которым происходит закрепление модификаторов на поверхности полимеров Amberlite XAD, используют группы – CH<sub>2</sub>– и –N=N–.

Сорбент полистирол-2-окси-азо-2'-окси-3,5-дисульфобензол был использован для концентрирования Sr(II) из минеральных вод [27]. Количественное извлечение элемента ( $R \geq 97\%$ ) происходит в статических условиях при pH 3,1–7,5 за время не превышающее 20 мин. Сорбционная емкость сорбента по извлекаемому металлу составляет 18 мг/г.

Для извлечения элементов из растворов используют немодифицированные сорбенты на основе полистирола. Металлы в данном случае извлекаются в виде ионных ассоциатов и внутрикомплексных соединений. Но использование данных сорбентов не позволяет избирательно извлекать ионы металлов, редко достигается количественное извлечение, во время десорбции происходит значительная потеря элементов. Исследована сорбция бис(карбоксиметил)дитиокарбаминатных комплексов Pd(II), Pt(II) и Rh(III) на сополимере стирола с дивинилбензолом Amberlite XAD-4 в присутствии  $\text{SnCl}_2$  [28]. Избирательность данного сорбента не высока, вместе с платиновыми металлами извлекаются и некоторые цветные, в частности медь. Палладий извлекается количественно, а платина и родий в количестве порядка 80%.

Основным достоинством комплексообразующих сорбентов, синтезированных путем ковалентной прививки органических реагентов, является их химическая устойчивость, возможность синтеза сорбентов с максимальной конформационной подвижностью функциональных групп. Прочность связи ионов металлов с функциональными группами в хелатообразующих смолах составляет 60-100 кДж/моль, но именно это обстоятельство часто приводит к необходимости прибегать к полному разрушению анализируемого объекта, например, сжиганию смолы перед аналитическим определением сорбированных элементов из-за практической невозможности их элюирования. Также большим недостатком использования полимерных сорбентов является сложность и трудоемкость синтеза [29].

Поэтому в некоторых задачах лучше использовать сорбенты, нековалентно модифицированные комплексообразующими реагентами, которые закрепляются на поверхности сорбента посредством адсорбции, электростатического

взаимодействия, образования водородных связей, диполь-дипольных взаимодействий или взаимодействий других видов. Комплексообразование с ионами металлов на поверхности таких сорбентов происходит наиболее эффективно за счет нежесткого закрепления иммобилизованных реагентов. Но это свойство является и недостатком, так как при контакте с раствором происходит частичное смывание реагента.

### 1.1.1.3 Пенополиуретаны

Пенополиуретаны (ППУ) – вспененные гетероцепные полимеры, жесткие и гибкие сегменты, цепи которых содержат различные гидрофобные (углеводородную, ароматическую) и гидрофильные (уретановую, амидную, мочевиновую, сложноэфирную, простую эфирную, концевую толуидиновую) группы, что позволяет использовать их для эффективной сорбции как полярных, так и неполярных молекул. ППУ обладают высокой сорбционной емкостью за счет наличия ячеек-пор, также они химически устойчивы, дешевы и доступны. Сорбенты на основе как немодифицированных, так и модифицированных ППУ получили широкое применение.

В большинстве случаев основную роль в связывании сорбатов на немодифицированных ППУ играют гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Немодифицированные ППУ сорбируют элементы в виде ацидокомплексов металлов, реже – в виде гетерополикислот, ионных ассоциатов и хелатов металлов.

На немодифицированных ППУ наибольшее распространение получила сорбция хлоридных [30-32], и тиоцианатных [33, 34] комплексов металлов. В работе [30] исследовано концентрирование Au(III), Fe(III), Ga(III), Hf(IV), In(III), Mo(VI), Nb, Pa, Sb(V), Sc(III), Sn(IV), Ta, W(VI), Zn(II) на ППУ в среде HCl и HCl-KSCN, достигнуты высокие коэффициенты концентрирования. Максимальная сорбционная емкость достигается при извлечении металлов из 4-5 М HCl, оптимальное соотношение концентраций смеси HCl и KSCN найдено для каждого

металла. На полиуретановой мембране было изучено концентрирование Fe(III) в виде хлоридных комплексов [31]. В работе наблюдали количественное извлечение металла с увеличением концентрации HCl с 5 М до 9 М и, соответственно, время сорбции уменьшалось с 48 ч до 5 ч при температуре 65°C. Хлорид галлия извлекается из 6М HCl полиэфиром на основе ППУ пены с коэффициентом концентрирования  $\geq 10^4$  за время экстракции 60 мин [32]. В работе [35] оптимизированы условия сорбции Cd(II) из водных и кислых растворов на ППУ в среде йодида калия, время установления равновесия достигается за 20 мин. Тиоцеонатные комплексы металлов экстрагируются из растворов ППУ [33]: из 3 М NH<sub>4</sub>Cl и 1 М NH<sub>4</sub>SCN были извлечены Fe(III), Co(II), Zn(II) из индивидуальных растворов, а также при их совместном присутствии, Pt(IV) и Pd(II) одновременно извлекаются из 0,12М NH<sub>4</sub>SCN и 5М NH<sub>4</sub>Cl, степень извлечения металлов достигалась более чем на 95%. Тиоцианатные комплексы Fe(III) и Co(II) количественно сорбируются на ППУ при pH 0,5-5 и pH 0,5-2 при концентрации KSCN на уровне 0,5 и 2 моль/л, соответственно [34]. Авторами статьи [36] была разработана методика количественного определения Co(II) (от 0,01 до 500 мкг) в виде ционатных комплексов из водных растворов на ППУ в присутствии Fe(II) путем маскирующего реагента 0,04 М NaF, необходимое время сорбции 30 мин. Максимальное извлечение Hg(II) на ППУ пене в присутствии  $7,5 \cdot 10^{-2}$  М тиоцианата натрия достигается в 0,1 М растворе хлороводородной кислоты в течение 5 мин [37]. Значения сорбционных емкостей на ППУ, описанных выше, достаточно высоки и изменяются от 0,2 до 2 ммоль/г, что составляет до 10% от массы сорбента, коэффициенты распределения варьируются порядка  $10^4$ - $10^5$ . В работе [38] показано эффективное твердофазное разделение микроколичеств цинка в виде комплекса с тиоцианатом на ППУ от больших количеств кадмия; это возможно при pH  $3 \pm 0,5$  с диапазоном концентрации тиоцианата 0,15-0,2 М и времени встряхивания 5 мин, кадмий начинает сорбироваться только при pH выше 5. Мешающее влияние Fe(III) устранялось восстановлением аскорбиновой кислотой, а Cu(II) и Co(II) маскированием цитратом натрия. Для концентрирования токсичных металлов Cu(II), Pb(II) и

Cr(VI) в виде дитиокарбаматных комплексов был предложен ППУ, помещенный в патрон [39]. Максимальное концентрирование достигается при рН в диапазонах 1,0-3,0, 1,3-3,9 и 0,8-1,6 для Cu(II), Pb(II) и Cr(VI) соответственно, таким образом концентрирование аналита проводили при рН 1,6 со скоростью прокачки через патрон 12 мл/мин.

Существуют практически неограниченные возможности для направленного изменения химико-аналитических свойств пенополиуретанов посредством нековалентной иммобилизации и химического модифицирования на их поверхности аналитических реагентов. Но в основном используют иммобилизацию, так как химическое закрепление реагентов, которое осуществляется в ходе синтеза полимера, представляет собой более трудоемкий процесс.

Способ реализации взаимодействия сорбент-сорбат определяет функциональную принадлежность пенополиуретанов. В сорбционных системах, где органический реагент модифицирован на поверхности ППУ нековалентной иммобилизацией, ППУ выступают в качестве гидрофобных полимерных матриц, а основное взаимодействие осуществляется за счет образования химических связей между ионами металлов и функционально-аналитическими группировками реагента. Нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на ППУ характеризуется легкостью и простотой осуществления, достигается выдерживанием ППУ в виде таблеток или кубиков в соответствующем жидком экстрагенте или в его смеси с каким-либо органическим растворителем.

В работе [40] показано, что иммобилизованный диметилглиоксим образует с Ni(II) комплекс, окрашенный в ярко-розовый цвет, а дифенилкарбазид с Cr(IV) окрашивают ППУ в красно-фиолетовый цвет, максимальное извлечение достигается в интервале рН 8,0-9,0 и 2,0-4,0 соответственно. Bi(III) и Zn(II) концентрировали на ППУ, иммобилизованном раствором дитизона в хлороформе в течение 2-3-мин; при рН 1,2 висмут с дитизоном окрашивает сорбент в оранжево-коричневый, а цинк при рН 1,8 – в розовый, что свидетельствует об образовании комплексов [41]. Образование комплексов при низких рН позволяет

отделять данные металлы от сопутствующих, так как они образуют комплексы при pH выше 6. Для твердофазной экстракции As(III), Bi(III), Hg(II), Sb(III), Se(IV), Sn(IV) и Pb(II) была предложена колонка с иммобилизованным гексаметилендитиокарбаматом аммония ППУ [42], оптимальное pH раствора  $4,5 \pm 0,5$  достигалось добавлением ацетатного буфера, скорость прокачки раствора составляла 2 мл/мин.

Удаление Cd(II) из водных растворов проводят концентрированием на ППУ, модифицированных новокоином [43]. Кадмий экстрагируется на ППУ, иммобилизованный прокаином, в виде водного комплекса  $[CdI_4]^{2-}$  в присутствии KJ при pH 6, время наступления сорбционного равновесия составляет 70 мин.

Другой тип сорбентов на основе ППУ относится к сорбентам химически закрепленными органическими комплексообразующими реагентами. Концентрирование и определение Co(II), Cu(II) и Ni(II) в образцах еды было произведено на ППУ, химически модифицированном пирокатехином [44]. Co(II) и Ni(II) концентрировали при pH 8,5, Cu(II) – pH 7,5, среду создавали добавлением боратного буфера; скорость прокачки раствора через колонку была выбрана 7 мл/мин. Сорбционная емкость составила: 28,3, 29,6 и 24,7 мкмоль/г для Co, Cu и Ni соответственно. Ковалентно модифицированный 2-гидроксиацетофеноном ППУ использовали для динамического концентрирования Co(II) и Mn(II) в пищевых продуктах при pH 9 и скорости прокачки 12 мл/мин [45].

### **1.1.2 Сорбенты на основе неорганических матриц**

В настоящее время существует большое разнообразие сорбентов, матрица которых имеет неорганическую природу: это активированные угли, сажи, графитовые порошки, оксиды и гидроксиды металлов, цеолиты, цепочечные и слоистые силикаты, алюмосиликаты, глины. Большинство данных сорбентов служит преимущественно для группового извлечения. Для селективного

извлечения ионов металлов предпочтительнее использовать сорбенты с модифицированной поверхностью.

Наиболее широко в качестве матрицы для модифицирования используют неорганические оксиды металлов, такие как оксиды кремния (кремнезем), алюминия, циркония или титана. Среди других неорганических и органических матриц их выгодно отличают, прежде всего, возможность варьирования в широких пределах их структурных характеристик (величина удельной поверхности, диаметр и объем пор, размер и форма частиц), незначительная собственная каталитическая активность, ненабухаемость, термическая и гидролитическая стабильность, доступность и дешевизна. Благодаря поверхностному расположению функциональных групп сорбенты обладают высокими скоростями установления сорбционного равновесия, что позволяет проводить концентрирование как в статическом, так и в динамическом режимах, и обеспечивает легкость десорбции сорбированных элементов. Еще одним важным аргументом при выборе в качестве сорбентов неорганических оксидов является отсутствие собственной окраски и люминесценции, что позволяет использовать сорбенты на неорганической основе при разработке методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбента.

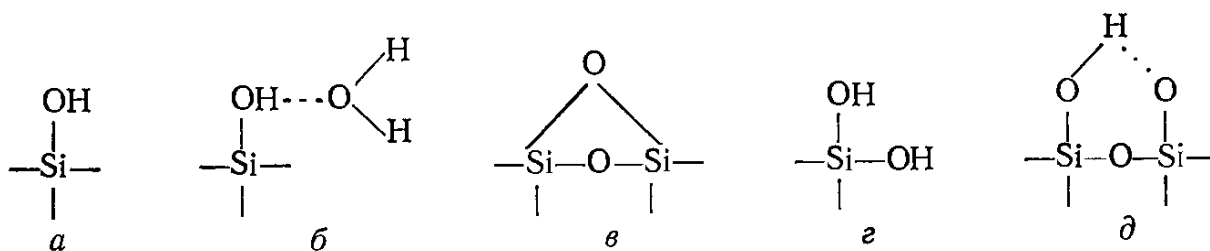
Среди минеральных носителей для модифицирования органическими реагентами в меньшей степени исследованы оксиды алюминия, циркония и титана. Более редкое их применение связано с меньшей, чем у кремнезема, вариабельностью размеров пор и величин удельной поверхности, а также на поверхности этих оксидов присутствуют активные Льюисовские и Бренстедовские кислотные центры, обуславливающие различные неконтролируемые превращения.

Рассмотрим строение поверхности кремнезема, так как выбор модификатора зависит от гидрофильности или гидрофобности матрицы. На поверхности кремнезема имеются силанольные и силоксановые группы; в зависимости от степени дегидроксилирования поверхности их соотношение может сильно

изменяться. В предельно гидроксильированном кремнеземе на поверхности имеется 4,6—4,8 ОН-групп/нм<sup>2</sup> или около 8 мкмоль/м<sup>2</sup>. Силанольные группы значительно более активны и легче вступают в химические реакции, чем силоксановые группы, так как протон силанольной группы имеет слабокислый характер и способен вступать в реакции обмена [46].

На поверхности кремнезема в различных соотношениях выделяют 5 видов групп [47]:

- а) силанольная (связанная) вода — свободные, отдельно стоящие ОН-группы;
- б) физически связанная вода — молекулы воды, имеющие водородные связи с силанольными группами;
- в) дегидратированные- оксиды — силоксановые группы;
- г) близнецовые (геминальные) группы ОН, связанные с одним атомом кремния;
- д) реакционноспособные вицинальные группы ОН, преобладающие в тонкопористых кремнеземах — соседние, близко расположенные ОН-группы, связанные между собой водородной связью:



Гидрофобной поверхности кремнезема можно достичь, нагревая его до 1200°C, при этом происходит превращение силанольных групп в силоксановые, вода удаляется в виде пара. Первоначально удаляется физически связанная вода, а затем происходит конденсация силанольных групп. Температура, при которой удаляется сорбированная вода, зависит от структуры кремнезема. Процесс обратим путем длительного кипячения в воде (около 60 ч) гидрофобных образцов кремнезема (аэросилов).

На основе кремнезёмов получено большое число разнообразных модифицированных материалов, обладающих химической индивидуальностью аналитического реагента и свойствами кремнезема как твердого тела. Для



закрепления аналитического реагента на матрице используют ряд приемов. Один из них, синтетический, представляет собой, так называемую, ковалентную прививку модифицирующего реагента. Другим приемом является золь-гель метод, который позволяет получать кремнеземные матрицы в виде золя с дальнейшим получением геля с регулируемой пористой структурой. Следующий способ - импрегнирование, или пропитка матрицы раствором модификатора в органическом растворителе, который затем удаляют фильтрованием или испарением. Наиболее удобный способ заключается в иммобилизации, или закреплении, на поверхности носителя реагента-модификатора посредством адсорбции, электростатического взаимодействия, образования водородных связей или других видов взаимодействий.

Синтез ковалентно модифицированных кремнезёмов довольно сложный и трудоемкий: он включает обработку носителя соединениями, содержащими фрагменты, способные к реакциям конденсации с поверхностными силанольными группами; как правило, происходит последовательное осуществление нескольких синтетических стадий, поэтому химически закрепить можно только те соединения, химико-аналитические функциональные группы которых сохраняют устойчивость на всех синтетических стадиях. Основным преимуществом модифицированных сорбентов, созданных путем ковалентной прививки реагентов, является их химическая и механическая устойчивость, возможность модифицировать практически любые органические реагенты.

Химически модифицированные кремнеземы (ХМК) различаются природой привитой группировки, но и структурой привитого слоя. Можно выделить три основных типа привитых структур:

1. ХМК с привитым к кремнезему мономолекулярным слоем органических соединений (щеточные структуры). ХМК с мономолекулярным покрытием обладают высокой скоростью массообмена и поэтому нашли широкое применение в сорбционном концентрировании.

2. Кремнеземы с более или менее толстым слоем полимера, который может быть как химически связан с поверхностью, так и зафиксирован на ней за счет

сшивок между макромолекулами. В последнем случае высокомолекулярное соединение не экстрагируется с поверхности кремнезема растворителями. ХМК с полимерным покрытием находят применение в качестве сорбентов, особенно когда определяющую роль играет емкость сорбента, а не скорость установления равновесия.

3. Объемно-модифицированные ХМК, которые получают путем гидролитической поликонденсацией кремнийорганических мономеров. ХМК этого типа не имеют преимуществ по сравнению с упомянутыми выше, так как их строение и физико-химические свойства трудно регулировать в процессе синтеза.

Одним из наиболее широко используемых методов синтеза кремнийорганических сорбентов является химическое модифицирование на поверхности кремнеземов соединений, содержащих ионогенные или комплексообразующие группировки. Модификаторы или якорные соединения для последующей сборки сорбента, как правило, имеют формулу  $X_3SiR$ , где ( $X = Hal$ ,  $OR$  или  $OC(O)R$ ,  $R$  — карбофункциональный органический заместитель).

Механизм модифицирования кремнеземов освещен в монографии [46]. Он основывается на взаимодействии функциональных группировок при атоме кремния с поверхностными гидроксильными группами кремнезема в результате электрофильного замещения. Образующиеся при этом силоксановые связи  $Si-O-Si$  обеспечивают стабильность таких ковалентно модифицированных кремнеземов в широком интервале кислотности.

При рассмотрении реакций модифицирования кремнеземов следует также учитывать, что фиксированность реакционных центров на поверхности обуславливает изменение их реакционной способности по мере увеличения степени протекания реакции. Это связано как со стерическими препятствиями, так и с изменением электронной плотности у атома кислорода под воздействием уже привитых групп. Модифицирование пористых кремнеземов осложняется также уменьшением диаметров пор в процессе прививки, что может сказываться на скорости и полноте протекания реакции.

Широкое применение для сорбционного концентрирования, определения и выделения металлов нашли силикагели, модифицированные кремнийорганическими мономерами, содержащими тиольную или дисульфидную группу. Силикагель, модифицированный тиольными группами, получали иммобилизацией на поверхности сульфанилпропил(три-этокси)силана. Силикагель, модифицированный дисульфидными группировками, получен окислением силикагеля с привитыми сульфанилпропильными группами  $((\text{CH}_2)_3\text{SH})$  элементарным йодом. Синтезированные таким путем модифицированные силикагели извлекают Pd(II) из растворов хлороводородной кислоты в диапазоне кислотности от 6 М HCl до разбавленных растворов с pH 4 с коэффициентом распределения  $10^4$ - $10^5$  см<sup>3</sup>/г и временем установления сорбционного равновесия 5 мин [48, 49].

Кремнийорганический сорбент, содержащий тиольные группы получали химической иммобилизацией сульфанилпропил(триэтокси)силана на силикагеле для колоночной хроматографии (фракция 0,06-0,16 мм, удельная поверхность ~500 м<sup>2</sup>/г, средний диаметр пор 6 нм) [50]. Концентрацию привитых к поверхности силикагеля SH-групп определяли обратным тиолометрическим и иодометрическим титрованием навески сорбента. Содержание привитых тиольных групп составляло  $0,87 \pm 0,03$  ммоль/г. Сорбционное концентрирование Au(III) осуществляли в растворах хлороводородной кислоты от 6 М HCl до растворов с pH 8,0 с временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. Коэффициенты распределения составляют  $1,65 \cdot 10^4$ - $1 \cdot 10^5$  см<sup>3</sup>/г.

Силикагель с химически связанным 4-(2-пиридилазо)резорцином получен методом одностадийного модифицирования поверхности кремнезема с помощью реакции Манниха с участием 3-аминопропилтриэтоксисилана и параформальдегида. Концентрацию привитых молекул ПАР определяли спектрофотометрическим методом, растворяя навеску химически модифицированного кремнезема в щелочи и измеряя интенсивность поглощения полученного раствора при  $\lambda=485$  нм [51]. Сорбент

количественно извлекает при pH 6,8-7,0 ионы Pb(II), Cd(II) и Ni(II) из природных вод.

Синтез гибридного сорбента, содержащего в своем составе хитозан, демонстрирует сложность процесса, его проводят многоступенчатой сборкой сорбционного слоя на поверхности силикагеля [51]. Первая стадия сборки включает химическое модифицирование силикагеля 3-аминопропил(триметокси)силаном. Полученный таким путем сорбент Sil-NH<sub>2</sub> обрабатывается глутаровым альдегидом, а затем гибридный материал Sil-Glut вводят в реакцию с хитозаном, предварительно растворенным в 0,8%-ной уксусной кислоте. Синтезированный на этой стадии Sil-Quit далее снова вводят в реакцию с глутаровым альдегидом для связывания части аминогрупп химически иммобилизованного на силикагеле хитозана. Величина удельной поверхности полученного сорбента составляет 8 м<sup>2</sup>/г, т.е. существенно меньше по сравнению с немодифицированным силикагелем (395 м<sup>2</sup>/г). Количество хитозана на поверхности силикагеля для сорбента Sil-Quit-R составляет 20,2 ± 0,5 мг/г.

Золь-гель методом называют процесс образования геля через стадию золя. Сюда же включается и образование порошковых материалов, строго говоря, не являющихся гелями. Существуют две основные возможности получения золь с дальнейшим получением геля [52]:

1) Формирование из молекул, способных к полимеризации (поликонденсации) в результате гидролиза («алкоксидные гели»).

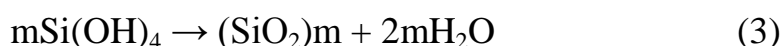
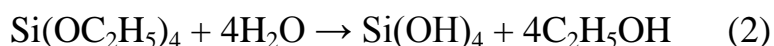
2) Формирование из частиц, диспергированных в жидкой среде, трехмерной сетки («частичные гели»). Эти частицы обычно получают из высокодисперсных оксидов, производимых промышленностью (например, из аэросила), а также из алкоксидов осаждением при высоких pH.

Рассмотрим основные стадии золь-гель метода получения кремнеземных материалов из широко используемого алкоксида – тетраэтоксисилана (ТЭОС) [53]:

1) На начальной стадии золь-гель синтеза выбираются кремнеземный предшественник, катализатор реакции гидролиза (кислота или щелочь),

определяется соотношением реагентов, величина рН, температура, продолжительность и порядок смешивания компонентов.

2) Осаждение с образованием золя, геля или осадка. В результате реакций гидролиза и полимеризации алкоксидов происходит формирование пространственной структуры. Кислотный гидролиз алкоксидов ТЭОС с последующей конденсацией может быть описан следующими стехиометрическими уравнениями:



3) Далее следует старение (созревание) геля. На этой стадии происходит синерезис – выделение воды в ходе продолжающейся химической реакции поликонденсации. Прочность геля увеличивается из-за агрегации частиц, срастания и уплотнения структуры;

4) Сушка геля – удаление жидкости из пространственной структуры геля. При выпаривании жидкости из геля, капиллярное давление, возникающее в мелких порах, может стать очень большим, так например, в порах размером 1 нм возникает давление порядка  $1,5 \cdot 10^8$  Па. Как правило, присутствие некоторого распределения пор по размерам приводит к схлопыванию пористой структуры. Поэтому для поддержания целостности геля необходимо минимизировать либо перепад давления, либо само капиллярное давление. Одним из подходов к минимизации капиллярного давления является добавление органических молекул, которые противостоят сушке за счет более равномерного распределения давления в структуре геля;

5) Термообработка. Воздействие высокой температуры на материал в течение длительного периода времени, приводящее к агломерации и уменьшению площади поверхности, а так же к кристаллизации в различные структурные формы.

Можно выделить основные достоинства получения сорбентов данным методом: это способность поддерживать высокую чистоту получаемых материалов (из-за чистоты исходных материалов); возможность изменять

физические характеристики поверхности (распределение размеров пор и объем пор); возможность ввести несколько компонентов в одну стадию. Но недостатки использования золь-гель метода достаточно существенны: требуются весьма труднодоступные модификаторы с алкоксильной группой; процесс синтеза довольно продолжительный и сложный; образцы, полученные по золь-гель методу с включенными органическими соединениями, характеризуются, как правило, невысокой термостабильностью и низкой механической прочностью, легко подвержены истиранию.

На примере получения сорбента золь-гель методом для извлечения Cd(II) из водных растворов рассмотрим трудоемкость данного процесса [54]. Навеску  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  массой 1,92 г растворяли в 40 мл метанола, 40 мл воды и 4 мл 3-[2-(2-аминоэтиламино)этиламино]пропил-триметоксисилане ( $\text{A}_3\text{PTS}$ ) и перемешивали 1 ч. Затем в раствор добавляли 0,1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  (рН 5) и перемешивали при 60°C 30 мин. Гель образовался через 48 ч при комнатной температуре, затем профильтрован и промыт 1 М  $\text{HCl}$  до тех пор, пока концентрация кадмия перестанет определяться на атомно-абсорбционном спектрометре. Полученный гель нейтрализовали 0,1 М  $\text{NaHCO}_3$  до рН 7,5, отфильтровывали, промывали деионизованной водой и высушивали в вакууме при 60°C в течение 12 ч. Далее сорбент просеивали через сито с диаметром пор 0,07-0,15 мм. Сорбционная емкость полученного сорбента при оптимальных условиях (рН 4,0-8,0, время контакта фаз 20 мин) достаточно высокая и составляет 77,2 мг/г, но ряд недостатков ограничивает использование таких сорбентов.

В настоящее время предложен большой ассортимент сорбентов с нековалентно модифицированными аналитическими реагентами. Данный метод подразделяется на два способа модифицирования поверхности:

- 1) импрегнирование позволяет эффективно использовать гидрофобные реагенты для модифицирования поверхности сорбента. Процедура синтеза достаточно проста: сорбент обрабатывают достаточно концентрированным раствором гидрофобного реагента в подходящем летучем органическом

растворителе, затем испаряют растворитель и реагент покрывает поверхность сорбента.

2) иммобилизация заключается в удерживании реагентов на поверхности кремнезема за счет электростатических, донорно-акцепторных, гидрофобных и других взаимодействий. Модифицирование органических реагентов на поверхности твердых тел данным способом часто улучшает их химико-аналитические свойства.

Широкий обзор сорбционных материалов с нековалентно иммобилизованными на кремнеземах реагентами, способными к ионному обмену или комплексообразованию представлен в монографиях [55, 56].

Получены эффективные сорбенты для сорбции и разделения олефинов/парафинов на подложке с высокой удельной поверхностью двумя методами импрегнирования: диспергирование катионов Ag толщиной в монослой при нагревании и начальной влажной пропиткой. Сорбенты, полученные вторым способом позволяют более селективно извлекать олефины с высокой скоростью установления равновесия.  $\text{AgNO}_3$  диспергируется на трех подложках ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  и MCM-41) с помощью влажной пропитки, затем оксиды нагревают до  $105^\circ\text{C}$  в течение 4 ч для удаления растворителя (в данном случае воды). Химия поверхности подложки играет важную роль в адсорбции олефинов. Поверхность кремния (на силикагеле и MCM-41) обеспечивает лучшую адсорбцию из-за отсутствия участков кислот Льюиса (в отличие от  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), и, следовательно, атомы Ag в этих сорбентах более способны образовывать  $\pi$ -комплексообразующие связи с олефинами [57].

Описаны сорбенты, полученные импрегнированием силохрома С-120 8-гидроксихинолином, 5,7-дибром-8-гидроксихинолином. 8-гидроксихинолин перемешивали в хлороформе с матрицей, а 5,7-дибром-8-гидроксихинолин в ацетоне [58]. Полученные смеси после равномерного распределения сорбента по дну колбы оставляли на сутки для испарения растворителя. Средняя емкость составила 60 мкмоль/г. Силохром С-120, модифицированный 8-гидроксихинолином, при pH 5,8-8,1 и времени контакта 20 мин эффективно

сорбирует медь с емкостью 282 мкг/г. Сорбент с функциональными группами 5,7-дибром-8-гидроксихинолина сорбирует медь при pH 5,1-6,0 в течение 30 мин, сорбционная емкость достигает 380 мкг/г. Методика применена для определения меди в речной и сточной воде.

Авторы работ [59, 60] предложили предварительно экстрагировать импрегнированный реагент в хлороформ в виде ионного ассоциата с хлоридом метилтрикаприламмония (Aliquat 336 и Calcon или Zincon и Aliquat 336), а затем после обработки силикагеля удалять хлороформ выпариванием. Импрегнированные реагенты достаточно прочно закреплены на поверхности, благодаря этому сорбируемые металлы десорбировали растворами HCl и HClO<sub>4</sub>, а реагент оставался на поверхности для дальнейшего использования.

В работах [61-64] предложено механически импрегнировать оксиды кремния растворами комплексообразующих реагентов в гексане. Были получены и охарактеризованы силикагели, модифицированные 2-меркаптобензтиазолом [61], который количественно извлекает Ag(I) из проб воды (pH 4, сорбционная емкость равна 81,5 мкмоль/г); 2,2'-дипиридил-3-[(4-амино-5-меркапто)-1,2,4-триазол] гидразином [62, 63] используется для концентрирования Cu(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II), Co(II) и Cd(II) (извлекаются при разных условиях сорбции); 1-нитрозо-2-нафтолом одновременно количественно извлекаются Co(II) и Ni(II) [64].

Ксиленоловый оранжевый импрегнировали на поверхность анионита на основе кремнезема с четвертичным аммонием за счет электростатического взаимодействия при pH > 1,8 [65]. Полученный сорбент был эффективно использован для определения Pb(II) в природной воде и продуктах питания, сорбционная емкость по металлу составила 1,2 мкмоль/г при pH 4,4-5,5.

Процедура импрегнирования сорбентов аналитическими реагентами нетрудоемка и проста, однако получаемые сорбенты мало пригодны для работы в динамических условиях, отличаются низкой стабильностью и, соответственно, не обеспечивают достаточной воспроизводимости аналитических результатов.

Основным достоинством этого способа модифицирования поверхности является универсальность – применимость для иммобилизации различных



малорастворимых в воде аналитических реагентов. С использованием методов ЯМР и ИК-спектроскопии показано, что кроме диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий существенный вклад в удерживание реагентов вносит образование водородных связей между донорными атомами реагентов и силанольными группами поверхности.

Существует целый ряд органических реагентов-комплексобразователей, которые в своем составе содержат отрицательно заряженные группы (карбоксильные, фосфорнокислые, сульфогруппы и др.), но непосредственное закрепление данных реагентов не возможно из-за взаимного отталкивания поверхностных гидроксильных групп неорганических оксидов и отрицательно заряженных групп реагентов. Поэтому для устойчивого закрепления необходимым условием является предварительное модифицирование поверхности неорганических оксидов промежуточным полимерным слоем, имеющем в своем составе группы, способные к взаимодействию как с гидроксильными группами поверхности, так и с кислотными группами органических реагентов. В работах для иммобилизации поверхности кремнезема [66, 67] в качестве полиамина был выбран полигексаметиленгуанидин (ПГМГ), который прочно закрепляется на поверхности оксидов за счет многочисленных водородных связей между аминогруппами полиамина и поверхностными гидроксогруппами неорганического оксида. Далее закрепление органического реагента происходит за счет электростатического взаимодействия отрицательно заряженных групп реагента с протонированными аминогруппами ПГМГ.

## **1.2 Сорбционно-спектроскопические методики определения ионов металлов с использованием нековалентно модифицированных неорганических оксидов**

Сорбционное концентрирование в сочетании с последующим измерением аналитического сигнала на поверхности сорбента позволяет на несколько порядков понизить предел обнаружения определяемых компонентов, а

использование сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных специфическими аналитическими реагентами, дает возможность улучшить селективность анализа, избавиться от мешающего влияния матрицы.

Для перевода определяемого соединения в фазу сорбента применяют различные способы: а) определяемый ион металла вначале поглощают ионитом, а затем «проявляют», обрабатывая его реагентом, который образует с сорбентом окрашенное соединение; б) определяемое вещество сначала переводят в комплексное соединение путем взаимодействия с органическим или неорганическим реагентом или в ионный ассоциат в растворе, а затем сорбируют ионитом или немодифицированным сорбентом; в) анализируемое вещество извлекают из раствора сорбентом, модифицированным соответствующим органическим аналитическим реагентом. Последний способ является наиболее перспективным. Во-первых, ионная сила раствора в меньшей степени влияет на образование окрашенного соединения в фазе сорбента, чем в растворе. Во-вторых, реагент, влияющий на состояние химического равновесия в исследуемой системе, практически не переходит с поверхности сорбента в водную фазу.

Дальнейший анализ ионов металлов может производиться по двум основным способам:

– сорбционное концентрирование определяемого компонента с последующим элюированием (чаще всего 0,1 – 1 М растворами минеральных кислот, реже – специфическими реагентами) и определением содержания компонента в элюате атомно-спектроскопическими методами;

– сорбционное концентрирование определяемого компонента с последующим определением его содержания в фазе сорбента спектрофотометрическим или люминесцентным способом: с предварительным «проявлением» определяемого компонента и без «проявления».

### **1.2.1 Сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-атомно-абсорбционное определение ионов металлов**

Для концентрирования и выделения металлов в работе [68] использовался кремнезем, модифицированный полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой ( $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin). В статическом режиме количественное (99 %) извлечение  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Al(III)}$  с помощью  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin достигается из растворов с pH 4–7,  $\text{Mn(II)}$  – pH 5,5–7,0. Максимальная степень извлечения свинца(II) достигается при pH 4–5 и не превышает 85 %. Щелочные металлы не извлекаются в исследованном диапазоне pH, а заметное извлечение  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$  наблюдается при pH > 6,5. При pH 4–5 достигается количественное отделение цветных и тяжелых металлов от щелочных и щелочно-земельных элементов. При pH 5 в динамическом режиме достигается групповое концентрирование ионов металлов  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Oxin. Сорбированные элементы элюировали 1 М растворами HCl или  $\text{HNO}_3$  и определяли концентрацию атомно-эмиссионным методом с ИСП. Разработанную методику применяли для определения металлов в речных и питьевых водах.

Силикагель, иммобилизованный цинконом, предложено использовать для концентрирования ионов  $\text{K(I)}$ ,  $\text{Mg(II)}$ ,  $\text{Ca(II)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mo(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Cr(III)}$  из водных растворов их солей при pH 1-9 [69]. Разработана методика сорбционного атомно-абсорбционного определения ионов указанных металлов после их элюирования с поверхности модифицированного сорбента растворами хлороводородной и хлорной кислот. Цинкон используют как для разделения элементов, так и для очистки растворов ряда солей от примесей  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ .

### **1.2.2 Сорбционно-фотометрическое и сорбционно-люминесцентное определение ионов металлов**

Между светопоглощением твердой фазы сорбента и концентрацией сорбированного на его поверхности вещества существует линейная зависимость.

Применение основанного на этом наблюдении метода, получившего название *твердофазной спектрофотометрии*, позволяет значительно повысить чувствительность анализа по сравнению с измерением светопоглощения определяемого вещества после его элюирования в раствор. В зависимости от способа измерения аналитического сигнала различают твердофазную спектрофотометрию, спектроскопию диффузного отражения, твердофазную люминесценцию, а также цветометрию. Одним из основных требований, предъявляемых к сорбентам в этих методах, является их малая собственная окраска или люминесценция, обеспечивающая минимальное значение контрольного опыта.

Кремнезем нековалентно модифицированный четвертичным аммонием и ксиленовым оранжевым использован в качестве сорбционного материала для селективного концентрирования и определения Pb(II) в природной воде и продуктах питания с помощью спектроскопии диффузного отражения [70]. Концентрацию металла определяли по градуировочному графику, построенному при 580 нм, предел обнаружения составил 2 мкг/л при сорбции из 100 мл раствора. Исследовано мешающее влияние сопутствующих ионов металлов.

Силикагель, иммобилизованный 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом был предложен в качестве сорбента для концентрирования Cu(II) и Zn(II) из природных и водопроводных вод с последующим определением спектроскопией диффузного отражения, так как при контакте с металлами сорбент окрашивается в фиолетовый цвет [71]. рН количественно извлечения металлов различны, поэтому возможно раздельное определение металлов при совместном присутствии, максимум СДО расположен при 570 нм. Концентрацию металлов определяли в пределах 0,65-13 мкг/л, пределы обнаружения составили 10 и 15 мкг/л соответственно.

Изучено взаимодействие Zn(II) с нековалентно иммобилизованным на кремнеземе 1,10-фенантролином в присутствии бромфенолового синего [72]. Установлены оптимальные условия реакции и состав образующихся на поверхности разнолигандных комплексов. Разработаны сорбционно-

спектрофотометрическая методика для определения цинка с пределом обнаружения 0,011 мг/л, линейность градуировочного графика сохраняется в диапазоне концентраций 0,01-0,3 мг/л. Методика применена для определения подвижных форм цинка в почве.

Для сорбционно-фотометрического определения железа предложены сорбенты на основе неорганических оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой [73]. Сорбенты количественно извлекают железо(II) из растворов с pH 4,0-8,0 и временем установления сорбционного равновесия 5 мин. Образование окрашенных комплексов железа(II) на поверхности сорбентов использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения. Линейность градуировочных графиков сохраняется до 6-8 мкг/0,1 г, предел обнаружения составляет 0,02-0,05 мкг/0,1 г. Методики использованы при определении железа в природных водах.

На основе кремнезема модифицированного ПГМГ и нитрозо-р-солью разработаны методики сорбционно-фотометрического определения Pd(II) и Co(II) [74]. Комплексы окрашивают поверхность сорбента в красно-коричневый цвет, спектры диффузного отражения идентичны, но благодаря различию условий количественно концентрирования металлов, возможно определение металлов при одновременном нахождении в растворе. Линейность градуировочных графиков сохраняется в диапазонах 0,3-5 и 2-15 мкг/0,1 г сорбента для палладия и кобальта, соответственно, пределы обнаружения равны 0,1 и 0,5 мкг/0,1 г.

Найдены оптимальные условия сорбции ионов индия на силикагеле силохром С-120 с иммобилизованным на нем 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом [75]. Диапазоны pH образования комплекса и оптические характеристики в растворе и на сорбенте совпадают. Спектроскопические характеристики комплекса на поверхности сорбента были определены спектроскопией диффузного отражения. Линейные зависимости сохраняются в диапазоне концентраций индия 1-16 мкг. Предложена новая тест-форма для

определения индия в фазе сорбата методом спектроскопии диффузного отражения с пределом обнаружения 20 нг/мл.

Изучены протолитические и оптические свойства силохрома С-120 с иммобилизованным на его поверхности 4-(2-тиазолилазо)резорцином и химико-аналитические условия его взаимодействия с ионами U(VI), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Co(II), Pd(II), Fe(II, III) [76]. Сорбент используют для тестового определения методом спектроскопии диффузного отражения ионов Co(II), Pd(II) и U(VI) в концентрации 0,005-0,03 мкг/мл, а также для определения палладия и урана в реальных объектах.

Количественное извлечение ионов никеля с последующим определением концентрации в фазе осуществляли на силохроме СХ-120, иммобилизованном бензилдиоксимом (БД) и диметилглиоксимом (ДГ) [77]. При взаимодействии бесцветных реагентов с никелем образуются окрашенные комплексы, спектры диффузного отражения имеют максимумы при 550 нм (для СХ-ДГ) и при 430 и 550 нм (для СХ-БД). Линейность градуировочного графика наблюдается для сорбатов СХ-БД от 5 до 20 мкг/15 мл, для сорбатов СХ-ДГ от 10 до 50 мкг/15 мл. Пределы обнаружения никеля с БД составляют 0,3 мкг/мл, с ДГ – 0,6 мкг/мл

На основе силикагеля, иммобилизованного люцигенин(бис-N-диметилдиакридил) нитратом, получен новый твердофазный хемилюминесцентный сорбент для определения V(IV) и Fe(II) [78]. Градуировочный график сохраняет линейность в пределах  $2 \cdot (10^{-5} - 10^{-2})$  моль/л, предел обнаружения V(IV) составляет 0,7 мг/л, Fe(II) — 0,8 мг/л. Определению металлов не мешают Al(III), Zn(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ag(I), Hg(II) в количестве 0,1 моль/л. На одной порции сорбента, иммобилизованного данным реагентом, можно провести более 200 анализов в проточном режиме без дополнительной регенерации.

Кремнезем, последовательно нековалентно модифицированный полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, извлекает алюминий(III) со степенью извлечения >99 % из растворов с pH 4-6 и временем установления сорбционного равновесия 5 мин [79]. При облучении

ультрафиолетовым светом поверхностные комплексы алюминия(III) с 8-оксихинолин-5-сульфокислотой люминесцируют желто-зеленым светом ( $\lambda_{\text{max}} = 485$  нм), что было использовано при разработке методики сорбционно-люминесцентного определения алюминия. Предел обнаружения алюминия составляет 0,02 мкг/0,1 г сорбента, линейность градуировочной зависимости сохраняется до 2 мкг/0,1 г. Исследовано мешающее влияние различных катионов и анионов.

### 1.2.3 Тест-методы

Сорбенты, модифицированные хромофорными реагентами, применяются в визуально-тестовых методах. Использование тест-методов при определении ионов металлов имеет ряд преимуществ: они экспрессны, не требуют существенной подготовки пробы и использования сложных приборов, лабораторного оборудования и обученного персонала. Аналитическим сигналом служит интенсивность или тон окраски, определяемые визуально или с помощью портативных приборов; время появления окраски; длина окрашенной зоны индикаторной трубки. Распространение получили индикаторные бумаги и полоски, индикаторные трубки, порошки, таблетки.

Разработаны визуальные тесты для определения ионов кобальта и висмута в питьевой и природных водах при их содержании на уровне ПДК [80]. Тесты основаны на образовании тетратиоцианокобальтатом и тетраиодидом висмута окрашенных ионных ассоциатов на поверхности силикагеля. Сорбцию можно проводить как в статическом, так и в динамическом режимах. Определению не мешают макро- и микрокомпоненты природной воды.

Разработаны тест-методики определения меди, железа и кобальта с пределами визуального обнаружения 0,05, 0,01 и 0,1 мкг соответственно, с использованием тест-средств (тест-шкал и индикаторных трубок) на основе кремнезема, последовательного модифицированного полигексаметиленгуанидином и рядом сульфопроизводных органических

реагентов: 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты, 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты, пирокатехин-3,5-дисульфокислоты, 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислоты и 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты [81]. Определены оптимальные условия сорбции и диапазоны определяемых содержаний. В другой работе этих же авторов предложен способ получения тест-шкалы на основе кремнеземных тканей, модифицированных полиаминами и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой для определения содержания Fe(II) [82]. Предел визуального обнаружения железа(II) составляет 0,005 мкг/мл, диапазон определяемых содержаний от 0,01 до 5 мкг/мл.

Достоинства метода индикаторных трубок - это возможность достоверного тест-определения не по степени изменения окраски или тона тест-средства, а по легко измеряемой длине окрашенной зоны, так как в данной методе наблюдается пропорциональная зависимость между длиной окрашенной зоны индикаторного порошка, помещенного в индикаторную трубку, и концентрацией определяемого компонента [83].

На основании изучения зависимости чувствительности определений от физико-химических характеристик индикаторных порошков, скорости и способа поступления анализируемого раствора в индикаторную трубку, а также ее длины и внутреннего диаметра сформулированы требования к выбору индикаторных реакций- схем и вариантов анализа [84]. Для обеспечения высокой точности определения элементов время прохождения анализируемого раствора через индикаторную трубку должно в 10 - 20 раз превышать характерное время химической реакции.

Для получения индикаторных порошков проводили нековалентную иммобилизацию аналитических реагентов непосредственно в индикаторной трубке на обращенно-фазовых силикагелях и ионообменниках на основе силикагеля или включали аналитические реагенты в ксерогели кремниевой кислоты: в работе [85] для определения Co(II), Fe(II, III), Cu(II) или суммарное содержание Cu(II), Co(II), Ni(II) определяли с помощью иммобилизованных реагентов 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 1-нитрозо-2-нафтол, 2,2'-дипиридил, 1,10-



фенантролин, родизонат натрия, диэтилдитиокарбамат свинца; для определения Sn(II) силикагель модифицировали фосфорномолибденовыми гетерополисоединениями [86]; для Cu(II) и Fe(III) - 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленовым оранжевым [87].

### **Заключение**

Для концентрирования и определения микроколичеств металлов предложено огромное количество разнообразных сорбентов различающихся как природой матрицы, так и природой функциональных групп.

Органополимерные сорбенты характеризуются высокой сорбционной емкостью, однако расположение функциональных групп в объеме зерна сорбента приводит к значительным временам установления сорбционного равновесия за счет достаточно низкой скорости диффузии ионов металлов в зерне сорбента, что в свою очередь удлиняет время проведения анализа и значительно усложняет десорбцию элементов.

Лучшими сорбционными характеристиками обладают поверхностно модифицированные сорбенты, функциональные группы которых расположены на поверхности твердых матриц. К этому классу могут быть отнесены сорбенты на основе сверхсшитого полистирола, пенополиуретанов, неорганических оксидов, полимерных волокон, химически или не ковалентно модифицированных различными функциональными группами. Расположение функциональных групп на поверхности приводит к невысоким значениям сорбционной емкости. Однако при извлечении низких и сверхнизких концентраций элементов значение сорбционной емкости не является принципиально важным, особое значение приобретает достижение высоких скоростей установления сорбционного равновесия, необходимых при концентрировании элементов из достаточно больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента.

На эффективность концентрирования значительное влияние оказывает природа функциональной группы, наиболее сильно проявляющееся при

использовании комплексообразующих сорбентов. Чем выше константы устойчивости комплексов металлов с функциональными группами, закрепленными на поверхности, тем шире диапазон кислотности растворов из которых достигается количественное извлечение ионов металлов.

Сорбенты на основе неорганических оксидов, характеризующиеся отсутствием явления набухания и собственной окраски широко используются в различных вариантах сорбционно-спектроскопического определения элементов, включающего предварительное сорбционное концентрирование и последующее определение элементов непосредственно на поверхности сорбентов или в десорбирующих растворах.

Нековалентное закрепление сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов на поверхности неорганических оксидов, предварительно модифицированных полимерными аминами, имеет ряд преимуществ по сравнению с другими способами: простота синтеза с использованием водных растворов, сохранение хромофорных свойств закрепленных реагентов, возможность образования поверхностных координационно-насыщенных комплексов металлов, количественная десорбция элементов растворами неорганических кислот.

Для разработки высокочувствительных методик сорбционно-фотометрического и тест-определения  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Fe(II)}$  выбраны 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфо кислота, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота, 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота, 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота с которыми данные ионы металлов образуют прочные комплексные соединения имеющие интенсивную окраску.

Для группового концентрирования ионов металлов и последующего атомно-эмиссионного определения помимо сульфопроизводных нитрозо-нафтолов выбраны реагенты 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислота (тайрон) и 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфо кислота (ализарин С), образующие в зависимости от кислотности среды прочные комплексы с широким кругом ионов металлов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Глава 2. Исходные вещества, приборы, оборудование и методика эксперимента

#### 2.1 Исходные вещества

Исходные растворы Fe(III), Cu(II), Co(II), Al(III), Cd(II), Zn(II), Pb(II), Cr(III), Mn(II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точных навесок их солей в 0,1 М хлороводородной или азотной кислоте для предотвращения гидролиза. Раствор Fe(II) с концентрацией 1 г/л готовили растворением точной навески  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  в 0,1 М  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Растворы с меньшими концентрациями металлов готовили разбавлением исходных в деионизованной воде.

Для создания необходимого значения pH растворов в диапазоне 3,8-6,2 использовали ацетатный буферный раствор, приготовленный из 1 М NaOH и 1 М  $\text{CH}_3\text{COONa}$  квалификации «х.ч.», в диапазоне pH 7,0-8,0 - гидрокарбонатный буферный раствор, приготовленный из 1 М NaOH и 1 М  $\text{NaHCO}_3$  квалификации «х.ч.», pH 8,0-8,5 – аммиачный буферный раствор, приготовленный из 1 М  $\text{NH}_4\text{OH}$  и 1 М  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Для создания pH в диапазоне 1-3 использовали разбавленные растворы HCl или  $\text{HNO}_3$ .

HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , NaOH имели квалификацию «ос.ч.».

Исходный 1 М раствор  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  готовили растворением навески препарата квалификации «х.ч.» в деионизованной воде. Для восстановления Fe(III) и Cu(II) использовали 0,001-1 М растворы  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  приготовленные разбавлением исходного раствора деионизованной водой.

Для окисления Co(II) до Co(III) использовали 0,1 М  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  и 3%  $\text{H}_2\text{O}_2$  квалификации «х.ч.».

В качестве основы для синтеза сорбентов использовали неорганические оксиды  $\text{SiO}_2$  фирмы Люминофор (Ставрополь, Россия),  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  фирмы Merck (Германия). Характеристики оксидов приведены в таблице 1.

Раствор (10 %-ный) полигексаметиленгуанидина гидрохлорида (ПГМГ) готовили растворением коммерческого препарата БИОПАГ-Д производства Института эколого-технологических проблем (г. Москва) в деионизованной воде.

Таблица 1. Характеристики неорганических оксидов

Матрица	Размер частиц, мкм	Удельная поверхность, м <sup>2</sup> /г	Диаметр пор, нм
SiO <sub>2</sub>	100-200	120	45
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63-200	256	8-15
ZrO <sub>2</sub>	≤ 10	14	-
TiO <sub>2</sub>	≤ 0,6	10	-

В качестве модификаторов использовали водные растворы органических реагентов:

4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислота (тайрон),

2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-Н-соль, ННС),

1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-Р-соль, НРС),

2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-К-соль, НКС),

3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислота (ализарин С, АС),

(все выше перечисленные препараты имели квалификацию «х.ч.»),

антрахинон-2-сульфокислота (АСК) фирмы Sigma Aldrich, ≥ 97,0 %,

антрахинон-1,5-дисульфокислота (АДСК) фирмы MP Biomedicals, ≥ 98,0 %,

3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (ferrozine, Fz) фирмы Sigma Aldrich, ≥ 97,0 %,

3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (ferene S, FS) фирмы Sigma Aldrich, ≥ 99,0 %.

Растворы реагентов готовили растворением точных навесок коммерческих препаратов в деионизованной воде.

## 2.2 Приборы и оборудование

Спектры поглощения растворов органических реагентов регистрировали на спектрофотометре «Cary 100 Scan» (Varian, Австралия) в кварцевых кюветах (1 см).

Концентрацию металлов определяли в растворах атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой на приборе Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США) с распылительной камерой конструкции Скотта, изготовленной из пластика Rayton, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow. Операционные параметры прибора (таблица 2) выбраны в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя (Perkin-Elmer, США) для данных распылителя и камеры. При определении концентрации металлов использовали эмиссионные линии, имеющие наибольшую интенсивность (таблица 3).

Таблица 2. Операционные параметры атомно-эмиссионного определения элементов с индуктивно связанной плазмой

Мощность генератора	1300 Вт
Плазмообразующий газ	15 л/мин
Промежуточный газ	0,2 л/мин
Распыляющий газ	0,8 л/мин
Распылитель/Распылительная камера	Камера Скотта, изготовленная из пластика райтон, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow
Скорость перистальтического насоса	1,50 мл/мин

Спектры диффузного отражения (СДО) сорбентов в диапазоне 380–720 нм регистрировали на спектрофотокориметре «Пульсар» (Химавтоматика, Россия). Спектры приведены в координатах  $F(R)$  – длина волны, нм, где  $F(R)$  - функция Гуревича-Кубелки-Мунка,  $F(R) = (1-R)^2/2R$ ,  $R$  – коэффициент диффузного отражения.

Спектры ЭПР регистрировали на приборе Alexsys 580 (Bruker, Германия).

Таблица 3. Условия атомно-эмиссионного с индуктивно связанной плазмой определения металлов

Элемент	Длина волны, нм	Предел обнаружения, мкг/мл
Cu	324,754	0,001
Co	228,616	0,001
Fe	259,940	0,002
Cd	228,802	0,0001
Zn	213,856	0,002
Mn	257,610	0,001
Pb	220,353	0,001
Al	396,153	0,001
Ca	317,933	0,001
Mg	285,213	0,001

Для изучения сорбции при повышенной температуре использовали систему термостатированных пробирок соединенных с помощью шлангов с термостатом UTU-2 (Horyzont, Польша) и помещенных в ячейки механического встряхивателя WU-4 (Horyzont, Польша).

pH растворов контролировали при помощи иономера SevenMulti (Mettler-Toledo, Швейцария).

Для прокачивания растворов через микроколону (диаметром 3 мм, высотой 5 см), наполненную сорбентом, использовали перистальтический насос Master Flex L/S (Cole-Parmer Instruments Company, США).

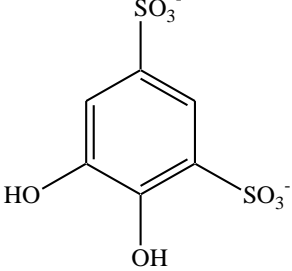
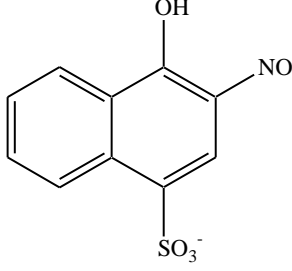
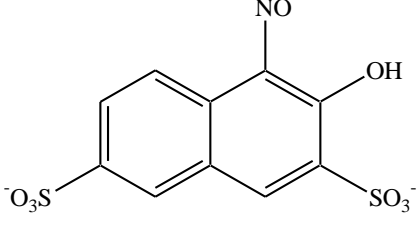
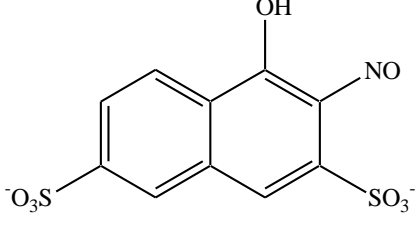
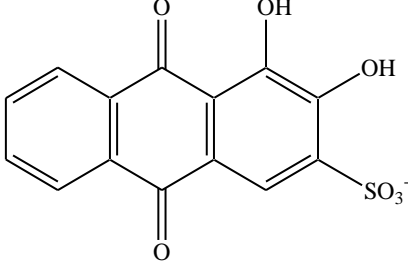
Для расчетов геометрических параметров молекул использовался полуэмпирический метод PM3, реализованный в программе GAMESS. Площадь молекул рассчитывалась для наиболее стабильных конформационных форм,

исходя из полученных геометрических параметров и Ван-дер-Ваальсовых радиусов атомов.

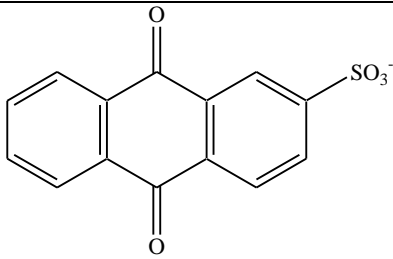
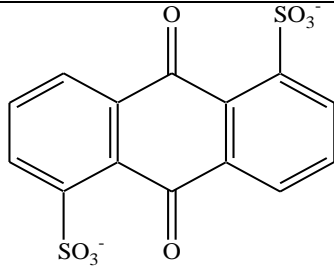
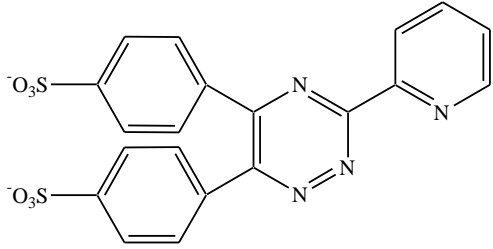
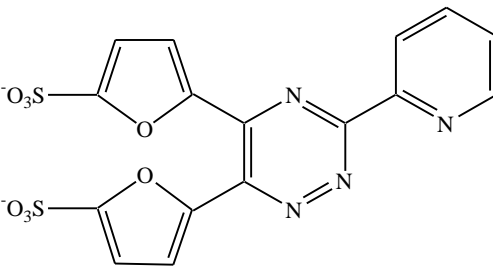
### 2.3 Методика эксперимента

*Синтез сорбентов  $SiO_2$ -ПГМГ-Реагент,  $Al_2O_3$ -ПГМГ-Реагент,  $ZrO_2$ -ПГМГ-Реагент,  $TiO_2$ -ПГМГ-Реагент.* Синтез сорбентов осуществляли по следующей схеме: для активации поверхности  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$  и  $TiO_2$  брали навеску массой 20 г и выдерживали в растворе NaOH с pH 8,0 – 9,0 в течение 1 часа, промывали деионизованной водой до pH 6,0 – 7,0. Поверхность  $Al_2O_3$  активирована фирмой-изготовителем. Затем при постоянном перемешивании со скоростью 2 мл/мин по каплям добавляли 100 мл 10 %-ного раствора ПГМГ. Далее сорбенты промывали деионизованной водой, степень промывки сорбента контролировали качественным анализом промывных вод на ПГМГ с применением индикатора бромфенолового синего по методике [88]. Полученный сорбент высушивали при температуре 60 °С. Затем к полученному сорбенту ( $SiO_2$ -ПГМГ,  $Al_2O_3$ -ПГМГ,  $ZrO_2$ -ПГМГ,  $TiO_2$ -ПГМГ) добавляли  $10^{-7}$  -  $2 \cdot 10^{-3}$  М раствор реагента в зависимости от поставленной задачи, перемешивали в течение 10 мин, раствор декантировали, сорбент дважды промывали деионизованной водой, отделяли от раствора декантацией. Полученные сорбенты высушивали при комнатной температуре на воздухе в течение суток или использовали сразу после синтеза для анализа. Матрицы, функциональные группы сорбентов и их обозначения приведены в таблице 4.

Таблица 4. Матрицы, функциональные группы сорбентов и их обозначение

Матрица	Функциональная группа	Обозначение сорбента
1	2	3
SiO <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;">тайрон</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-тайрон
SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;">нитрозо-Н-соль, ННС</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ-ННС ZrO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС
SiO <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;">нитрозо-Р-соль, НРС</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НРС
SiO <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;">нитрозо-К-соль, НКС</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НКС
SiO <sub>2</sub>	 <p style="text-align: center;">ализариновый красный С, АС</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-АС



1	2	3
SiO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="507 560 997 660">антрахинон-2-сульфоукислота, АСК</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-АСК
SiO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="550 974 965 1075">антрахинон-1,5- дисульфокислота, АДСК</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-АДСК
SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="646 1377 853 1422">ferrozine, Fz</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ-Fz ZrO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz
SiO <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ZrO <sub>2</sub> TiO <sub>2</sub>	 <p data-bbox="646 1736 853 1780">ferene S, FS</p>	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ПГМГ-FS ZrO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS

Десорбцию органических реагентов с поверхности сорбентов проводили обработкой сорбентов растворами хлороводородной, азотной кислот и хлорида натрия различной концентрации. Контроль за распределением органических

реагентов осуществляли по анализу водной фазы спектрофотометрическим методом при длине волны, соответствующей максимуму в спектре поглощения (таблица 5).

Таблица 5. Максимумы спектров поглощения сульфопроизводных органических реагентов

Название реагента	Максимумы спектров поглощения, нм
тайрон	290
нитрозо-Н-соль	383 (pH < 6) 424 (pH > 6)
нитрозо-Р-соль	375
нитрозо-К-соль	383 (pH < 6) 424 (pH > 6)
ализарин С	300 (pH ≤ 3,7) 423 (3,7 – 5,2) 520 (pH ≥ 5,2)
антрахинон-2-сульфо кислота	329
антрахинон-1,5-дисульфокислота	307
ferrozine	283
ferene S	303

*Сорбция ионов металлов.* Сорбцию ионов металлов изучали в статическом и динамическом режимах. Сорбцию в статическом режиме при комнатной температуре проводили в градуированных пробирках с притертой пробкой. Вводили раствор ионов металлов в хлороводородной или азотной кислоте, добавляли кислоту или NaOH для создания необходимой кислотности, деионизованную воду до общего объема 10 мл. В экспериментах, направленных на определение Fe(II) и Cu(I), добавляли 1 мл 0,1 М раствора гидроксилamina для их восстановления. Вносили 0,1 г модифицированного сорбента, пробирку плотно

закрывали и интенсивно перемешивали в течение 1 - 120 мин в зависимости от поставленной задачи. Сорбцию в статическом режиме при повышенных температурах проводили в термостатированных пробирках.

Сорбционное концентрирование в динамическом режиме при комнатной температуре проводили пропусканием растворов металлов объемом от 10 мл до 200 мл через микроколону, заполненную 0,1 г сорбента, со скоростью потока 1-10 мл/мин. Предварительно сорбент, находящийся в микроколонке, кондиционировали пропусканием раствора с рН, при котором проводили дальнейшее концентрирование ионов металлов. Скорости пропускания растворов при кондиционировании и концентрировании были одинаковые.

*Десорбция элементов.* После сорбционного концентрирования в статическом режиме раствор отделяли от сорбента декантацией, сорбент промывали дистиллированной водой, добавляли 10 мл 0,1, 0,5, 1, 2 или 6 М растворы хлороводородной или азотной кислоты и перемешивали 10 мин. Раствор отделяли от сорбента декантацией и определяли содержание элементов в нем атомно-эмиссионным методом.

В динамическом режиме десорбцию элементов осуществляли пропусканием через патрон 5 или 10 мл 0,1, 0,5, 1, 2 М HCl или HNO<sub>3</sub>. Содержание металлов в десорбирующем растворе определяли атомно-эмиссионным методом с ИСП.

### Глава 3. Закономерности сорбционного концентрирования органических реагентов на поверхности неорганических оксидов

Выбор в качестве основы для синтеза сорбентов неорганических оксидов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ) основывался на их преимуществах: они доступны, не имеют собственной окраски, не набухают, механически прочны и химически стойки, а их структурные характеристики возможно варьировать в широких пределах. Промежуточный модификатор поверхности – полигексаметиленгуанидин гидрохлорид (ПГМГ) – является сильным основанием ( $\text{pK}_a = 13,5$ ), поэтому в широком диапазоне pH растворов аминогруппы в молекуле ПГМГ протонированы и имеют эффективный положительный заряд. Это обеспечивает возможность электростатического взаимодействия между отрицательно заряженными сульфогруппами органических реагентов-модификаторов и протонированными аминогруппами ПГМГ. На поверхности неорганических оксидов макромолекулы ПГМГ закрепляются за счет образования многоцентровых водородных связей между аминогруппами и поверхностными гидроксильными группами.

В качестве органических реагентов для нековалентного модифицирования выбраны сульфопроизводные органических комплексообразующих реагентов. Выбор данных реагентов обусловлен тем, что введение сульфогрупп в молекулу реагента снижает  $\text{pK}_a$  его гидроксогруппы по сравнению с несulfированным аналогом и обеспечивает хорошую растворимость реагента и его комплексов с металлами в воде. Слабокислотные группы (карбокисильные, фосфорнокислые и т.д.), входящие в состав органических реагентов, имеют значительно более высокие значения констант ионизации по сравнению с их сульфированными аналогами, а их депротонизация наблюдается в нейтральных и слабощелочных растворах. Реагенты, содержащие в своем составе сульфогруппы, извлекаются кремнеземами, модифицированными полиаминами, в более широком диапазоне pH по сравнению с органическими реагентами, содержащими в своем составе слабокислотные группы [89].

В процессе последовательной обработки неорганических оксидов растворами ПГМГ и органических реагентов на их поверхности образуется супрамолекулярный ансамбль из трех составляющих, связанных между собой межмолекулярными силами. Поверхность матрицы в данном случае может быть представлена как макромолекула с большим количеством гидроксогрупп. Предполагаемая схема сорбента приведена на рисунке 1 на примере молекулы *ferrozine*, адсорбированной на поверхности амминированного кремнезема.

Данный способ позволяет закрепить на поверхности любой органический реагент, имеющий в своем составе сульфогруппы, кроме того, среди широкого перечня сульфопроизводных органических реагентов могут быть выбраны специфические реагенты для создания высокоселективных сорбентов, или реагенты способные взаимодействовать с группой элементов. В последнем случае может быть получен сорбент для группового концентрирования элементов. Кроме того, такой подход позволяет закрепить на поверхности сорбентов различное количество реагента при его наиболее вероятном равномерном поверхностном распределении.

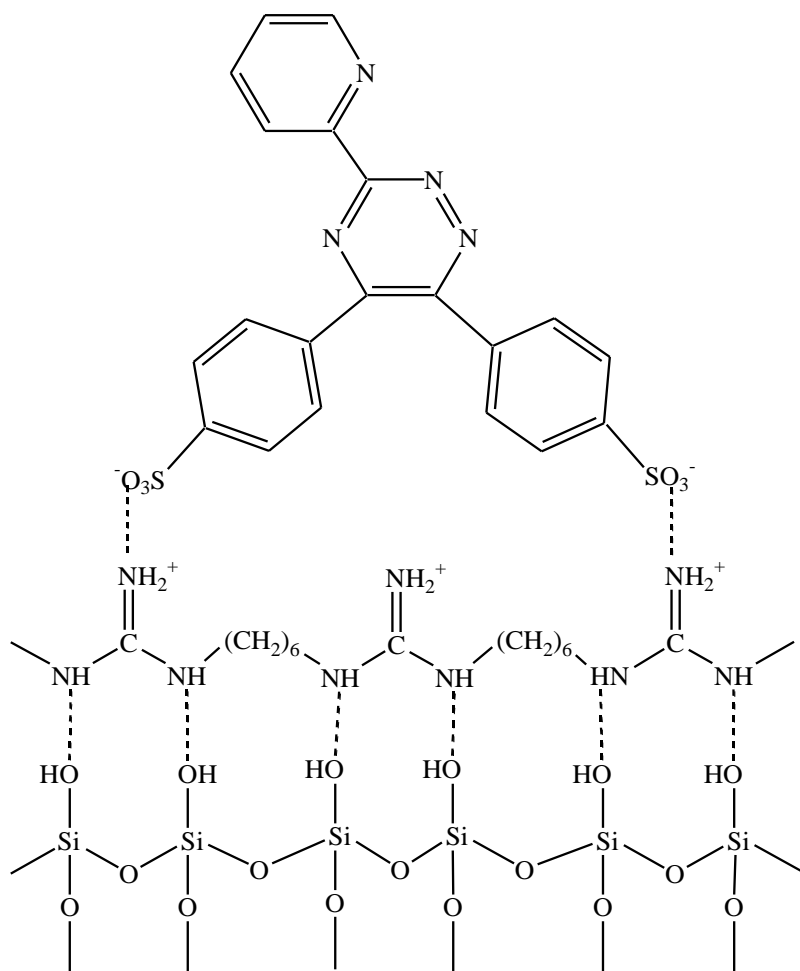


Рисунок 1. Схема поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ и ferrozine

### 3.1 Закономерности закрепления тайрона на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином

Максимальная ( $\geq 92\%$ ) степень извлечения тайрона с концентрацией 0,16 ммоль/л сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ достигается в диапазоне pH 2,5 – 6,0 (рисунок 2). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. Закрепление тайрона на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ осуществляется за счет взаимодействия депротонированных сульфогрупп реагента с положительно заряженными аминогруппами ПГМГ. Данное предположение подтверждается тем, что несulfированный аналог тайрона – пирокатехин – не сорбируется сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в диапазоне pH 2,0 – 7,0.

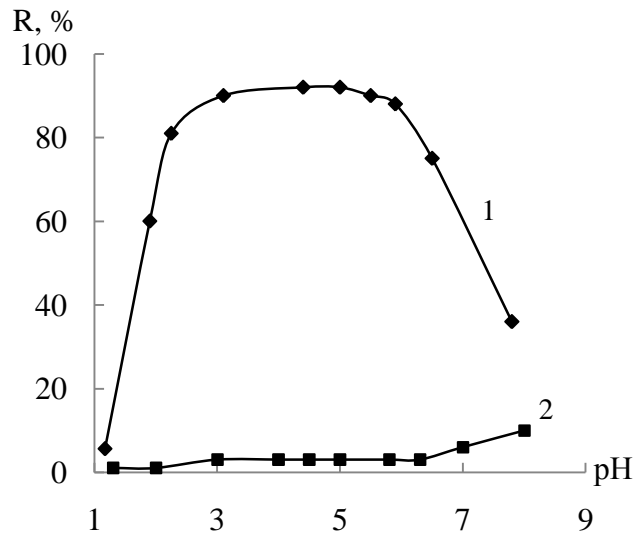


Рисунок 2. Степень извлечения тейрона (1) и пирокатехина (2) сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в зависимости от pH раствора ( $C_{\text{Реагента}} = 0,16$  ммоль/л,  $\lambda = 290$  нм (1),  $\lambda = 276$  нм (2)  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $V=10$  мл)

Максимальная сорбционная емкость  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ по тейрону, составляет 79 мкмоль/г при pH 3,0 и 33 мкмоль/г при pH 6,0 (рисунок 3, кривая 1 и 2). Такое различие в сорбционной емкости связано с тем, что при pH 3,0 сорбция тейрона происходит за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами

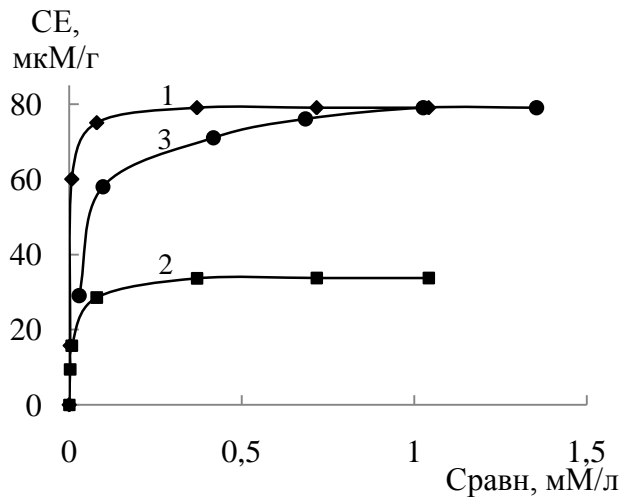


Рисунок 3. Изотермы сорбции тейрона сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в зависимости от pH раствора ( $\lambda = 290$  нм,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, 1 – pH 3,0, 2 – pH 6,0, 3 – сорбция тейрона при pH 6,0, затем при pH 3,0)

реагента и аминогруппами ПГМГ, закрепленными на поверхности силикагеля, и в этом случае молекула тайрона ориентирована перпендикулярно поверхности сорбента (рисунок 4, а). При pH 6,0 закрепление тайрона происходит как за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и аминогруппами ПГМГ, так и за счет взаимодействия депротонированной гидроксигруппы реагента ( $pK_{a1} = 7,7$ ) с аминогруппами ПГМГ, что приводит к плоскопараллельному расположению молекулы тайрона относительно поверхности сорбента (рисунок 4, б). Подобное расположение молекул относительно поверхности сорбента наблюдалось в случае сорбции тайрона на оксиде алюминия [90].

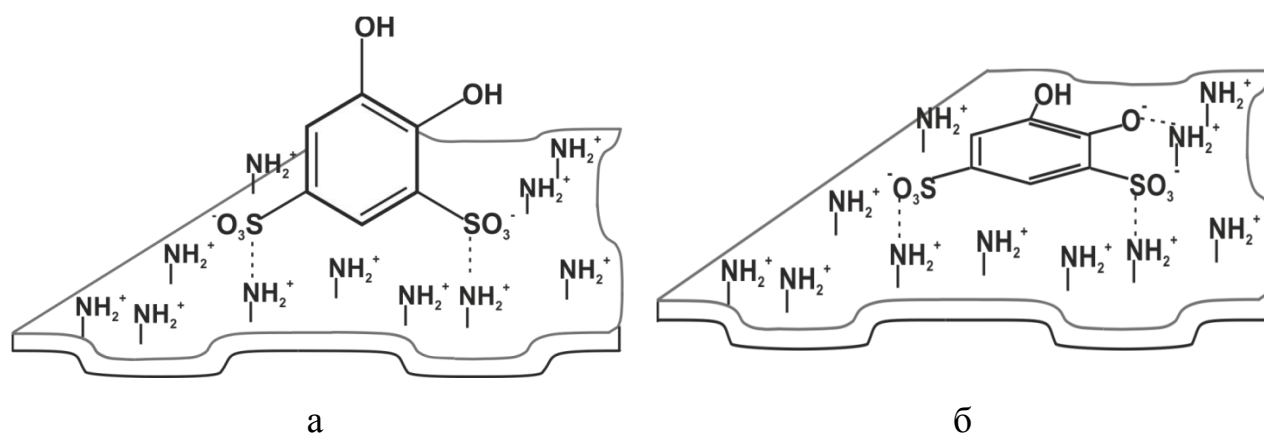


Рисунок 4. Схема расположения молекулы тайрона на амминированной поверхности неорганического оксида в зависимости от pH раствора

Это предположение подтверждается тем, что при последовательной обработке SiO<sub>2</sub>-ПГМГ растворами тайрона сначала при pH 6,0, а затем при pH 3,0 происходит его дополнительная сорбция и итоговая сорбционная ёмкость по тайрону составляет 79 мкмоль/г (рисунок 3, кривая 3). Эта величина совпадает с сорбционной ёмкостью сорбента полученного при pH 3,0. При переходе от pH 6,0 к pH 3,0 происходит изменение ориентации тайрона относительно поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ от плоскопараллельной до перпендикулярной, что приводит к освобождению мест (аминогруппы ПГМГ) для дополнительного закрепления молекул тайрона. Обработка сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон полученного при pH 3,0 растворами с pH 6,0 не приводит к десорбции реагента, о чем свидетельствует



отсутствие характерных полос поглощения тайрона в растворе. Таким образом, для получения сорбента с максимальной поверхностной концентрацией тайрона его необходимо получать при рН 3,0.

### 3.2 Закономерности закрепления сульфопроизводных нитрозоафтолов на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином

Зависимости степени извлечения ННС, НРС, НКС от рН растворов кремнеземом, модифицированным ПГМГ, приведены на рисунке 5. Количественное извлечение (степень извлечения  $\geq 99\%$ ) наблюдается при рН 3,0-6,0 для ННС, имеющей в своем составе одну сульфогруппу и рН 3,0-8,0 для НРС и НКС, имеющих в своем составе две сульфогруппы (рисунок 5, а). Низкая степень извлечения при рН  $< 3,0$  связана с разрушением молекулярного ансамбля за счет протонирования сульфогрупп, входящих в состав органического реагента, а при рН  $> 8,0$  – с увеличением ионной силы раствора. Время установления сорбционного равновесия составляет 5 минут.

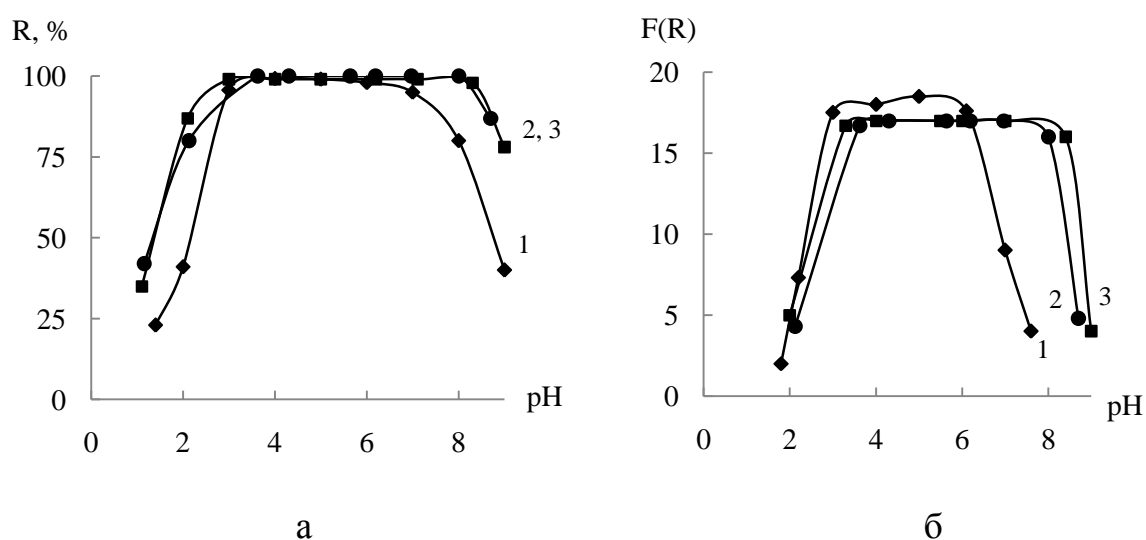


Рисунок 5. Зависимость степени извлечения ННС (1), НРС (2), НКС (3) и интенсивности окраски сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ от рН раствора ( $C_{\text{НРС, НКС}} = 0,27$  ммоль/л,  $C_{\text{ННС}} = 0,29$  ммоль/л,  $\lambda_{\text{ННС, НКС}} = 383$  нм,  $\lambda_{\text{НРС}} = 375$  нм, рН 5,5,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин)

Таким образом, с увеличением числа сульфогрупп в составе органического реагента увеличивается диапазон pH его количественного извлечения. Области pH максимального извлечения реагентов совпадают с областью максимального извлечения ПГМГ [81].

В процессе сорбции ННС и НКС поверхность сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ окрашивается в интенсивный жёлтый цвет. В СДО ННС и НКС, адсорбированных на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ, наблюдается максимум, расположенный при 440 нм (рисунок 6, а). Интенсивность окраски сорбента с поверхностными группами ННС максимальна и постоянна в диапазоне pH 3,0-6,0 (рисунок 5, б). НРС окрашивает поверхность в желто-зеленый цвет. В СДО реагентов наблюдается максимум при 420 нм (рисунок 6, б). Интенсивность окраски НРС и НКС на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ максимальна и постоянна в диапазоне pH 3,0-8,0 (рисунок 5, б).

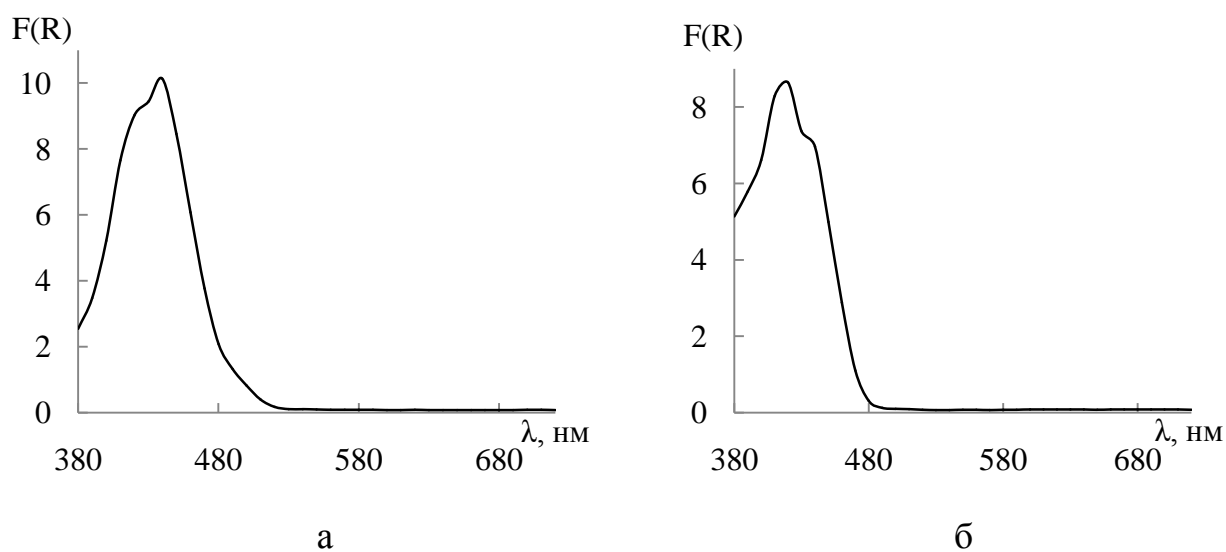


Рисунок 6. Спектры диффузного отражения ННС (а) и НРС (б) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ

( $C_{\text{Реагент}}=1,6$  мкмоль/г, pH 5,5,  $m_{\text{сорб}}=0,1$  г,  $V=10$  мл,  $t_{\text{сорб}}=5$  мин)

Изотермы сорбции реагентов на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ имеют L-образный вид (рисунок 7). Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 42 мкмоль/г для НРС, НКС и 86 мкмоль/г для ННС соответственно.

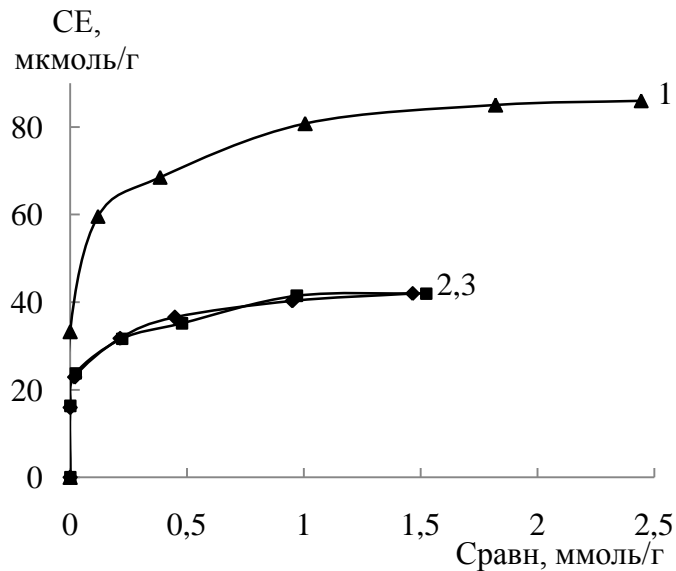


Рисунок 7. Изотермы сорбции ННС (1), НРС (2) и НКС (3) на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ ( $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $\text{pH} 5,5$ ,  $\lambda_{\text{ННС,НКС}} = 383$  нм,  $\lambda_{\text{НРС}} = 375$  нм)

Как видно из рисунка 7, емкость по НРС и НКС в два раза меньше емкости ННС, при этом отличие в размере молекул незначительно. Такое различие в сорбционной емкости, при сопоставимых размерах и структуре молекул, связано с их пространственным расположением относительно поверхности сорбента. НРС и НКС, имеющие в своем составе две сульфогруппы, располагаются параллельно поверхности сорбента, а ННС, имеющая в своем составе одну сульфогруппу, - перпендикулярно поверхности сорбента. Таким образом, максимально достигаемая поверхностная концентрация реагента зависит от количества сульфогрупп в его составе.

### 3.3 Закономерности закрепления производных антрахинона на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином

Для определения влияния количества сульфогрупп в реагенте исследовали сорбцию производных антрахинона: ализарина С, антрахинон-2-сульфоукислоты и антрахинон-1,5-дисульфокислоты кремнеземом, модифицированным ПГМГ. Данные реагенты отличаются количеством сульфогрупп и их расположением в молекуле реагента (таблица 4).

Диапазоны рН максимального извлечения реагентов практически совпадают: антрахинон-2-сульфо кислота и ализарин С, имеющие в своем составе одну сульфогруппу, имеют максимальную степень извлечения при рН 3,0 - 6,5 (степень извлечения  $\geq 96\%$  и  $\geq 86\%$ , соответственно), антрахинон-1,5-дисульфокислота (степень извлечения  $\geq 93\%$ ) – рН 3,0 - 7,0 (рисунок 8). Время достижения сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

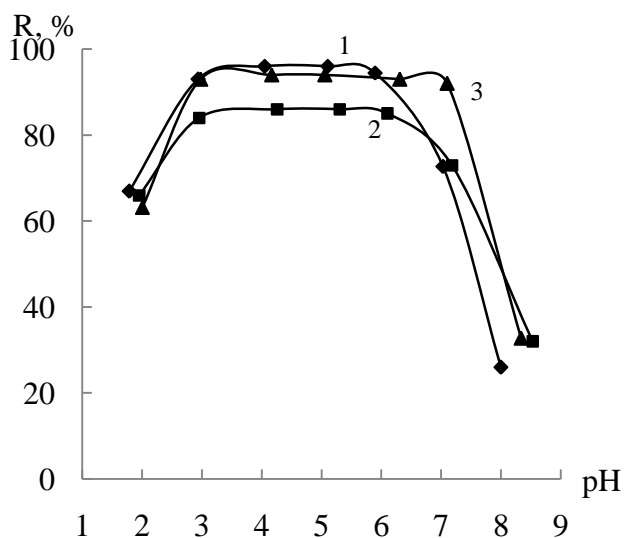


Рисунок 8. Зависимость степени извлечения производных антрахинона: АСК (1), АС (2), АДСК (3) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ от pH раствора

( $C_{\text{Реагента}}=0,7$  ммоль/л,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V=10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $\lambda_{\text{АС}} = 520$  нм,  $\lambda_{\text{АСК}} = 329$  нм,  $\lambda_{\text{АДСК}} = 307$  нм)

Сорбционная емкость реагентов, определенная из горизонтального участка изотерм сорбции, составляет 42 мкмоль/г для антрахинон-2-сульфо кислоты, 39 мкмоль/г для ализарин С и 37 мкмоль/г для антрахинон-1,5-дисульфокислоты (рисунок 9). Не столь значительное различие сорбционной емкости по реагентам, вероятно связано с тем, что закрепление производных антрахинона происходит не только за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами и аминогруппами ПГМГ, но и за счет образования водородных связей между оксогруппами антрахинона и азотом аминогруппы ПГМГ. Можно предположить, что все рассматриваемые молекулы ориентированы одинаково относительно поверхности сорбента.

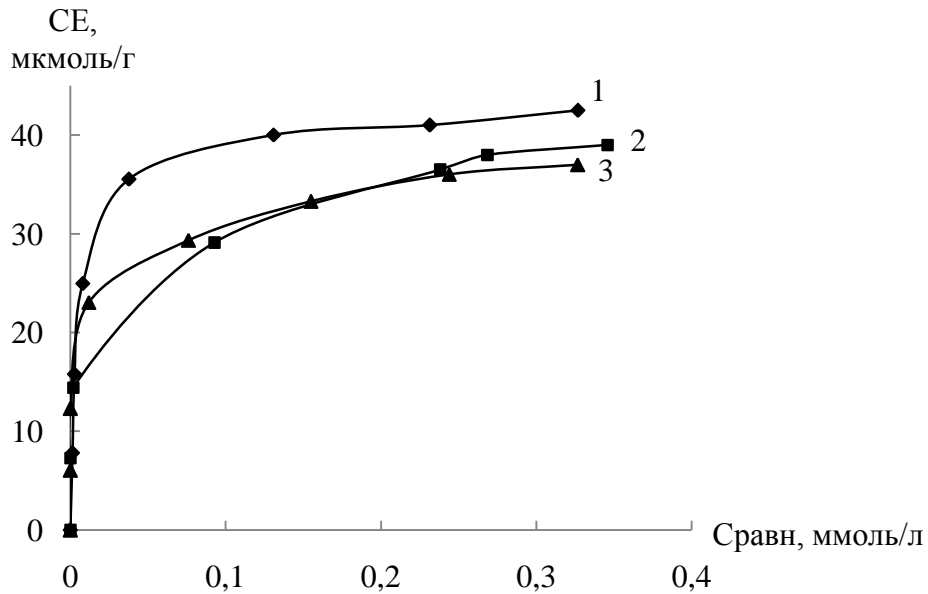


Рисунок 9. Изотермы сорбции производных антрахинона на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ: 1- АСК, 2 – АС, 3 - АДСК

( $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 5,5,  $\lambda_{\text{АС}} = 520$  нм,  $\lambda_{\text{АСК}} = 329$  нм,  $\lambda_{\text{АДСК}} = 307$  нм)

### 3.4 Закономерности закрепления ferrozine и ferene S на поверхности кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином

Ferrozine и ferene S количественно (степень извлечения  $\geq 98\%$ ) извлекаются в широком диапазоне pH 2,5 - 7,5 модифицированным сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ (рисунок 10). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 минут. В процессе сорбции ferrozine сорбенты остаются бесцветны, а при сорбции ferene S поверхность сорбентов окрашивается в светло-желтый цвет. Спектры диффузного отражения представляют собой ниспадающие кривые без максимумов в видимой области спектров.

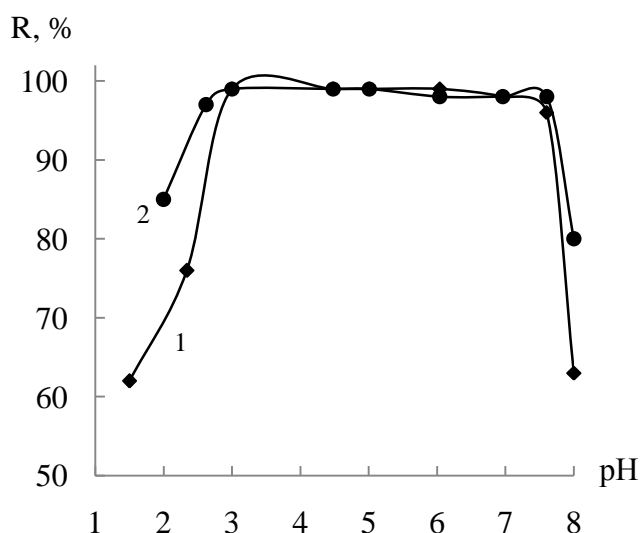


Рисунок 10. Зависимость степени извлечения ferrozine (1) и ferene S (2) от pH раствора

( $C_{\text{Реагент}} = 1,2$  ммоль/л,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t = 5$  мин,  $V = 10$  мл,  $\lambda_{\text{FZ}} = 283$  нм,  $\lambda_{\text{FS}} = 303$  нм)

При практически идентичной структуре (таблица 4) молекул ferrozine и ferene S их сорбционные емкости на кремнеземе, модифицированном полиамином, различаются и равны 56 и 27 соответственно (рисунок 11). Вероятнее всего, молекула ferrozine закрепляется за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и протонированными аминогруппами ПГМГ, и располагается перпендикулярно поверхности сорбента. Молекула ferene S расположена параллельно, закрепляясь как за счет электростатического взаимодействия, так и за счет образования водородной связи между кислородом фурильного кольца и аминогруппами ПГМГ. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам площадь, занимаемая закрепленной молекулой ferrozine на поверхности сорбента, составляет  $0,668 \text{ нм}^2$ , а молекулой ferene S -  $1,023 \text{ нм}^2$ , что подтверждает предположение о расположении молекул относительно поверхности сорбента.

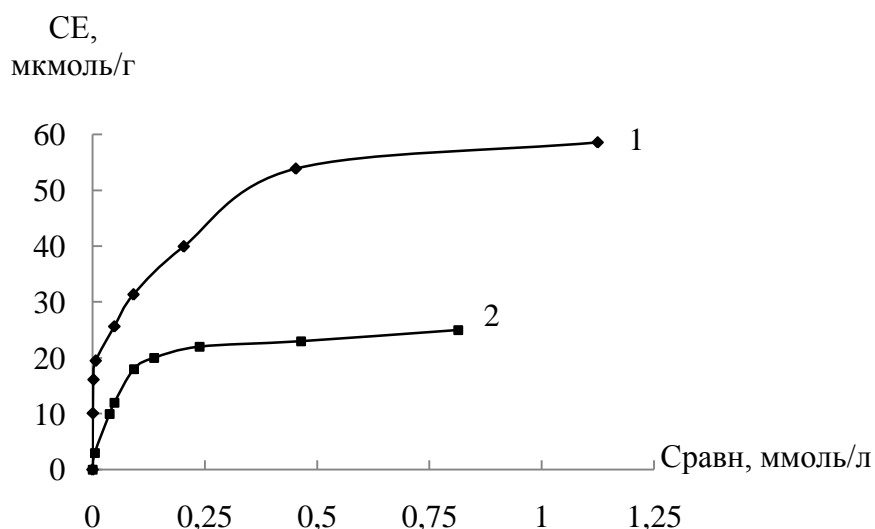


Рисунок 11. Изотермы сорбции ferrozine (1) и ferene S (2) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ  
( $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 5,5,  $\lambda_{\text{Fz}} = 283$  нм,  $\lambda_{\text{FS}} = 303$  нм)

### 3.5 Влияние структурных характеристик матриц на сорбцию органических реагентов

Немаловажное влияние на свойства сорбентов оказывает матрица. Неорганические оксиды характеризуются огромным разнообразием по структуре, удельной поверхности, размером пор, диаметром частиц. Для установления влияния природы и структурных параметров неорганических матриц, модифицированных ПГМГ, на сорбционные характеристики сорбентов исследовали условия максимального извлечения и сорбционные емкости неорганических оксидов, характеризующиеся различными параметрами, представленными в таблице 1, по отношению к сульфопроизводным органических реагентов.

Диапазоны pH максимального извлечения ferrozine и ferene S сорбентами SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ZrO<sub>2</sub>, модифицированными ПГМГ, близки (pH 2,5-7,5), для TiO<sub>2</sub> наблюдается сужение диапазона pH до 3,0-5,5. Данная закономерность связана с невозможностью закрепить на поверхности TiO<sub>2</sub> достаточно большое количество ПГМГ по сравнению с другими неорганическими матрицами.

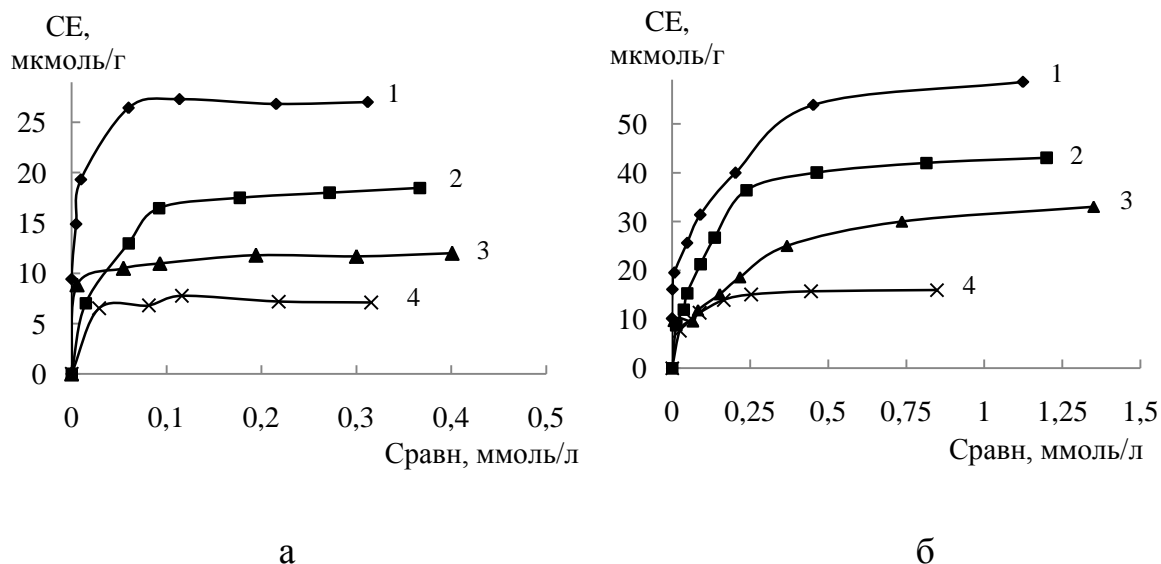


Рисунок 12. Изотермы сорбции ferrozine (а) и ferene S (б) на неорганических оксидах (SiO<sub>2</sub> (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), ZrO<sub>2</sub> (3), TiO<sub>2</sub> (4)), модифицированных ПГМГ ( $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 5,5,  $\lambda_{\text{Fz}} = 283$  нм,  $\lambda_{\text{FS}} = 303$  нм)

Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ, по органическим реагентам уменьшается в ряду: SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>, что связано с удельной площадью поверхности матрицы и диаметром пор (рисунок 12). При переходе от оксида циркония к оксиду титана сорбционная емкость по ferrozine и ferene S снижается на 20-25%, что находится в соответствии с изменением удельной площади поверхности этих оксидов. Оксид алюминия имеет максимальную удельную площадь поверхности за счет большого числа узких пор (8-15 нм), но значения емкости по реагентам ниже, чем на оксиде кремния. Это объясняется тем, что ПГМГ это макромолекула, состоящая из мономеров и олигомеров разной длины, имеющая от 30 до 90 мономерных звеньев и, вероятнее всего, закрепляясь на поверхности оксида алюминия, ПГМГ перекрывает мелкие поры матрицы, уменьшая эффективную площадь поверхности. Оксид кремния имеет диаметр пор порядка 40-45 нм, и макромолекулы ПГМГ располагаются по поверхности пор, не перекрывая их.

Емкостные характеристики сорбентов по отношению к ННС также согласуются с их эффективными удельными площадями (рисунок 13).



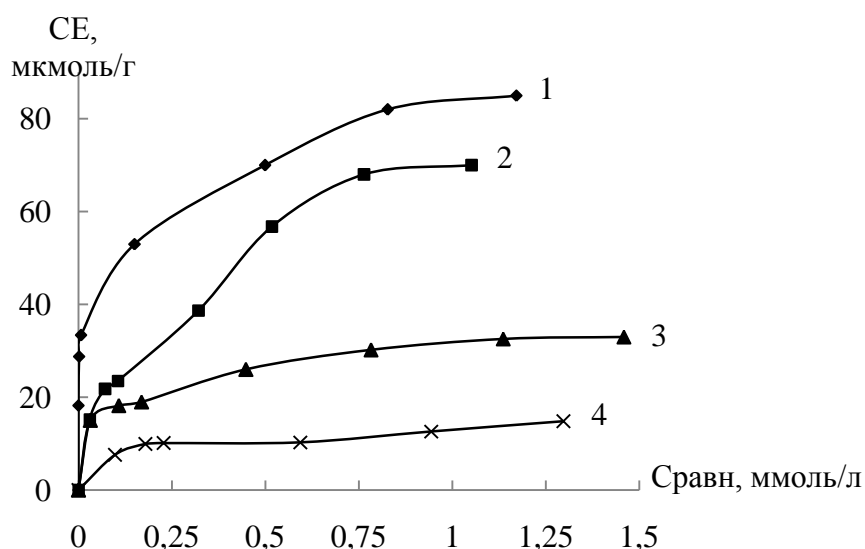


Рисунок 13. Изотермы сорбции ННС на неорганических оксидах ( $\text{SiO}_2$  (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{ZrO}_2$  (3),  $\text{TiO}_2$  (4)), модифицированных ПГМГ ( $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $\text{pH} 5,5$ ,  $\lambda_{\text{ННС}} = 383$  нм)

### 3.6 Устойчивость закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности кремнезема

Органические реагенты на поверхности неорганических оксидов связаны между собой слабыми межмолекулярными взаимодействиями. Воздействие на сорбент кислых или высокосолевых сред может оказывать существенное воздействие на прочность закрепления ПГМГ на поверхности неорганических оксидов и прочность закрепления реагентов на их аминированной поверхности. Устойчивость слоев реагентов на поверхности изучали путем обработки сорбентов растворами хлорида натрия и растворами хлороводородной и азотной кислот, которые в дальнейшем могут использоваться для десорбции металлов с поверхности сорбентов (таблица 6).

Как видно из таблицы 6, при увеличении концентрации кислоты и хлорида натрия наблюдается увеличение степени десорбции реагентов, что показано на примере сульфопроизводных нитрозоафтолов. При увеличении количества сульфогрупп в молекуле реагента устойчивость их закрепления возрастает. Количественная десорбция реагентов при обработке сорбентов

Таблица 6. Степень десорбции органических реагентов растворами NaCl, HNO<sub>3</sub> и HCl с поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ

Десорбирующий раствор	Концентрация десорбирующего раствора	R <sub>desorb</sub> , %								
		тайрон	НРС	НКС	ННС	АСК	АС	АДСК	ferrozine	ferene S
NaCl	1 г/л	16	1	2	5	12	2	5	20	8
	5 г/л	53	10	12	17	30	5	19	41	33
	10 г/л	72	18	17	27	43	14	34	66	55
	100 г/л	99	60	64	78	80	45	78	95	94
HNO <sub>3</sub>	0,01 М	-	11	14	32	-	-	-	-	-
	0,1 М	-	26	26	73	-	-	-	-	-
	1 М	-	77	76	81	-	-	-	-	-
	6 М	-	85	86	90	-	-	-	-	-
	6 М*	-	99	99	99	-	-	-	-	-
HCl	0,01 М	39	20	17	39	19	9	15	26	16
	0,1 М	75	46	50	71	43	32	37	63	44
	1 М	96	79	81	85	83	76	89	91	88
	2 М	99	99	98	99	85	83	93	97	92

6 М\* - двукратная промывка горячим раствором

растворами  $\text{HNO}_3$  достигается только при двукратном воздействии горячими растворами 6 М  $\text{HNO}_3$ . Аналогичные закономерности в устойчивости реагентов на поверхности амминированного кремнезема наблюдаются и для ferene S и ferrozine: за счет большего числа связей с поверхностью сорбента молекула ferene S обладает большей устойчивостью.

Об устойчивости закрепленного ПГМГ на поверхности неорганических оксидов до и после обработки растворами кислоты судили по изотермам сорбции сульфопроизводных органических реагентов тайрона и ferrozine (рисунок 14, 15). Изотермы сорбции тайрона и ferrozine, полученные на свежеприготовленном  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ (рисунок 14, 15, кривая 1) и после десорбции реагента 1 М  $\text{HCl}$  (рисунок 14, 15, кривая 2, 3) практически совпадают. Приведенные результаты свидетельствуют о прочном закреплении макромолекул ПГМГ на поверхности кремнезема и возможности многократного использования  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ в цикле «сорбция-десорбция» реагента.

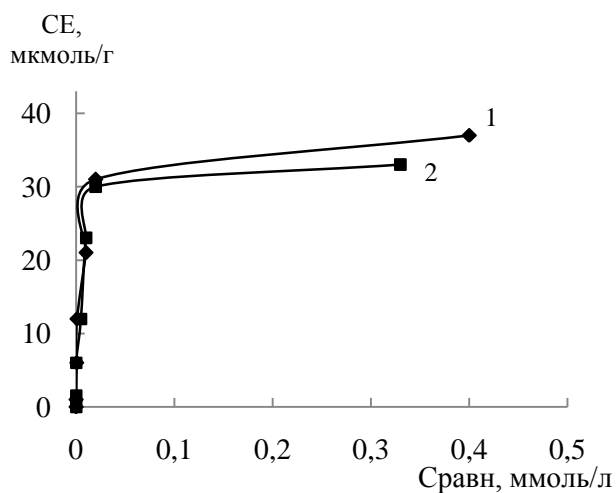


Рисунок 14. Изотермы сорбции тайрона на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ: 1 – исходный  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ; 2 –  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ после 1-ого цикла сорбция-десорбция ( $\lambda = 290$  нм,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 6,0)

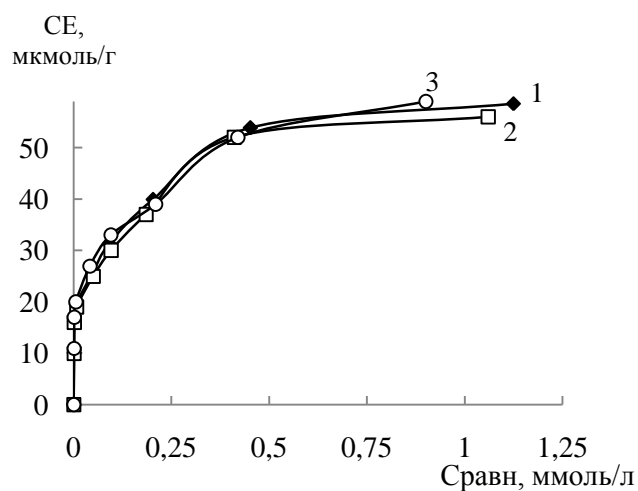


Рисунок 15. Изотермы сорбции ferrozine на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ: 1 – исходный  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ; 2 –  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ после 1-ого цикла сорбция-десорбция; 3 –  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ после 2-ого цикла сорбция-десорбция ( $\lambda_{\text{Fz}} = 283$  нм,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 5,5)

## Глава 4. Сорбционное концентрирование ионов металлов нековалентно модифицированными неорганическими оксидами

### 4.1 Сорбционное концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными селективными реагентами

#### 4.1.1 Закономерности сорбционного концентрирования $\text{Co(II)}$ кремнеземами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов

Диапазон pH количественного ( $\geq 99\%$ ) извлечения кобальта(II) сорбентами на основе  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ, модифицированными сульфопроизводными нитрозоафтолов, зависит от поверхностной концентрации органических реагентов (рисунок 16). При поверхностной концентрации ННС 0,07 мкмоль/г максимальная степень извлечения  $\text{Co(II)}$  составляет 95% при pH 6,3.

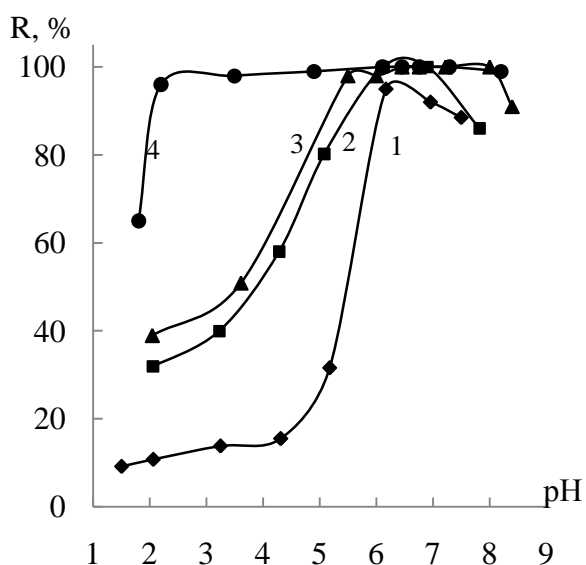


Рисунок 16. Зависимости степени извлечения  $\text{Co(II)}$   $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС от pH при поверхностной концентрации реагента, мкмоль/г: 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4)

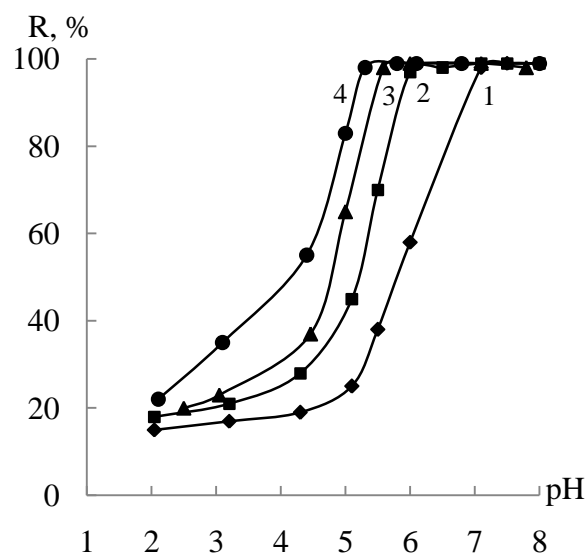


Рисунок 17. Зависимости степени извлечения  $\text{Co(II)}$   $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НПС от pH при поверхностной концентрации реагента мкмоль/г: 0,7 (1); 2,8 (2); 7 (3); 28 (4)

$$(C_{\text{Co}} = 0,1 \text{ мкг/мл}, m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}, V = 10 \text{ мл})$$

Количественное извлечение достигается при концентрациях от 0,7 мкмоль/г при рН 6,0-7,0 и с увеличением поверхностной концентрации до 28 мкмоль/г диапазон рН максимального извлечения уширяется в более кислую область и равен рН 2,2 – 8,0. При поверхностной концентрации ННС 2,8 мкмоль/г сорбент количественно извлекает кобальт в диапазоне рН 5,5 – 8,0. В оптимальных условиях концентрирования коэффициент распределения составляет  $5 \cdot 10^3 - 1 \cdot 10^4$  см<sup>3</sup>/г.

При увеличении концентрации поверхностных групп НРС на поверхности кремнезема диапазон рН количественного извлечения кобальта(II) сдвигается в кислую область (рисунок 17). При поверхностной концентрации реагента  $\geq 2,8$  мкмоль/г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС количественно извлекает кобальт(II) из растворов в диапазоне рН 6,0-8,0. Диапазон количественного извлечения кобальта(II) SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС совпадает с диапазоном образования комплекса кобальта(III) с НРС в растворах [91, 92]. Подтверждением сорбции кобальта(II) за счет взаимодействия с поверхностными группами НРС и ННС является отсутствие его сорбции сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ во всем исследованном диапазоне рН.

Время установления сорбционного равновесия в процессе сорбции кобальта(II) SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС зависит от поверхностной концентрации реагента. В качестве примера на рисунке 18, а представлена степень извлечения 0,025 мкг/мл Со(II) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС с различной поверхностной концентрацией реагента: 2,8 мкмоль/г, 1,4 мкмоль/г, 0,7 мкмоль/г. Как видно из рисунка 18, а с уменьшением поверхностной концентрации реагента время достижения сорбционного равновесия увеличивается с 5 до 30 минут.

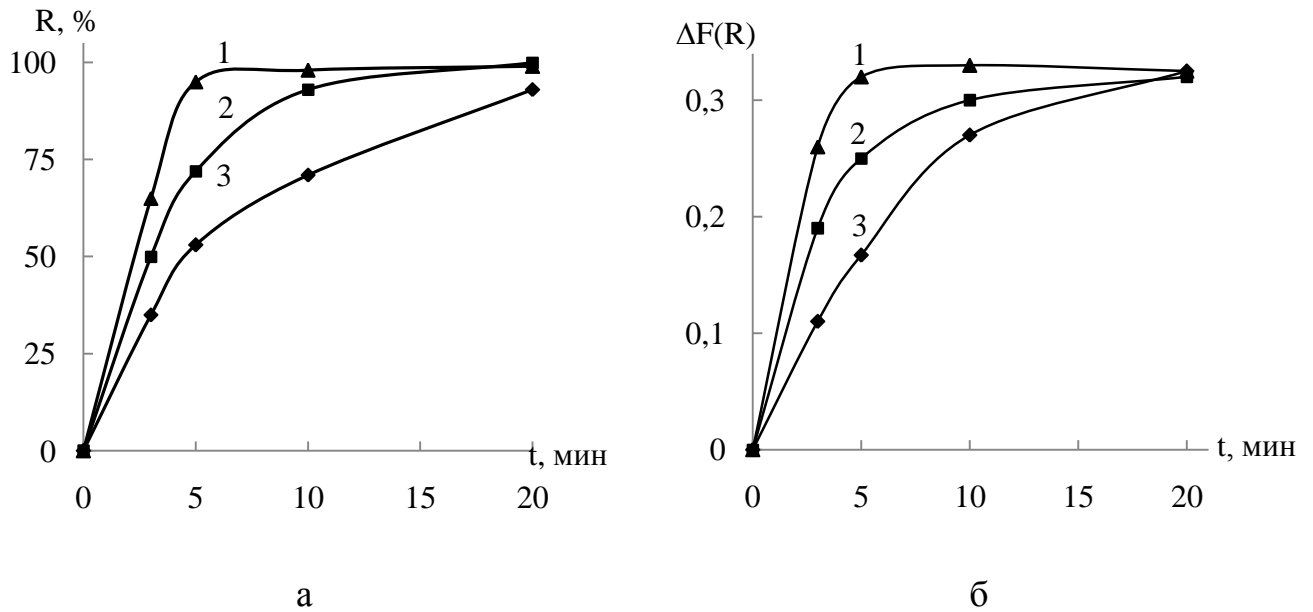


Рисунок 18. Зависимость степени извлечения  $\text{Co(II)}$  (а) и интенсивности окраски сорбента  $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$  (б) от времени контакта фаз ( $C_{\text{Co}}=0,025$  мкг/мл,  $m_{\text{сорб}}=0,1$  г,  $C_{\text{ННС}}$ , мкмоль/г: 2,8 (1), 1,4 (2), 0,7 (3),  $\lambda=530\text{нм}$  (б))

Из сопоставления сорбционной емкости  $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$  и  $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$  по кобальту(II) (рисунок 19) с поверхностной концентрацией реагента можно сделать заключение, что независимо от концентрации реагента на поверхности сорбента образуется комплекс стехиометрии  $\text{Co:L} = 1:3$ , где L – НРС или ННС. При увеличении концентрации кобальта(II) в растворе на поверхности сорбента образуется комплекс стехиометрии  $\text{Co:L} = 1:2$ .

В процессе сорбции  $\text{Co(II)}$  сорбенты окрашиваются в красный цвет, аналогичный окраске комплексов  $\text{Co(II)}$  с сульфопроизводными нитрозофтаолов в растворе [93], на поверхности образуются комплексы  $\text{Co}$  в степени окисления +3. Окислителями являются как растворенный в воде кислород, так и сами органические реагенты [94, 95]. Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов  $\text{Co(III)}$  с НРС и ННС наблюдается в диапазоне pH 6,0 – 7,5 (рисунки 20).

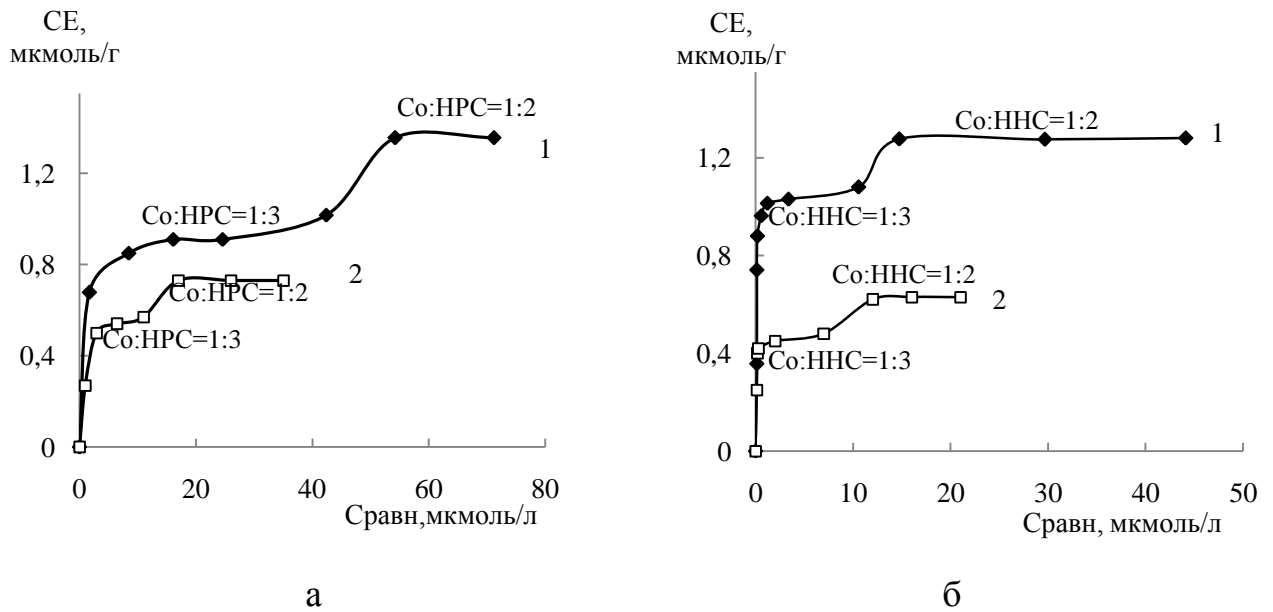


Рисунок 19. Изотермы сорбции Co(II) SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (б) ( $C_{\text{реагента}}$ , мкмоль/г: 2,8 (1), 1,4 (2);  $t = 5$  мин, pH 6,0)

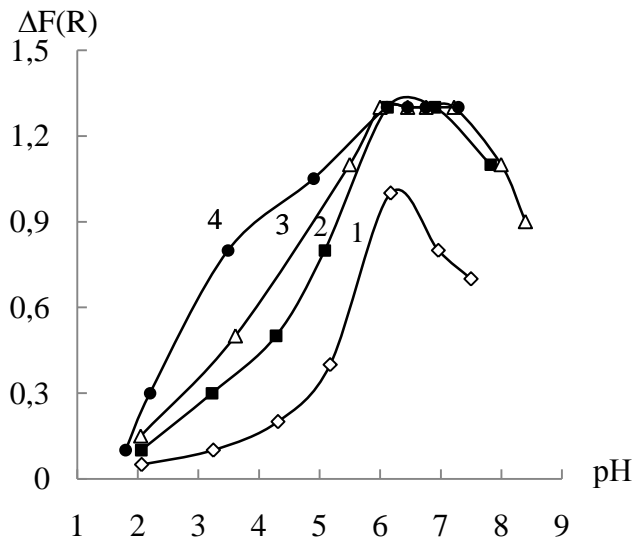
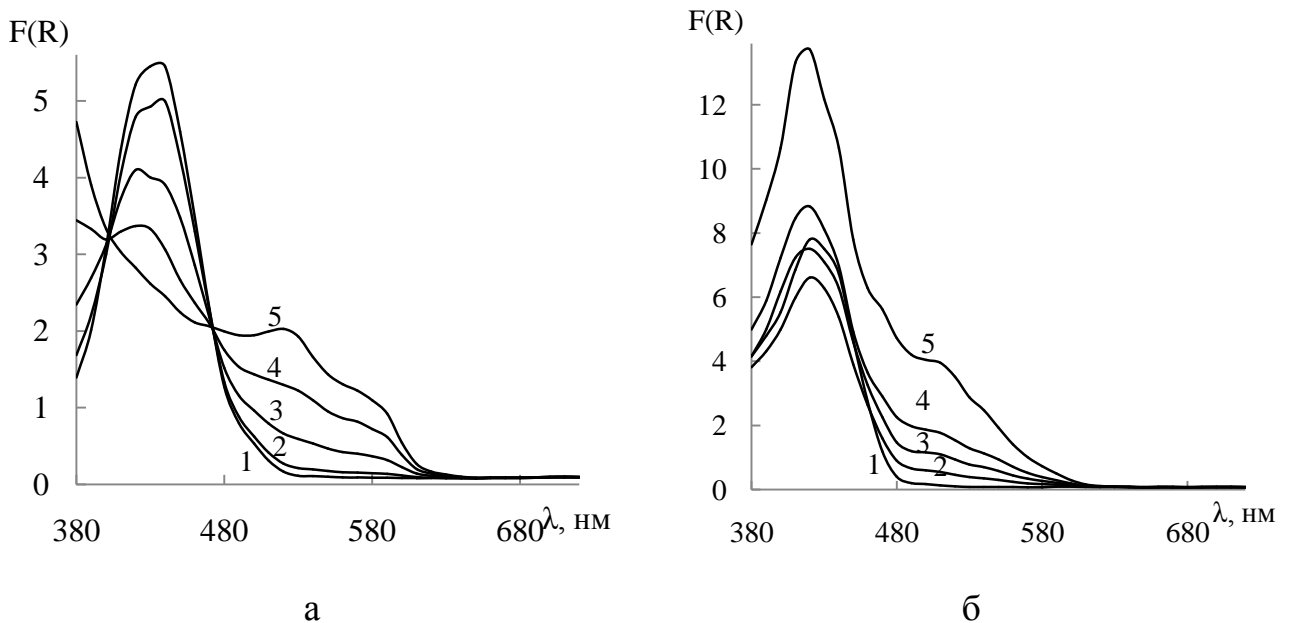


Рисунок 20. Зависимости интенсивности окраски комплекса Co-ННС на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ от pH при поверхностной концентрации реагента  $C_{\text{ННС}}$ , мкмоль/г: 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4) ( $C_{\text{Co}} = 0,1$  мкг/мл,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

Спектры диффузного отражения комплексов Co(III) с ННС на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ, представляют собой полосу с максимумом при 430 нм, соответствующий адсорбированной ННС, и плечо при 530 нм, соответствующее поверхностному комплексу кобальта(III) с ННС (рисунок 21, а). Спектры

диффузного отражения комплексов  $\text{Co(III)}$  с НРС на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ, представляют собой широкую бесструктурную полосу с максимумом полосы поглощения при 420 нм, соответствующий НРС, и плечо при 510 нм, соответствующее поверхностному комплексу кобальта(III) с НРС (рисунок 21, б).

Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, зависит от количества функциональных групп и не превышает 5 минут для  $\text{Co(II)}$  при концентрации реагента более 2,8 мкмоль/г (рисунок 18, б).



$C_{\text{Me}}$ , мкг/0,1 г: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4),  $C_{\text{Me}}$ , мкг/0,1 г: 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4),  
 2 (5),  $C_{\text{ННС}}=1,4$  мкмоль/г 4 (5),  $C_{\text{НРС}}=2,5$  мкмоль/г

Рисунок 21. Спектры диффузного отражения комплекса кобальта(III) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС (а) и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС (б)



#### 4.1.2 Закономерности сорбционного концентрирования Fe(II) и Fe(III) кремнеземом, последовательно модифицированным ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов

Сорбенты SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС количественно (степень извлечения ≥ 99%) извлекают Fe(II) в диапазоне pH 4,5-6,0 (рисунок 22 а, б, кривая 1).

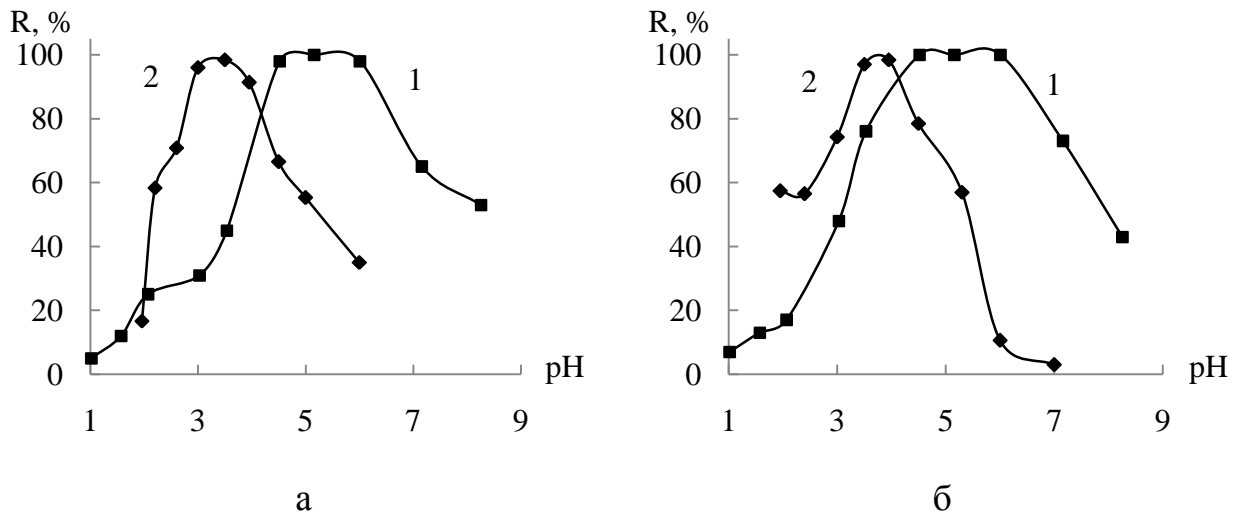


Рисунок 22. Зависимости степени извлечения комплекса Fe(II) (1) и Fe(III) (2) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (б) от pH ( $C_{Fe}=0,25$  мкг/мл,  $C_{реагент}=16$  мкмоль/0,1г,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

Диапазон количественного извлечения Fe(III) достигается в более узком диапазоне pH 3,5 – 4,0 (рисунок 22, а, б, кривая 2). Резкое снижение степени извлечения железа(III) при pH > 5,0 связано с образованием малореакционноспособных гидролизованных форм.

Время контакта фаз, необходимое для установления сорбционного равновесия зависит от поверхностной концентрации реагента (рисунок 23).

Для количественного извлечения 1 мкг Fe(II) при времени контакта фаз 5 мин поверхностная концентрация реагента должна быть не менее 4 мкмоль/г (рисунок 23, а). Уменьшение поверхностной концентрации реагента в два раза приводит к увеличению времени установления сорбционного равновесия до 10 мин.

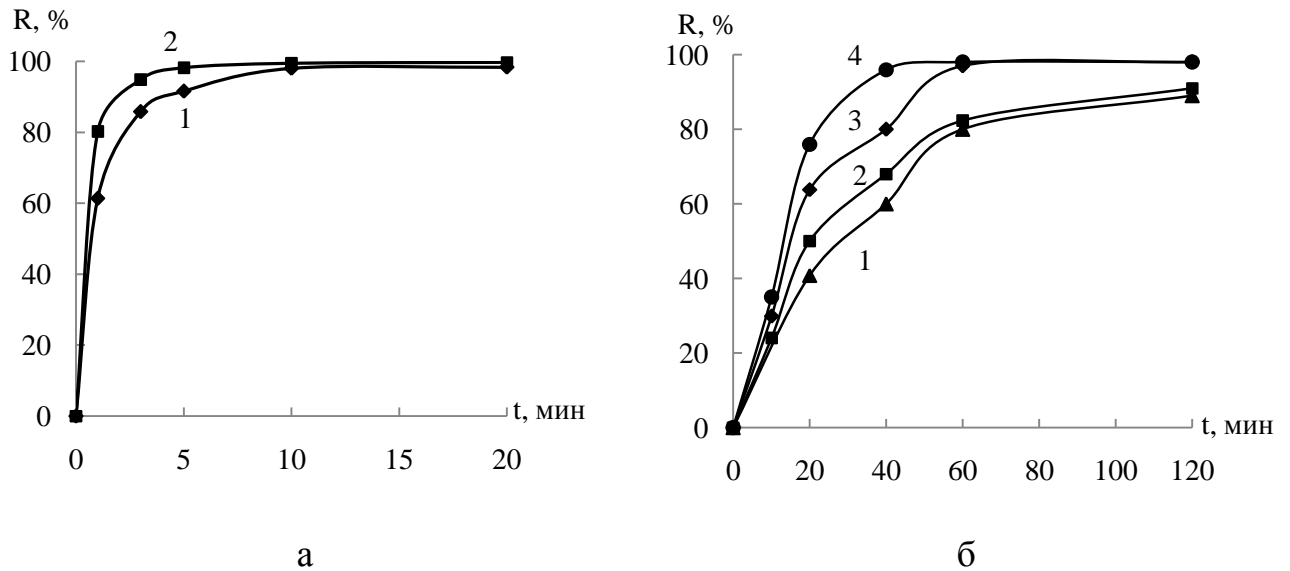


Рисунок 23. Зависимость степени извлечения Fe(II) (а) и Fe(III) (б) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС от времени контакта фаз при различной поверхностной концентрации реагента ( $C_{\text{Fe}} = 0,1$  мкг/мл,  $C_{\text{НРС}}$ , мкмоль/г: 2 (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4),  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

Количественное извлечение железа(III) сорбентом с поверхностной концентрацией НРС 2 – 4 мкмоль/г не достигается даже при времени контакта фаз 120 мин (рисунок 23, б). Степень извлечения Fe(III) в этих условиях не превышает 90 %. При увеличении поверхностной концентрации НРС до 8 и 16 мкмоль/г время установления сорбционного равновесия составляет 60 и 40 мин, соответственно.

Изотермы сорбции Fe(II) синтезированными сорбентами, полученные в оптимальных условиях, представлены на рисунке 24. Сопоставление сорбционной емкости по железу с поверхностной концентрацией реагента показывает, что на поверхности сорбента образуются комплексы стехиометрии Fe(II):L = 1:3, (L – ННС или НРС) при высоких концентрациях железа(II) в исходном растворе на поверхности сорбента образуются комплексы стехиометрии Fe(II):L = 1:2.

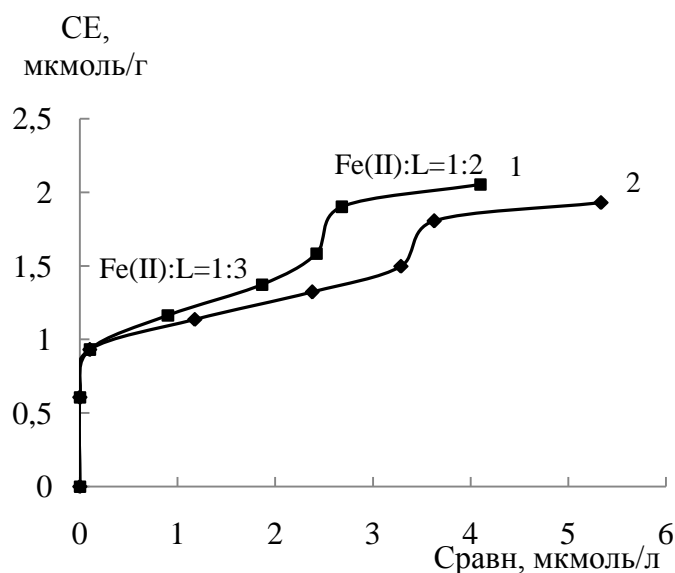


Рисунок 24. Изотермы сорбции Fe(II) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (1) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (2) ( $C_{\text{Реагент}} = 4$  мкмоль/г,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин, pH 6,0)

В процессе сорбции Fe(II) поверхность сорбента окрашивается в зеленый цвет. В процессе сорбции Fe(III) на поверхности сорбентов образуются слабоокрашенные комплексы зеленого цвета, которые с течением продолжительного времени приобретают окраску, аналогичную комплексам Fe(II) с нитрознафтолами. СДО поверхностных комплексов железа представляют собой широкую бесструктурную полосу (рисунок 25 а, б), имеющую два максимума при 440 и 710 нм для SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС и при 420 нм и 720 нм для SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС. Максимумы полос при 420 и 440 нм соответствуют адсорбированным реагентам, а при 710 и 720 нм – поверхностным комплексам железа с ННС и НРС. СДО поверхностных комплексов нитрознафтолов с Fe(III) идентичны с СДО поверхностных комплексов Fe(II). Можно сделать предположение, что железо в поверхностном комплексе с нитрознафтолами находится в одной степени окисления. Для проверки данного предположения сняты спектры ЭПР сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС, полученные после сорбции Fe(III) и Fe(II) из водных растворов; также зарегистрированы спектры ЭПР комплексов, образованных в водных растворах после смешения растворов Fe(III) и Fe(II) с растворами НРС и ННС. В спектрах ЭПР

поверхностных комплексов отсутствуют сигналы соответствующие железу в степени окисления +3. Исходя их литературных данных, сигнал в спектре ЭПР принадлежащий Fe(III) должен располагаться при  $H = 1600-1800$  Гс и соответствовать  $g = 4,25-4,27$  [96]. Отсутствие сигналов в спектре ЭПР сорбентов после сорбции Fe(III), и идентичность окраски и СДО сорбентов, полученных после сорбции Fe(III) и Fe(II) свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +2. Таким образом, в процессе комплексообразования с нитрозоафталами в растворе и на поверхности сорбентов происходит восстановление Fe(III) до Fe(II). Менее интенсивная окраска сорбентов полученных после сорбции Fe(III) связана с частичным окислением лигандов в процессе восстановления Fe(III) до Fe(II).

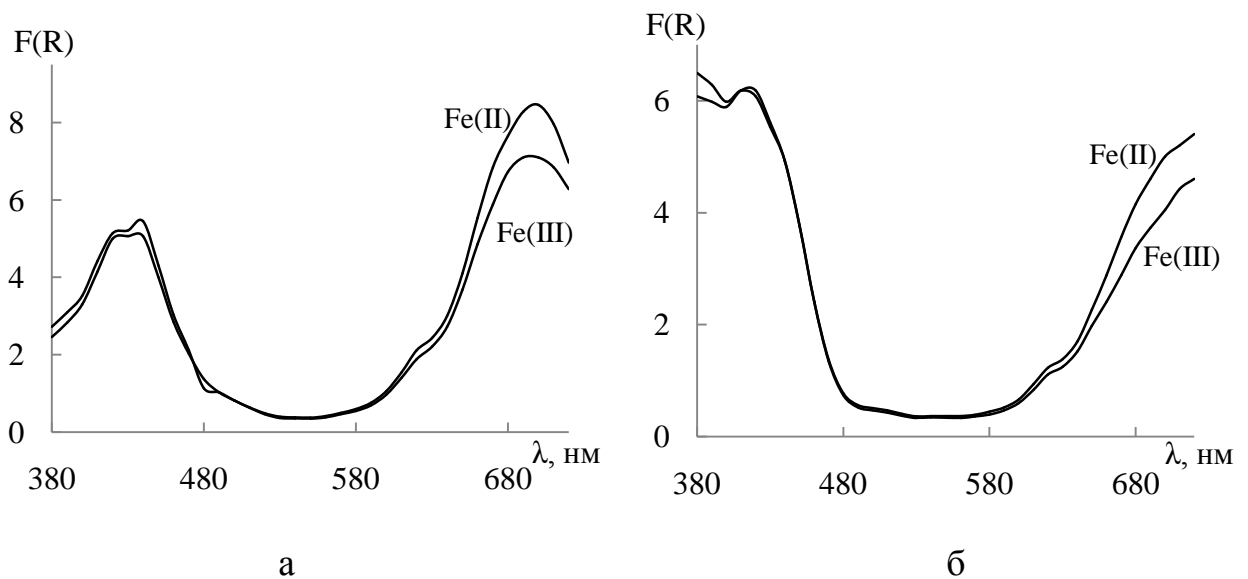


Рисунок 25. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Fe(II) и Fe(III) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (б) ( $C_{\text{Реагент}} = 16$  мкмоль/г,  $C_{\text{Fe(III), Fe(II)}} = 2,5$  мкг/0,1г,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $t_{\text{сорб Fe(II)}} = 5$  мин,  $t_{\text{сорб Fe(III)}} = 60$  мин)

Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, зависит от количества функциональных групп и не превышает 5 минут для железа(II) при концентрации реагента более 4 мкмоль/г (рисунок 26). Для развития максимальной окраски в процессе сорбции Fe(III) требуется 60 мин при поверхностной концентрации НРС 16 мкмоль/г.

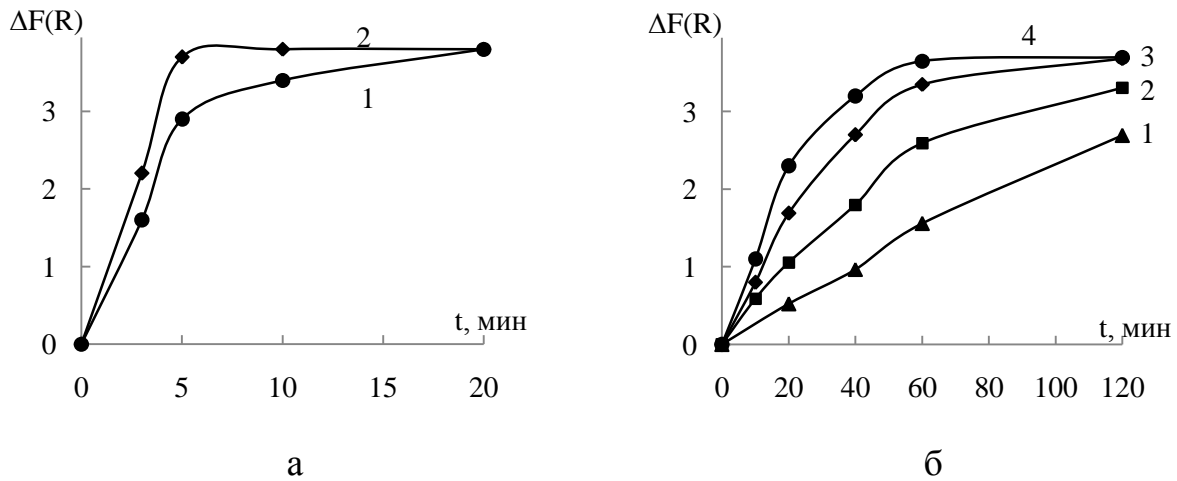


Рисунок 26. Зависимость интенсивности окраски поверхностных комплексов Fe(II) (а) и Fe(III) (б) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС от pH при различной поверхностной концентрации НПС ( $C_{Fe} = 0,1$  мкг/мл,  $C_{НПС} = 2$  (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4) мкмоль/г,  $\lambda=710$ нм,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

Максимальная интенсивность окраски сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС в процессе сорбции Fe(II) сохраняется в диапазоне pH 4,5 – 6,0 (рисунок 27, а, б, кривая 1), Fe(III) - pH 3,5 – 4,0 (рисунок 27, а, б, кривая 2), что совпадает с диапазоном pH количественного извлечения железа из растворов.

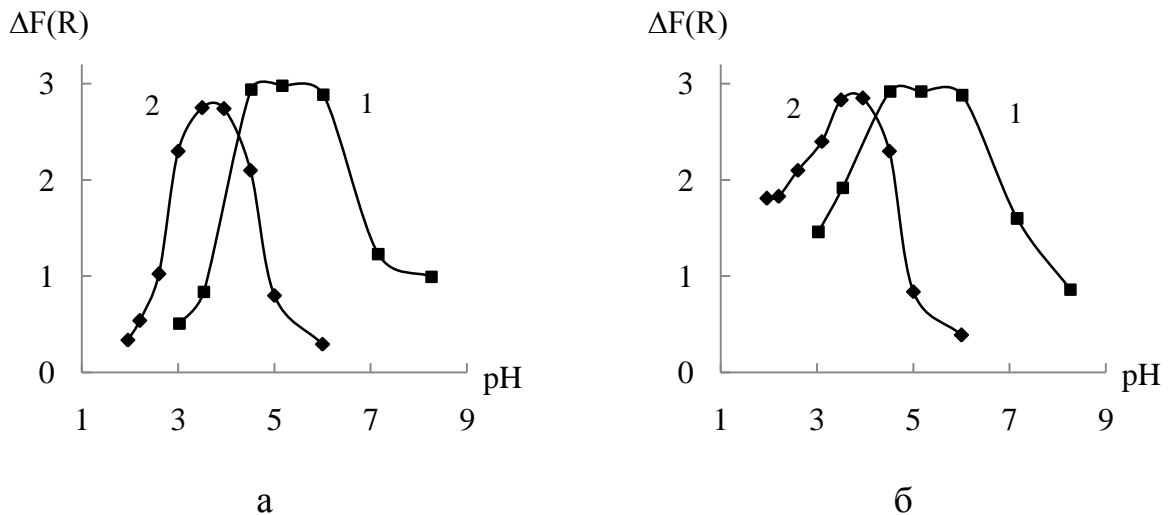


Рисунок 27. Зависимости интенсивности окраски комплекса Fe(II) (1) и Fe(III) (2) с ННС (а) и с НПС (б) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ от pH ( $C_{Fe}=0,1$  мкг/мл,  $C_{реагент}=16$  мкмоль/г,  $\lambda=710$ нм,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

### 4.1.3 Закономерности сорбционного концентрирования Cu(II) и Ni(II) кремнеземами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов

При концентрировании меди(II) кремнеземом с функциональными группами ННС и НРС наблюдается количественное извлечение иона металла в диапазоне рН 4,5-7,5 (рисунок 28 а, б, кривая 1). Ni(II) количественно извлекается из раствора исследуемыми сорбентами в диапазоне рН 5,5-7,5 (рисунок 29 а, б, кривая 1). Время установления сорбционного равновесия составляет 10 минут.

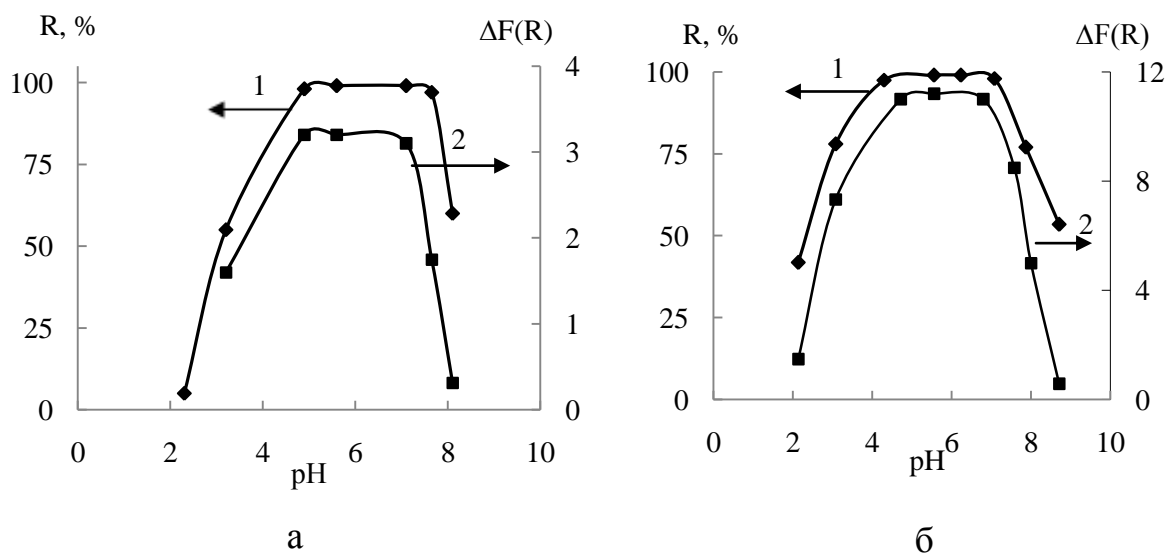


Рисунок 28. Зависимости степени извлечения Cu(II) (1) и  $\Delta F(R)$  поверхностного комплекса Cu(II) (2) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (б) от рН

(а:  $C_{Cu} = 0,2$  мкг/мл,  $C_{ННС} = 1,5$  мкмоль/г,  $\lambda = 490$  нм; б:  $C_{Cu} = 0,6$  мкг/мл,  $C_{НРС} = 3,6$  мкмоль/г,  $\lambda = 500$  нм,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $t_{сорб} = 10$  мин,  $V = 10$  мл)

Изотермы сорбции Cu(II) и Ni(II) кремнеземами, модифицированными сульфопроизводными нитрозоафтолов, представляют собой L-образную кривую (рисунок 30, 31). Сопоставление количества сорбированного иона металла и поверхностной концентрации реагентов свидетельствует об образовании на поверхности комплексов стехиометрии Cu:L = 1:2 и Ni:L = 1:3. Составы комплексов Cu и Ni с нитрозоафтолами аналогичны составам комплексов, образующихся в водных растворах [97].

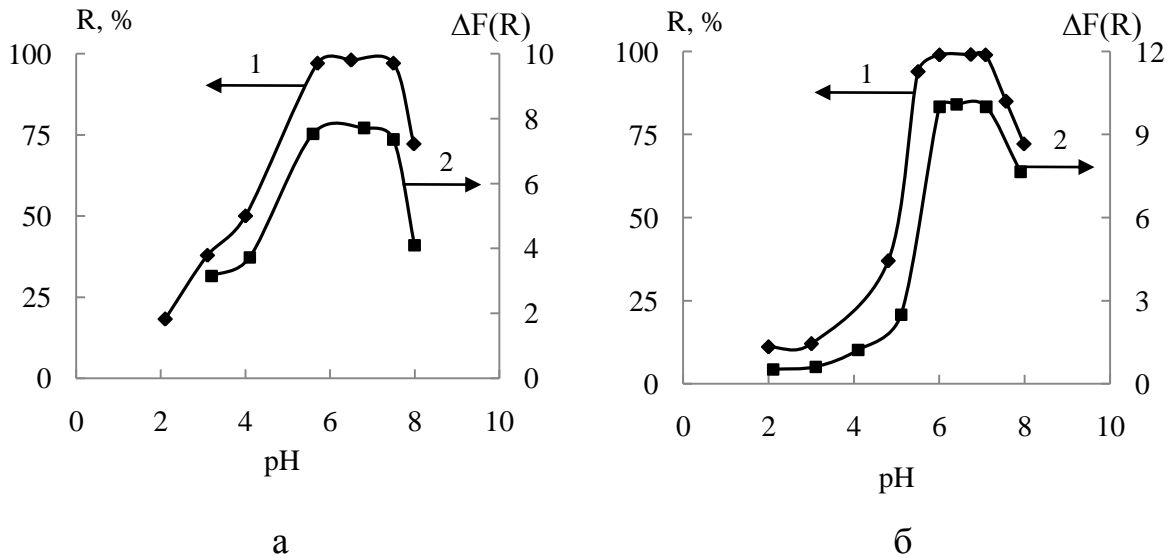


Рисунок 29. Зависимости степени извлечения Ni(II) (1) и  $\Delta F(R)$  поверхностного комплекса Ni(II) (2) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (б) от pH

(а:  $C_{Ni}=5$ мкг/0,1г,  $C_{ННС}=2,9$  мкмоль/г,  $\lambda=510$ нм; б:  $C_{НРС}=2,7$  мкмоль/г,  $\lambda=490$ нм,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $t_{сорб} = 10$  мин)

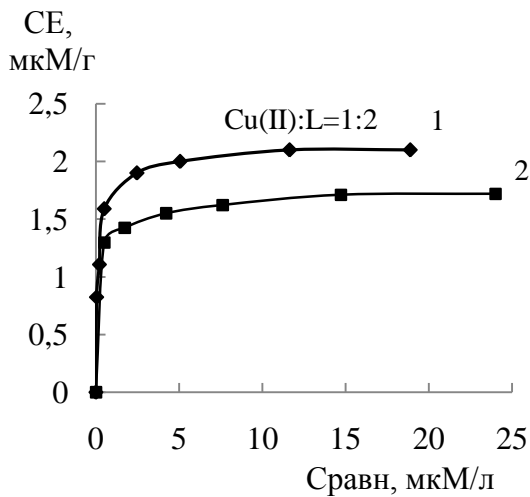


Рисунок 30. Изотермы сорбции Cu(II) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (1) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (2) ( $C_{НРС}=3,8$  мкмоль/г,  $C_{ННС}=3,3$  мкмоль/г,  $t_{сорб} = 10$  мин, pH 5,0)

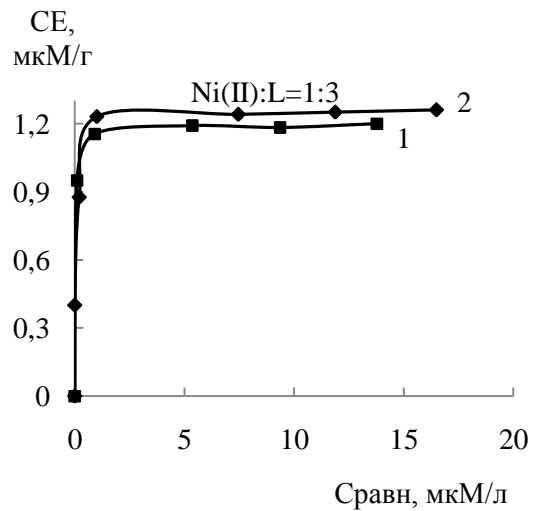


Рисунок 31. Изотермы сорбции Ni(II) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (1) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (2) ( $C_{Реагент}=3,6$  мкмоль/г,  $t_{сорб} = 10$  мин, pH 6,0)

В процессе сорбции меди(II) на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС, поверхности сорбентов окрашиваются в оранжевый и коричневый цвета, соответственно. В СДО комплекса меди(II) с ННС наблюдаются максимум при 460 нм и плечо при 490 нм, принадлежащее комплексу ННС с Cu (рисунок 32, а). В СДО комплексов меди(II) с НРС наблюдается полоса с максимумом при 410 нм и плечо при 500 нм, принадлежащие комплексу (рисунок 32, б). Максимальная интенсивность окраски комплексов на поверхности наблюдается при pH 5,0-7,0 для обоих случаев (рисунок 28 а, б, кривые 2).

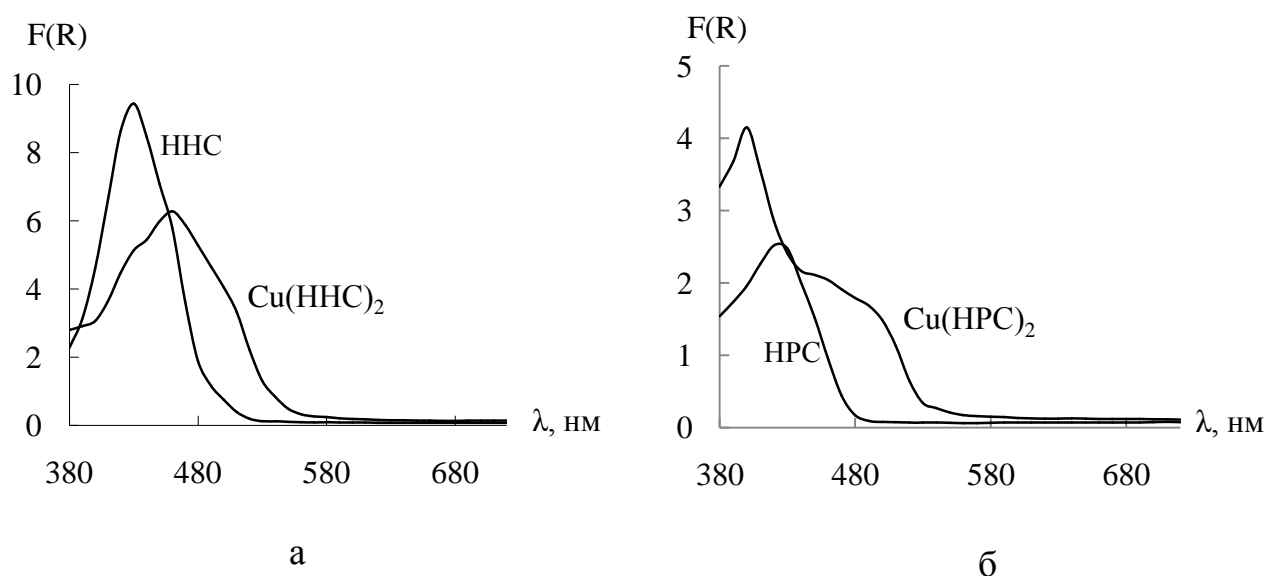


Рисунок 32. Спектры диффузного отражения комплекса  $\text{Cu}(\text{HNC})_2$  (а) и  $\text{Cu}(\text{HPC})_2$  (б) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ (а:  $C_{\text{Cu}} = 2$  мкг/0,1г,  $C_{\text{HNC}} = 1,4$  мкмоль/г; б:  $C_{\text{Cu}} = 1$  мкг/0,1г,  $C_{\text{HPC}} = 1$  мкмоль/г; pH5,0,  $t_{\text{сорб}} = 10$  мин,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

В процессе сорбции никеля(II)  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС окрашивается в оранжевый цвет. СДО представляет собой широкую полосу с максимумом при 470 нм и плечом при 510 нм, соответствующее поверхностному комплексу никеля(II) с ННС (рисунок 33, а). Сорбент с функциональными группами НРС окрашивается в коричневый цвет при образовании поверхностного комплекса с никелем. В СДО сорбента присутствует полоса с максимумом при 440 нм и плечо при 490 нм, соответствующие поверхностному комплексу никеля(II) с НРС (рисунок 33, б).



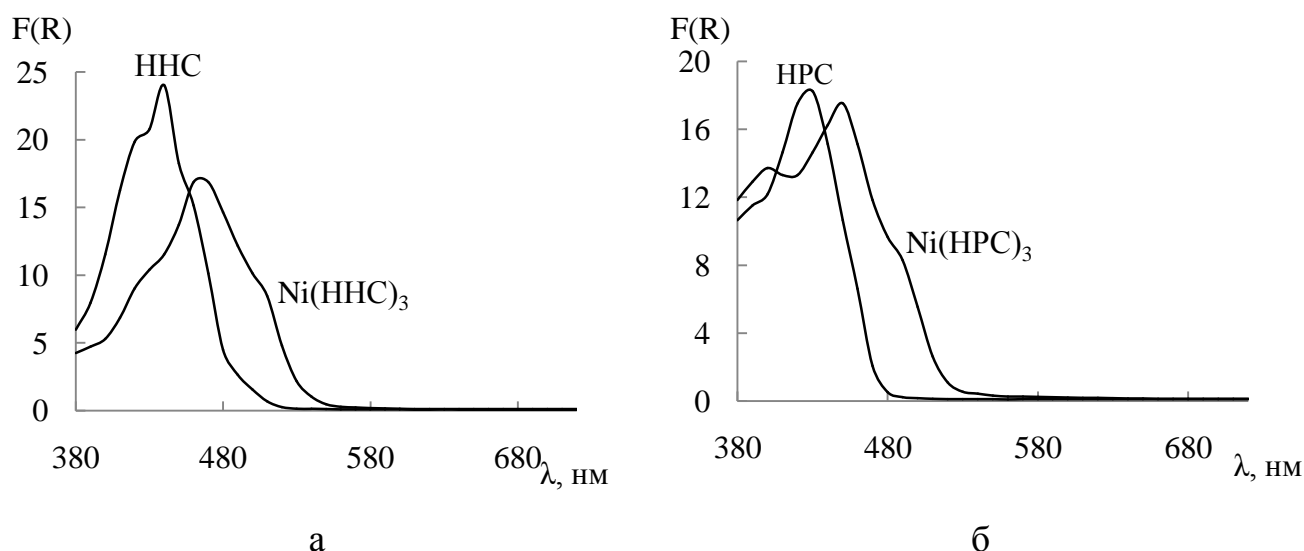


Рисунок 33. Спектры диффузного отражения комплекса а)  $\text{Ni}(\text{HNC})_3$  и б)  $\text{Ni}(\text{HPC})_3$  на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ

( $C_{\text{Ni}}=5\text{мкг}/0,1\text{г}$ ,  $C_{\text{HNC}}=2,9\text{ мкмоль}/\text{г}$ ,  $C_{\text{HPC}}=2,7\text{ мкмоль}/\text{г}$ ,  $\text{pH}7,0$ ,  $m_{\text{сорб}}=0,1\text{ г}$ ,  $V=10\text{ мл}$ ,  $t_{\text{сорб}}=10\text{ мин}$ )

Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов  $\text{Ni}(\text{II})$  на модифицированных сорбентах совпадает с диапазоном pH количественного извлечения элемента (рисунок 29 а, б, кривая 2) и составляет pH 5,5-7,5 для  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС и pH 6,0-7,0 для  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС.

#### 4.1.4 Закономерности сорбционного извлечения $\text{Fe}(\text{II})$ неорганическими оксидами, модифицированным сульфопроизводными 1,2,4-триазина

В растворе  $\text{Fe}(\text{II})$  взаимодействует с атомами азота в гетероцикле триазина, образуя комплексы синего цвета с ferene S и сиреневого цвета с ferrozine [98].

Сорбенты  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Fz,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Fz и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-FS,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-FS количественно (степень извлечения  $\geq 98\%$ ) извлекают  $\text{Fe}(\text{II})$  из растворов в диапазоне pH 2,5 – 7,5 (рисунок 34, а, б),  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Fz и  $\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-FS при pH 2,5-7,0, а  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Fz и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-FS при pH 2,5-5,5. Сужение диапазона pH количественного извлечения  $\text{Fe}(\text{II})$  на амминированном оксиде титана связано с уменьшением диапазона pH извлечения самого реагента.

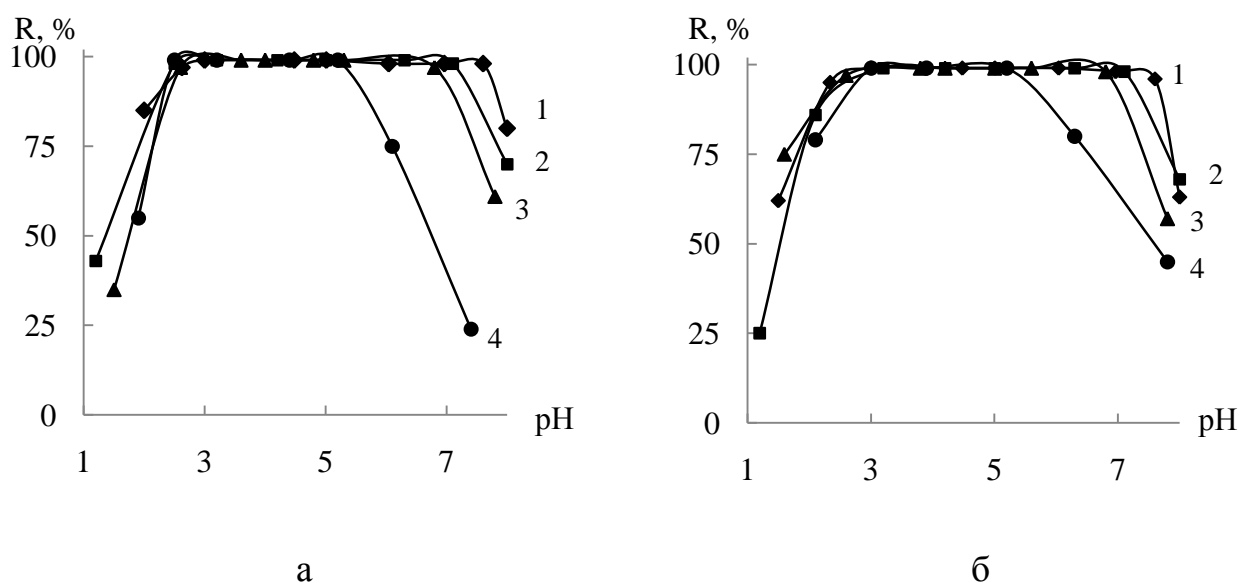


Рисунок 34. Степень извлечения Fe(II) в зависимости от pH на неорганических оксидах (SiO<sub>2</sub> (1), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2), ZrO<sub>2</sub> (3), TiO<sub>2</sub> (4)), модифицированных ferene S (а) и ferrozine (б)

(C<sub>Fe</sub>= 0,1 мкг/мл, m<sub>сорб</sub> = 0,1 г, V = 10 мл, t<sub>сорб</sub>=10 мин, 0,01 М NH<sub>2</sub>OH)

Время установления сорбционного равновесия зависит от количества реагента на поверхности сорбентов и от эффективной удельной площади поверхности матрицы. Количественное извлечение Fe(II) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ, модифицированными ferrozine или ferene S, достигается в течение 5 мин при концентрации реагента 14,4 мкмоль/г. На Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ, ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ, TiO<sub>2</sub>-ПГМГ, модифицированных исследуемыми реагентами, время сорбционного равновесия достигается за 10 мин (рисунок 35).

В процессе сорбции Fe(II) поверхность сорбентов, модифицированных ferrozine, окрашивается в сиреневый цвет, сорбентов, модифицированных ferene S, - в синий цвет. СДО поверхностных комплексов Fe(II) с ferrozine имеют максимумы при 560 нм и с ferene S при 600 нм, и имеют идентичный вид на всех матрицах (рисунок 36).

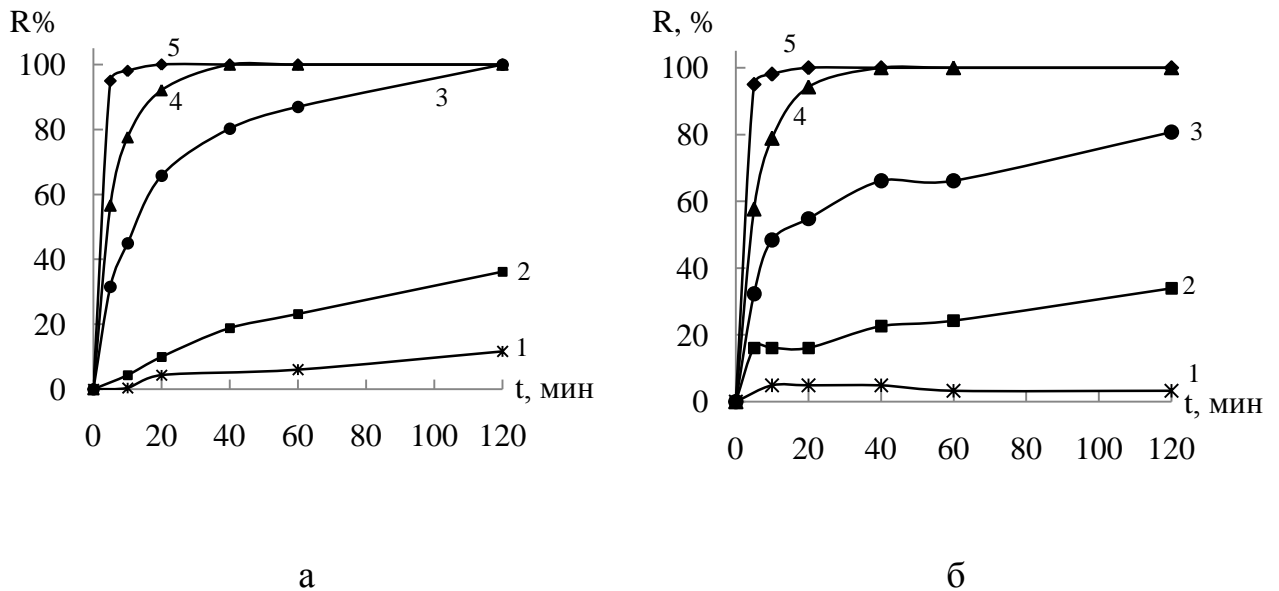


Рисунок 35. Степень извлечения Fe(II) в зависимости от времени контакта фаз при концентрации поверхностных групп ferrozine (а) и ferene S (б) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ: 0,27 (1), 0,9 (2), 3,6 (3), 7,2 (4), 14,4 (5) мкмоль/г (C<sub>Fe</sub> = 0,05 мкг/мл, m<sub>сорб</sub> = 0,1 г, V = 10 мл, pH 3,0)

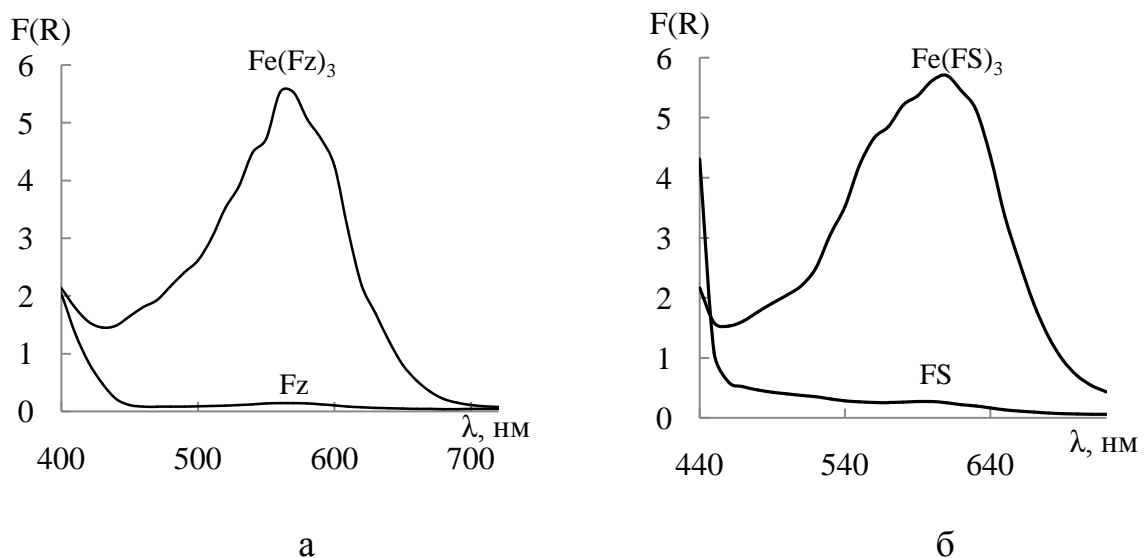


Рисунок 36. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Fe(II) на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-Fz (а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-FS (б) (C<sub>Fe</sub> = 5 мкг/0,1 г, C<sub>реагент</sub> = 20 мкмоль/г; t<sub>сорб</sub> = 20 мин, pH 3,0, m<sub>сорб</sub> = 0,1 г, 0,01 М NH<sub>2</sub>OH)

Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов на сорбентах SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ferrozine и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ferene S достигается за 20 мин с

концентрацией реагентов 14,4 мкмоль/г (рисунок 37). Сорбенты с концентрацией групп меньше 7,2 мкмоль/г не достигают максимальной окраски даже за время перемешивания 120 мин.

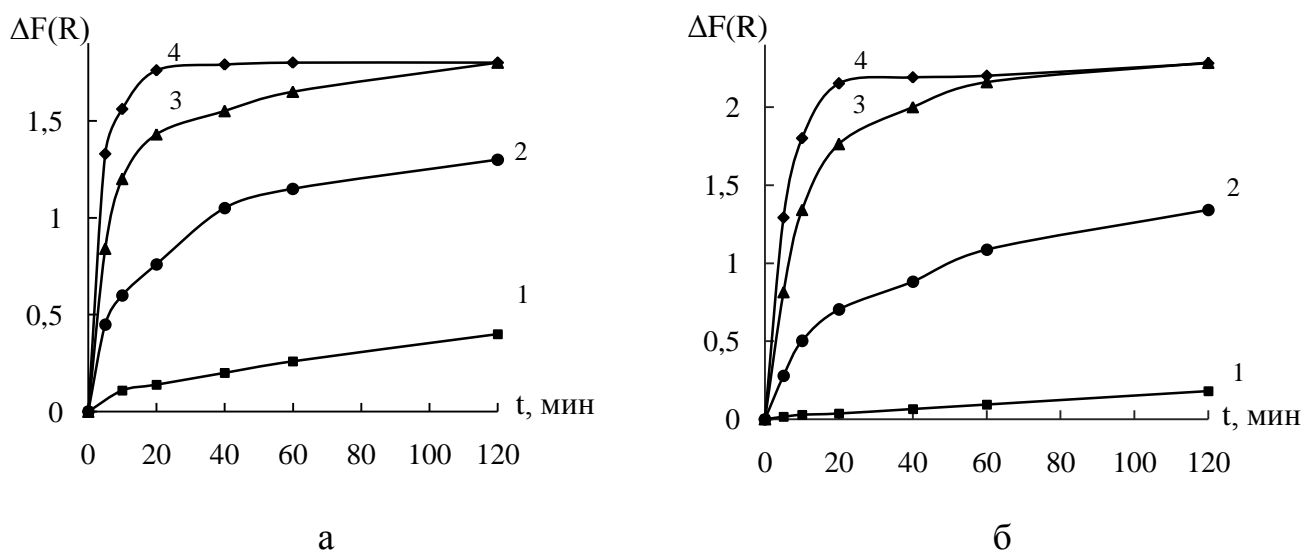


Рисунок 37. Зависимость интенсивности окраски поверхностных комплексов Fe(II) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ с поверхностными группами ferrozine (а) и ferene S (б) от времени контакта фаз ( $C_{Fe} = 0,05$  мкг/мл,  $C_{Реагент}$ , мкмоль/г: 0,9 (1), 3,6 (2), 7,2 (3), 14,4 (4),  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V=10$  мл,  $\lambda=560$  нм (а) и  $\lambda=600$  нм (б), 0,01 М NH<sub>2</sub>OH)

Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса железа(II) не зависит от природы органического реагента-комплексобразователя и сохраняется в диапазоне pH 3,0 – 6,0 на сорбентах SiO<sub>2</sub>-ПГМГ, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ, pH 2,5 – 5,0 при использовании сорбентов ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ, TiO<sub>2</sub>-ПГМГ (рисунок 38). Из рисунка видно, что на кремнеземе окраска развивается намного интенсивней, чем на других матрицах. Слабая окраска сорбентов на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> связана с меньшим количеством закрепляемого ПГМГ и, соответственно, реагента. Низкая концентрация реагента приводит к уменьшению не только интенсивности окраски сорбента, но и к значительно более низким значениям сорбционной емкости сорбентов по отношению к Fe(II).

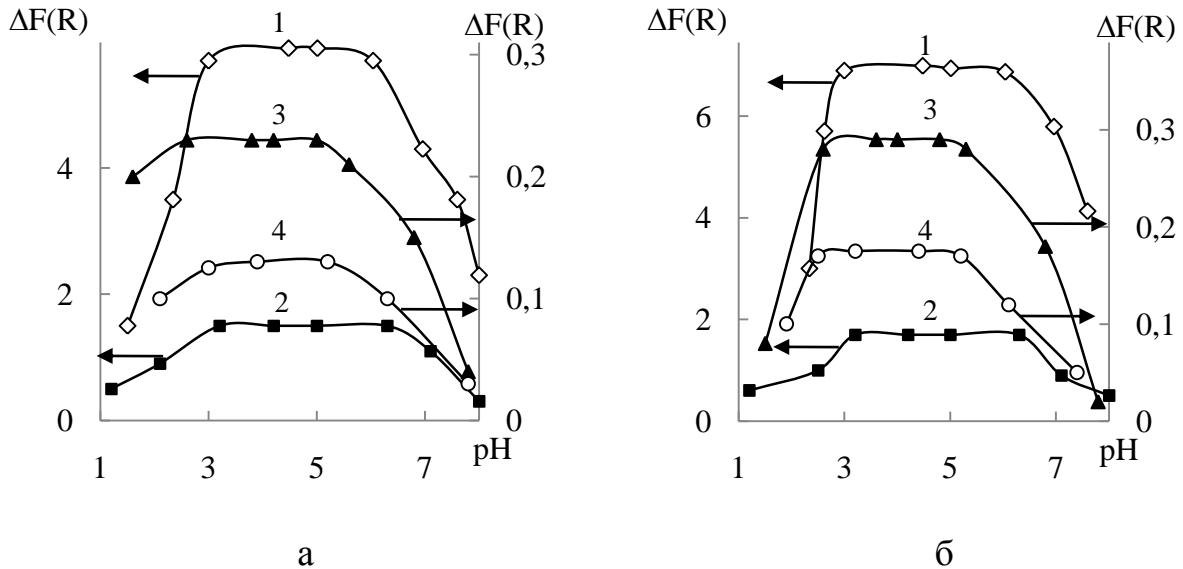


Рисунок 38. Зависимости  $\Delta F(R)$  поверхностного комплекса железа(II) в зависимости от pH на неорганических оксидах ( $\text{SiO}_2$  (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2),  $\text{ZrO}_2$  (3),  $\text{TiO}_2$  (4)), модифицированных ferrozine (а) и ferene S (б) ( $C_{\text{Fe}} = 0,15$  мкг/мл,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл;  $0,01$  М  $\text{NH}_2\text{OH}$ )

#### 4.1.5 Закономерности сорбционного извлечения $\text{Cu(I)}$ кремнеземом, модифицированным сульфопроизводными 1,2,4-триазина

Сорбенты  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Fz и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-FS количественно извлекают  $\text{Cu(I)}$  ( $R \geq 99\%$ ) в присутствии  $0,01$  М солянокислого гидроксиламина в диапазоне pH 3,5 – 7,0 (рисунок 39, а). Время достижения сорбционного равновесия не превышает 20 мин при максимальной поверхностной концентрации реагентов. В процессе сорбции  $\text{Cu(I)}$ , поверхность сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Fz окрашивается в серый цвет,  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-FS - в коричневый цвет. Интенсивность окраски комплексов на поверхности сорбентов максимальна и постоянна при pH 5,0 – 7,0 (рисунок 39, б).

В спектрах диффузного отражения поверхностного комплекса меди(I) с ferrozine наблюдается максимум при 460 нм; с ferene S – при 530 нм и плечи при 580 нм и 610 нм (рисунок 40). С увеличением поверхностной концентрации  $\text{Cu(I)}$  пропорционально увеличивается и интенсивность окраски, образуемых комплексов.

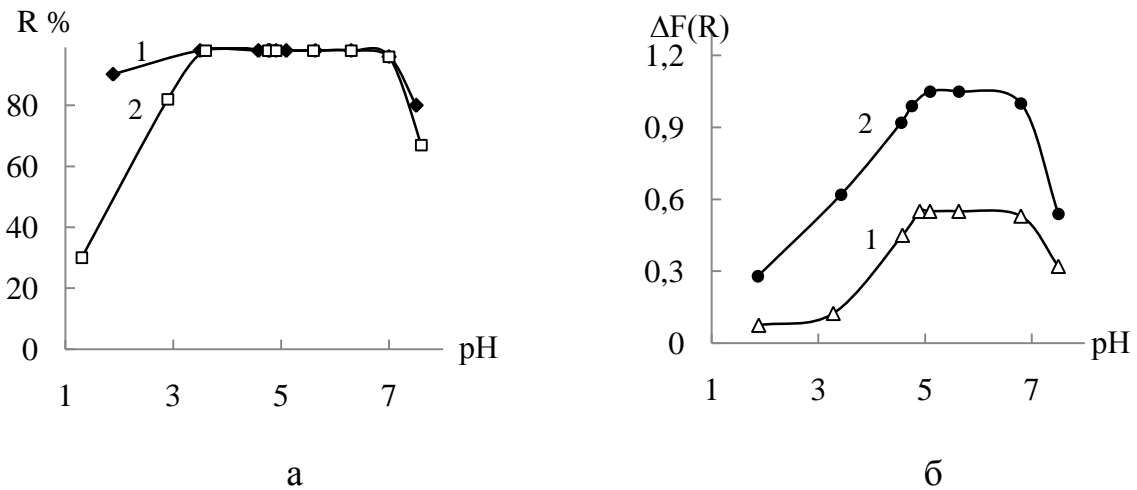


Рисунок 39. Степень извлечения Cu(I) (а) сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Fz (1) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-FS (2) и интенсивность окраски поверхностных комплексов Cu(I) (б) с ferrozine (1) и ferene S (2) от pH

( $C_{Cu} = 0,15$  мкг/мл;  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $0,01$  М NH<sub>2</sub>OH)

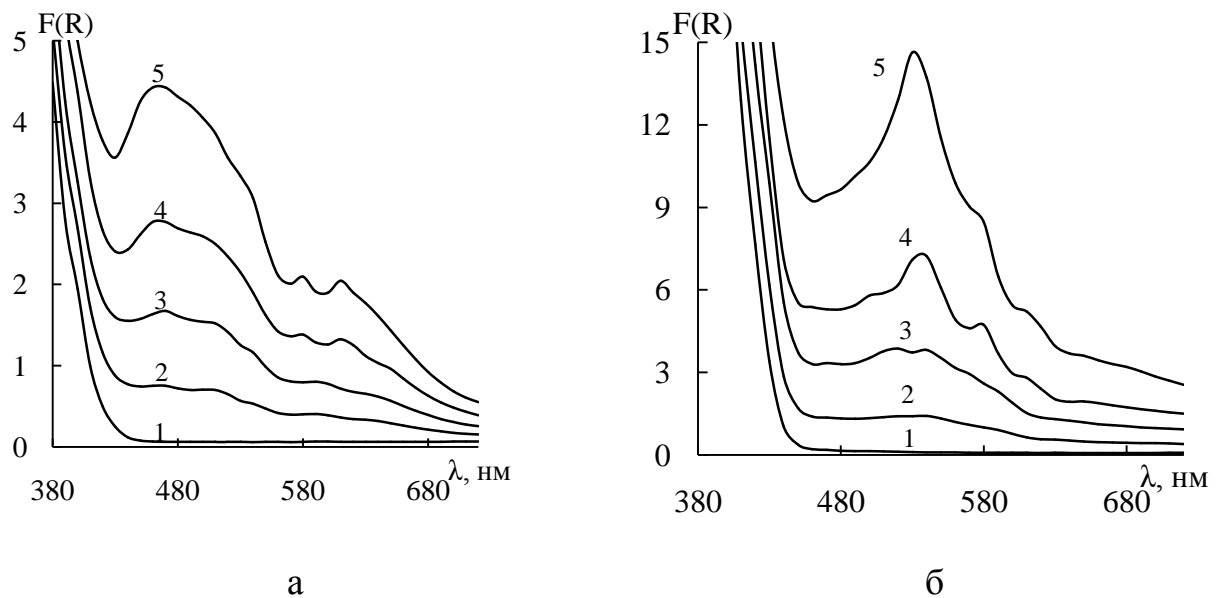


Рисунок 40. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Cu(I) на SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-Fz (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-FS (б)

( $C_{Cu}$ , мкг/0,1 г: 0 (1), 2 (2), 4 (3), 7 (4), 10 (5), pH 5,0;  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $0,01$  М NH<sub>2</sub>OH)

## 4.2 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, модифицированными полигексаметиленгуанидином и органическими реагентами

### 4.2.1 Групповое концентрирование ионов металлов кремнеземами, последовательно модифицированными полигексаметиленгуанидином и тайроном

Важнейшими показателями целесообразности применения сорбентов в аналитических целях является количественное извлечение элементов, скорость установления сорбционного равновесия при их контакте с раствором металла, а также легкость его последующей десорбции.

Время установления сорбционного равновесия в режиме статического концентрирования Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III), Mn(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II), Co(II) сорбентом с функциональными группами тайрона из водных растворов не зависит от природы металла и не превышает 10 минут.

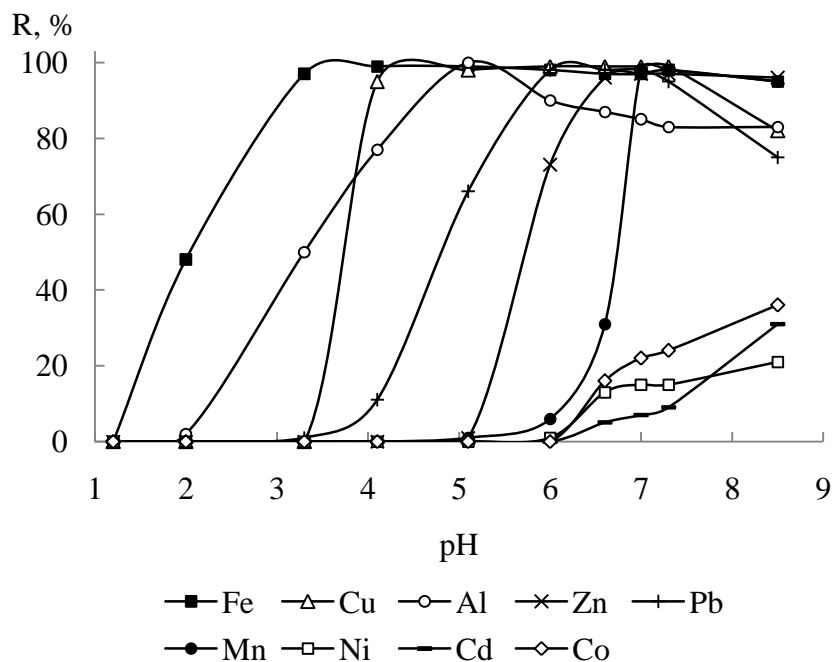


Рисунок 41. Степень извлечения ионов металлов из водных растворов сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон в зависимости от pH (C<sub>Me</sub> = 0,2 мкг/мл, C<sub>Тайрон</sub> = 79 мкмоль/г, V<sub>р-ра</sub> = 10 мл, t<sub>сорб</sub> = 10 мин, m<sub>сорб</sub> = 0,1 г)

Диапазоны pH количественного извлечения ( $\geq 99\%$ ) элементов в статическом режиме составляют: для Fe(III) – pH 3,0 – 8,5, Cu(II) – pH 4,0 – 7,5, Zn(II) – pH 6,5 – 7,5, Al(III) – 5,0 – 6,0, Mn(II) - pH 7,5-8,5, Pb(II) - pH 5,5 - 7,0. Заметное извлечение Cd(II), Co(II) и Ni(II) ( $> 20\%$ ) наблюдается при pH  $> 8,0$  (рисунок 41).

Сорбированные металлы в статическом режиме количественно десорбируются 1 М раствором азотной кислоты объемом 10 мл (таблица 7).

Таблица 7. Степень десорбции ( $R_{\text{desorb}}$ ) ионов металлов с поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон ( $C_{\text{Me}} = 0,2$  мкг/мл,  $C_{\text{Тайрон}} = 79$  мкмоль/г,  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  мл,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{десорб}} = 10$  мин)

Ион металла	$R_{\text{desorb}}, \%$		
	0,1 М HNO <sub>3</sub>	0,5 М HNO <sub>3</sub>	1 М HNO <sub>3</sub>
Fe(III)	14	99	99
Al(III)	45	94	99
Cu(II)	6	95	99
Zn(II)	69	99	99
Mn(II)	57	99	99
Pb(II)	42	86	99

Как видно из рисунка 41, при pH 4,0 наблюдается количественное извлечение Fe(III) и Cu(II), а при pH 7,0 Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II). При использовании динамического режима диапазон количественного извлечения Al(III) становится шире и составляет pH 4,0-7,5, что позволяет осуществлять сорбционное разделение группы Fe(III), Al(III) и Cu(II) при pH 4,0 и определение ряда ионов металлов по группам или осуществить групповое концентрирование в динамическом режиме.

Для внутригруппового разделения ионов металлов использовали систему из последовательно соединенных концентрирующих микроколонок, содержащих сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон (рисунок 42). Через первую колонку пропускали



раствор с pH 4,0, после прохождения через микроколону в раствор через тройник вводили гидрокарбонатный буферный раствор с pH 7,0 и прокачивали через вторую микроколону. В первой колонке при pH 4,0 происходила количественная сорбция Fe(III), Al(III) и Cu(II), во второй при pH 7,0 - Zn(II), Pb(II), Mn(II). Металлы последовательно десорбировали 1 М азотной кислотой из каждой микроколоники и определяли в растворе атомно-эмиссионным методом.

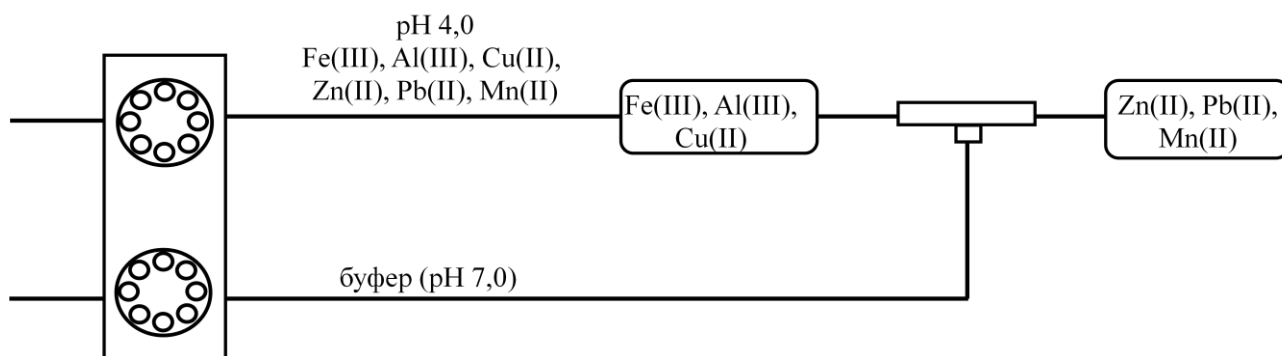


Рисунок 42. Схема внутрigrуппового разделения ионов металлов в динамическом режиме с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон

При анализе реальных объектов для достижения высоких коэффициентов концентрирования используют сорбцию элементов из больших объемов растворов в динамическом режиме. Изучено влияние объема раствора от 10 до 200 мл на количественное извлечение ионов металлов. Концентрирование проводили при последовательном пропускании порций растворов ионов металлов объемом 10 мл с концентрацией 0,2 мкг/мл Cu(II), Fe(III), Al(III) и Zn(II) на 0,1 г SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон при pH 4,0 и pH 7,0 через концентрирующий патрон со скоростью потока 1,0 мл/мин. Остаточную концентрацию ионов в растворе определяли через каждые 10 мл.

Результаты, представленные на рисунке 43, а, показывают, что при концентрировании элементов при pH 4,0 количественное извлечение Cu(II), Fe(III) и Al(III) сохраняется при прохождении через микроколону 200 мл, а степень извлечения Zn(II) не превышает 8 %, что согласуется с ходом зависимости степени извлечения от pH (рисунок 41). При извлечении ионов

металлов при pH 7,0 (рисунок 43, б) при пропускании 140 мл раствора наблюдается снижение степени извлечения Cu(II) и Zn(II) при количественном извлечении Fe(III) и Al(III).

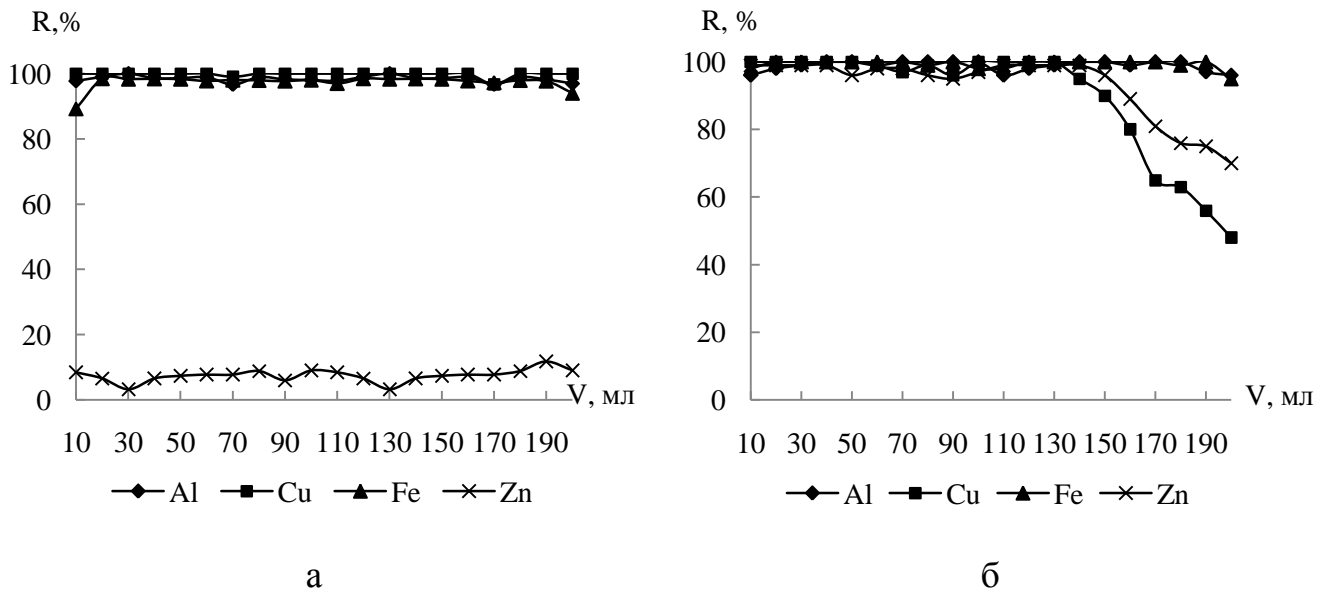


Рисунок 43. Зависимость последовательной степени извлечения металлов сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон в динамическом режиме при pH 4,0 (а) и pH 7,0 (б) ( $C_{Me}=0,2$  мкг/мл,  $C_{Тайрон} = 79$  мкмоль/г,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $v_{потока}=2$ мл/мин)

Наблюдаемые зависимости согласуются с константами устойчивости комплексов металлов с тайроном (таблица 8) [99]. В процессе сорбции в динамическом режиме при pH 4,0 (рисунок 43, а) наблюдается количественное извлечение ионов металлов, образующих с тайроном комплексы, характеризующиеся высокими значениями констант устойчивости. Металлы, в частности, Zn(II), образующие менее прочные комплексы, не извлекаются. При сорбции при pH 7,0 наряду с Cu(II), Fe(III) и Al(III) происходит сорбция Zn(II). По мере насыщения сорбента происходит вытеснение металлов характеризующихся менее прочными комплексами с тайроном.

Степень извлечения металлов в динамическом режиме зависит от скорости потока. Через микроколонки, наполненные 0,1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон, пропускали 100 мл раствора металлов со скоростью 1, 2, 4, 8, 10 мл/мин. Оптимальная скорость потока раствора составляет 2 мл/мин.

Таблица 8. Константы устойчивости и состав комплексов металлов с тайроном [99]

Ион металла	Состав комплекса	$\lg K_{уст}$	Ион металла	Состав комплекса	$\lg K_{уст}$
Al(III)	ML <sub>3</sub>	40,0	Mn(II)	ML <sub>3</sub>	16,2
Fe(III)	ML <sub>3</sub>	46,9	Ni(II)	ML <sub>2</sub>	14,9
Cu(II)	ML <sub>2</sub>	25,5	Co(II)	ML <sub>2</sub>	14,4
Pb(II)	ML <sub>2</sub>	18,2	Cd(II)	ML <sub>2</sub>	13,2
Zn(II)	ML <sub>2</sub>	18,5			

Сорбированные металлы в динамическом режиме количественно десорбируются 1 М раствором азотной кислоты объемом 5 мл, что позволяет достигать больших коэффициентов концентрирования, чем при десорбции в статическом режиме (таблица 9).

Таблица 9. Степень десорбции ( $R_{desorb}$ ) ионов металлов в динамическом режиме с использованием разбавленных растворов HNO<sub>3</sub> ( $C_{Me} = 0,2$  мкг/мл,  $C_{Тайрон} = 79$  мкмоль/г,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $t_{десорб} = 10$  мин,  $v_{потока} = 1$  мл/мин)

Элемент	$R_{desorb}, \%$					
	0,1 М HNO <sub>3</sub>		0,5 М HNO <sub>3</sub>		1,0 М HNO <sub>3</sub>	
	5 мл	10 мл	5мл	10 мл	5 мл	10 мл
Cu(II)	69	69	73	99	99	99
Zn(II)	89	99	92	99	99	99
Fe(III)	79	99	99	99	99	99
Al(III)	74	85	92	99	99	99
Pb(II)	48	63	79	99	99	99
Mn(II)	84	99	99	99	99	99

При использовании 1 М  $\text{HNO}_3$  вместе с ионами металлов с поверхности сорбента десорбируется и реагент. В разделе 3.6 показано, что молекулы ПГМГ остаются прочно закрепленными на поверхности неорганического оксида и не удаляются с поверхности при обработке 1 М  $\text{HCl}$ . Поэтому возможно многократное модифицирование сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайроном. Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ не теряет своих сорбционных характеристик по отношению к тайрону при проведении, по крайней мере, 10 циклов: модифицирование тайроном – сорбция ионов металлов в динамическом режиме – десорбция 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  – промывка сорбента 20 мл деионизованной водой (рисунок 44). После десорбции реагента поверхность  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ может быть модифицирована в динамическом режиме другим реагентом, например ализарином С или сульфопроизводными нитрозоафтолов.

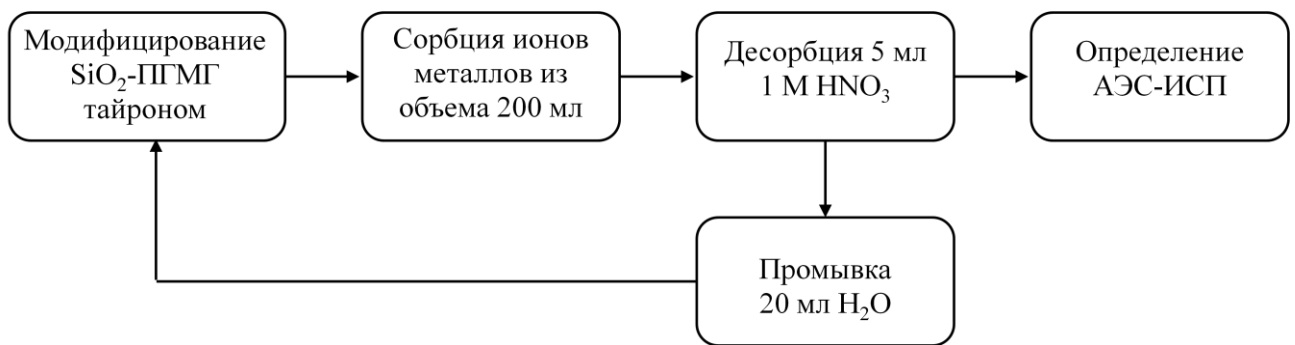


Рисунок 44. Схема процесса сорбции-десорбции ионов металлов в динамическом режиме с использованием сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон с дальнейшим атомно-эмиссионным определением

#### 4.2.2 Групповое концентрирование ионов металлов кремнезёмами, последовательно модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов

Поскольку  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  количественно извлекаются из их индивидуальных растворов солей сорбентами с функциональными группами  $\text{NH}_2$  и  $\text{SH}$ , исследовали степень извлечения данных металлов при совместном присутствии. Кроме того, из литературных данных известно, что

Co(II), Fe(II, III), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Ni(II), Mn(II) образуют комплексы в растворах с нитрозоафталами [91]. Степень извлечения ряда цветных и тяжелых металлов сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС приведены на рисунке 45 а, б.

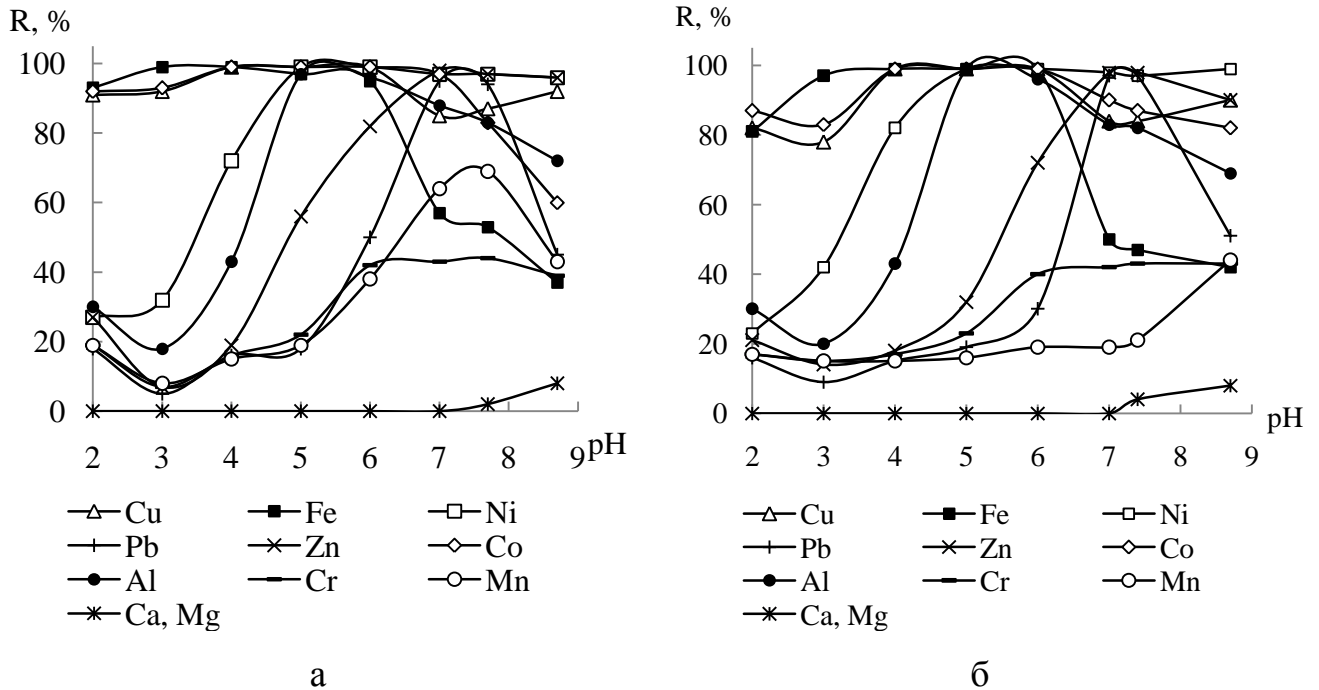


Рисунок 45. Зависимость степени извлечения Co(II), Cu(II), Ni(II), Fe(III), Pb(II), Cr(III), Zn(II), Al(III), Mn(II) от pH раствора сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС (а) и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (б)

( $C_{\text{Реагент}} = 42$  мкмоль/г,  $C_{\text{Ме}} = 0,1$  мкг/мл,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V_{\text{р-ра}} = 10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 10$  мин)

Как видно из рисунка 45, а, сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС количественно (степень извлечения  $\geq 99\%$ ) извлекает Cu(II) и Co(II) из растворов в диапазоне pH 3,5-8,0. Данные значения pH совпадают с диапазоном pH образования комплексов Cu(II) и Co(II) с нитрозоафталами в водных растворах [100, 101]. Количественное извлечение Ni(II), Zn(II) и Pb(II) наблюдается в щелочной области при pH 7,0-8,0, а Fe(III) в более кислой области при pH 3,5-6,0. Максимальная степень извлечения Mn(II) достигается при pH 8,6 и не превышает 70%. Степень извлечения Cr(III) наблюдается при pH 6,5-8,6 и составляет 30% (рисунок 45). Заметной сорбции Ca(II) и Mg(II) в исследуемом диапазоне pH не наблюдалось.

Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС количественно извлекает из растворов с pH 4,0-7,0  $\text{Co(II)}$  и  $\text{Cu(II)}$ , pH 5,5-7,5 –  $\text{Ni(II)}$ , pH 3,5-5,5 –  $\text{Fe(III)}$ , 7,0-7,5 –  $\text{Pb(II)}$  и  $\text{Zn(II)}$  (рисунок 45, б). Максимальная степень извлечения для  $\text{Cr(III)}$  составляет 55% в диапазоне pH 6,0-7,5, для  $\text{Mn(II)}$  – 45%, при pH 8,5.  $\text{Ca(II)}$  и  $\text{Mg(II)}$  извлекаются в незначительных количествах  $R \leq 10\%$  в исследуемом диапазоне pH. Необходимое время сорбции равно 10 мин.

Сорбированные металлы, за исключением кобальта, количественно десорбируются растворами минеральных кислот (таблица 10). Отсутствие количественной десорбции кобальта при воздействии растворами 1 М  $\text{HCl}$  может быть применено для сорбционного отделения  $\text{Co(II)}$  от сопутствующих металлов. Концентрацию кобальта возможно определить сорбционно-фотометрическим методом с применением спектроскопии диффузного отражения, так как поверхность сорбента окрашена в красный цвет, характерный для комплексов  $\text{Co(III)}$  с НРС и ННС.

Таблица 10. Степень десорбции металлов с поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС хлороводородной кислотой ( $C_{\text{Me}} = 0,1$  мкг/мл,  $V_{\text{HNO}_3} = 10$  мл,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{десорб}} = 10$  мин)

Ион металла	$R_{\text{desorb}} \%$ , НРС			$R_{\text{desorb}} \%$ , ННС		
	1М $\text{HCl}$	4М $\text{HCl}$	6М $\text{HCl}$	1М $\text{HCl}$	4М $\text{HCl}$	6М $\text{HCl}$
$\text{Co(II)}$	0,8	23	89	2	9	39
$\text{Al(III)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Cr(III)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Cu(II)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Fe(III)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Mn(II)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Ni(II)}$	99	99	99	99	99	99
$\text{Pb(II)}$	53	86	99	54	84	99
$\text{Zn(II)}$	99	99	99	99	99	99

Образование устойчивых комплексов кобальта с нитрозосолями в кислых средах также использовано при отделении данного металла от сопутствующих в растворе [91].

Количественная десорбция комплексов кобальта и НРС, ННС достигается только при двукратной промывке сорбента горячим 6М раствором кислоты.

#### 4.2.3 Групповое концентрирование ионов металлов кремнезёмами, последовательно модифицированными ПГМГ и ализарином С

Кремнезем, последовательно модифицированный ПГМГ и ализарин С количественно ( $\geq 99\%$ ) извлекает Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II) в диапазоне pH: 2,0-8,5, 3,0-8,0, 3,5-8,5, 5,8-8,9, 6,5-8,5 соответственно (рисунок 46). Al(III) количественно извлекается при pH 4,0-6,0, Mn(II) – pH 8,0-8,5, Co(II) и Cd(II) - pH 6,5-8,5. Mg(II), Ca(II) не извлекаются в исследуемом диапазоне pH.

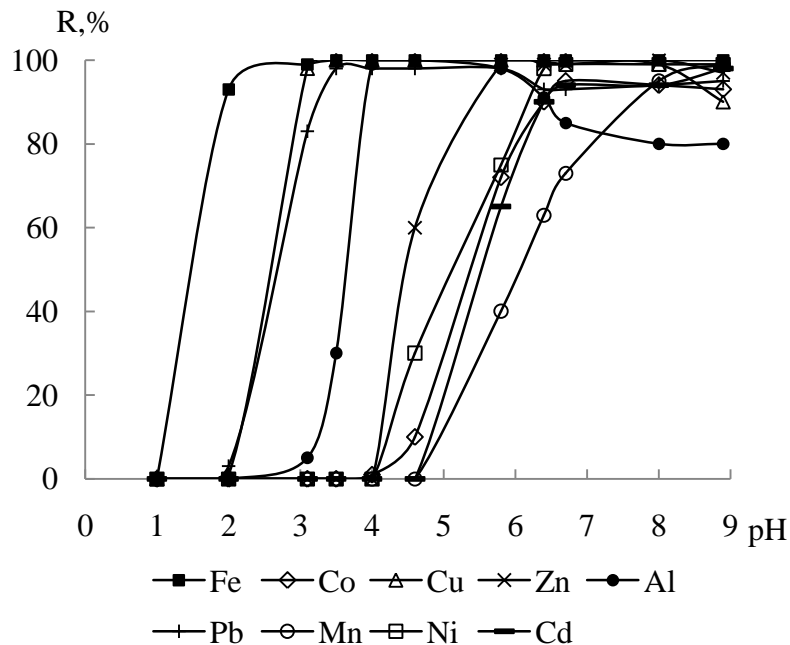


Рисунок 46. Зависимость степени извлечения Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II) от pH раствора сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ализарин С ( $C_{AC} = 44$  мкмоль/г,  $C_{Me} = 0,1$  мкг/мл,  $m_{сорб} = 0,1$  г,  $V_{p-ра} = 10$  мл,  $t_{сорб} = 10$  мин)

Для изучения сорбции в динамическом режиме через стеклянные микроколонки, заполненные 0,1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ализарин С пропускали раствор металлов объемом 10 мл со скоростью 2 мл/мин. Диапазоны pH количественного извлечения  $\text{Mn(II)}$  увеличились до pH 6,9-8,5.

Поскольку при  $\text{pH} < 1,0$  отсутствует сорбция ионов металлов, поэтому в качестве десорбирующих растворов рассматривали разбавленные 0,1 - 2 М растворы азотной кислоты. Количественная десорбция  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Al(III)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Mn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  в статическом режиме не зависит от природы кислоты и достигается при использовании 10 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ .

Проводили циклы сорбции-десорбции ионов металлов в динамическом режиме концентрирования для определения сорбционных свойств синтезированных материалов, модифицированных ализарином С. Сорбент  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ализарин С сохраняет свои сорбционные свойства как минимум при 5 циклах сорбции-десорбции.



## **Глава 5. Сорбционно-спектроскопическое определение ионов металлов**

Применение сорбентов на основе неорганических оксидов в варианте комбинированных сорбционно-спектроскопических методик имеет ряд отличительных свойств по сравнению с другими сорбентами, как на органической, так и на неорганической основе. Отсутствие собственной окраски неорганических оксидов позволяет эффективно использовать сорбенты в сорбционно-фотометрических методиках, регистрируя интенсивность аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента. При этом на поверхности неорганических оксидов, последовательно модифицированных ПГМГ и сульфопроизводными органическими реагентами, образуются координационно-насыщенные соединения, имеющие максимальную интенсивность окраски. Это же свойство позволяет использовать данные сорбенты при разработке тест-систем для определения элементов в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок. Высокие скорости установления сорбционного равновесия при концентрировании элементов на данных сорбентах позволяют использовать их для концентрирования микрокомпонентов из больших объемов растворов в динамическом режиме. Легкость элюирования элементов с последующим их определением в десорбирующих растворах позволяет применять сорбенты в варианте сорбционно-атомно-эмиссионного метода анализа.

### **5.1 Сорбционно-фотометрическое определение Co(II) кремнеземами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов**

Сульфопроизводные нитрозоафтолов - одни из наиболее распространенных фотометрических органических реагентов, применяемых для определения кобальта. Данные реагенты образуют с кобальтом комплексы состава  $Co(\text{Реагент})_3$ , устойчивые к воздействию кислот [91-94]. Наиболее широко, по сравнению с ННС, применяется НРС, хотя методики фотометрического определения кобальта с производными 2-нитрозо-1-нафтола более чувствительны по сравнению с производными 1-нитрозо-2-нафтола [102].

Для сорбционного концентрирования и последующего фотометрического определения кобальта использовали катионит КБ-4П-2, который потом обрабатывали растворами НРС [103]; аниониты QAE-Sephadex A-25 [104] и силикагель, химически модифицированный трифенилфосфониевыми группами [105], на которых кобальт сорбировали в виде комплекса с НРС. Селективные по отношению к кобальту сорбенты получали иммобилизацией НРС анионита Amberlite CG 400 [106] и гелей на основе хитозана [107] и желатина [97, 108].

Образование интенсивно окрашенного комплекса кобальта(III) на поверхности  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС положено в основу разработки методик его сорбционно-фотометрического определения. С увеличением концентрации кобальта на поверхности сорбентов пропорционально увеличивается и интенсивность сигнала  $F(R)$  при 510 нм на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС и 530 нм на  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС (раздел 4.1.1, рисунок 21).

*Построение градуировочных графиков.* В две серии по три ряда пробирок с притертыми пробками вводили от 0,01 до 10 мкг кобальта в виде раствора в 0,1 М НСl. Добавляли NaOH и ацетатный буферный раствор до оптимального значения pH и воду до общего объема 10 мл. В первую серию трех рядов пробирок вносили 0,1 г  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС с поверхностной концентрацией реагента 0,7 мкмоль/г, 1,4 мкмоль/г, 2,8 мкмоль/г; во вторую серию пробирок вносили 0,1 г  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС с аналогичными поверхностными концентрациями реагента. Использование сорбентов с поверхностными концентрациями реагентов более 6 мкмоль/г сорбента нецелесообразно в силу их интенсивной собственной окраски, приводящей к увеличению сигнала контрольного опыта и, соответственно, к увеличению предела обнаружения кобальта. Пробирки закрывали пробками и перемешивали 25, 10 и 5 мин соответственно для сорбентов с соответствующими поверхностными концентрациями НРС и ННС. Растворы сливали, сорбенты переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 510 нм для построения градуировочного графика с использованием сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НРС и при 530 нм -  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС.

Градуировочные графики приведены на рисунке 47. Как видно из рисунка, наклон градуировочных графиков остается постоянным, а диапазон линейности увеличивается с возрастанием поверхностной концентрации реагента. Сопоставление значения верхней границы определяемых содержаний кобальта с поверхностной концентрацией реагента, показывает, что линейность градуировочных графиков сохраняется до соотношения  $C_0:HNC=1:3$ .

Метрологические характеристики методик определения кобальта приведены в таблицах 11, 12. Увеличение предела обнаружения кобальта при увеличении поверхностной концентрации реагента обусловлено возрастанием интенсивности окраски сорбента и, соответственно, величины холостого опыта.

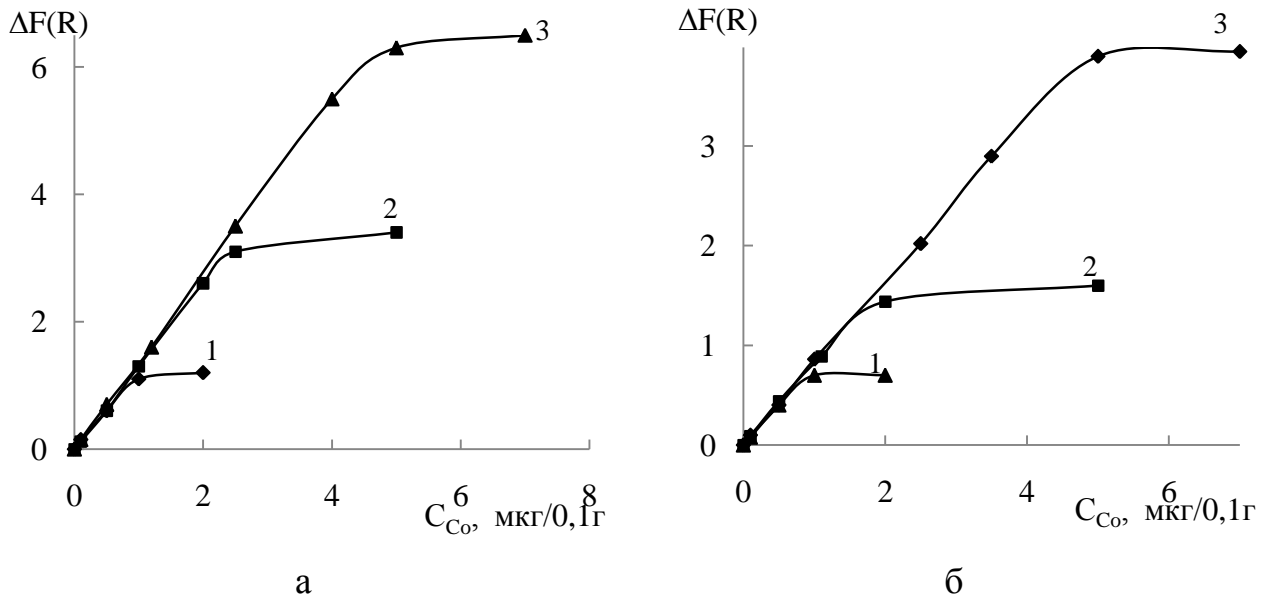


Рисунок 47. Градуировочные графики для определения кобальта(II) с использованием сорбентов  $SiO_2$ -ПГМГ-НПС (а) и  $SiO_2$ -ПГМГ-ННС (б) с различной поверхностной концентрацией реагента ( $C_{\text{реагент}}$ , мкмоль/г: 0,7 (1); 1,4 (2); 2,8 (3);  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл)

Сорбционно-фотометрическому определению кобальта(II) с использованием  $SiO_2$ -ПГМГ-НПС и  $SiO_2$ -ПГМГ-ННС не мешают (в кратных количествах):  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  ( $10^3$ ),  $Sn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  ( $10^2$ ),  $Fe^{3+}$  (25). Определению кобальта мешают кратные количества  $Fe^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Ni^{2+}$ , количественно

извлекающиеся сорбентами из растворов при рН 6,0-8,0 и образующие на его поверхности окрашенные комплексные соединения.

Таблица 11. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения кобальта с использованием сорбента с различной поверхностной концентрацией НРС ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/0,1 г	Предел обнаружения		$S_r^{**}$
		мкг/0,1 г	мкг/мл*	
14	0,1 – 10	0,08	0,008	0,09
2,8	0,1 – 5,0	0,05	0,005	0,07
1,4	0,1 – 2,5	0,02	0,002	0,05
0,7	0,1 – 1,0	0,01	0,001	0,06

Таблица 12. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения кобальта с использованием сорбента с различной поверхностной концентрацией ННС ( $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	Диапазон линейности градуировочного графика, мкг/0,1 г	Предел обнаружения		$S_r^{**}$
		мкг/0,1 г	мкг/мл*	
14	0,1-10	0,04	0,004	0,07
2,8	0,1 – 5,0	0,02	0,002	0,08
1,4	0,1 – 2,5	0,013	0,0013	0,04
0,7	0,1 – 1,0	0,011	0,0011	0,05

\* при использовании 10 мл

\*\* при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Содержание железа, меди и никеля в природных и промышленных пробах гораздо выше содержания кобальта, поэтому необходимо маскирование этих металлов.

В разделе 4.1.2 и в работе [109] были изучены комплексы Fe(II) с НРС и ННС на поверхности и в растворе. При контакте раствора, содержащего Co(II) и Fe(II,III) с сорбентом его поверхность окрашивается в зеленый цвет, соответствующий окраске комплекса Fe(II) с НРС и ННС на поверхности. В случае нахождения железа в степени окисления +3 окрашивание сорбента происходит медленнее, так как одновременно на поверхности сорбента происходят два процесса: восстановление Fe(III) до Fe(II) и комплексообразование.

В работах [104, 110, 111] для устранения мешающего влияния Fe(III) и Fe(II) предложено использовать ЭДТА, цитрат- и ацетат-ионы. В присутствии 0,005 – 0,05 М ЭДТА на поверхности сорбентов комплексы Fe(II), Fe(III) и Co(III) с НРС и ННС не образуются. Сравнение констант устойчивости комплексов Co(II), Co(III), Fe(II) и Fe(III) с ЭДТА и НРС ( $\lg\beta_{CoY^{2-}} = 16,3$ ,  $\lg\beta_{CoY^-} = 40,6$ ,  $\lg\beta_{FeY^{2-}} = 14,2$ ,  $\lg\beta_{FeY^-} = 24,2$  [112],  $\lg\beta_{Co^{2+}(НРС)_3} = 13,3$  [113],  $\lg\beta_{Co^{3+}(НРС)_3} = 35,15$  [114]) показывает, что комплексы Co(II) и Co(III) с ЭДТА более устойчивы, чем соответствующие комплексы Fe(II) и Fe(III), и более устойчивы, чем их комплексы с НРС. Полученный эффект был подтвержден отсутствием образования комплексов Co(III) с НРС в растворах в присутствии ЭДТА. Низкие значения констант устойчивости цитратных ( $\lg\beta_{Fe(II)} = 4,4$  и  $\lg\beta_{Fe(III)} = 11,4$  [112]) и ацетатных ( $\lg\beta_{Fe(II)} = 8,3$  и  $\lg\beta_{Fe(III)} = 8,7$  [112]) комплексов Fe(II) и Fe(III) также не позволяют использовать для маскирования цитрат- и ацетат-ионы.

При определении кобальта с использованием нитрозоафтолов и их сульфопроизводных в присутствии Fe(II), Fe(III), Cu(II) и Ni(II), образующих окрашенные комплексы с НРС и ННС, используется их способность разрушаться при нагревании в кислых средах (1 М HCl, 1 М HNO<sub>3</sub>), в которых комплекс Co(III) остается без изменений [91]. На примере сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС показано влияние основных мешающих ионов металлов на сорбционное концентрирование

Co(II) и его последующее определение после разрушения их комплексов в среде 1 М HNO<sub>3</sub> при нагревании в статическом режиме. Для этого к раствору, содержащему 0,5 мкг Co<sup>2+</sup> и 1-150-кратные избытки Fe<sup>3+</sup>, Fe<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, добавляли 5 мл ацетатного буферного раствора до pH 6,2 и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента с поверхностной концентрацией реагента 28 мкмоль/г, достаточной для комплексообразования всего количества металлов, перемешивали 10 мин. Раствор сливали, к сорбенту добавляли 10 мл 1 М HNO<sub>3</sub> и при перемешивании нагревали до 70 – 80 °С.

Образующийся на поверхности сорбента комплекс Fe(II) с исследуемыми реагентами достаточно устойчив и разрушается только в 1 М HNO<sub>3</sub> при 70 - 80°С в течение часа. После исчезновения зеленой окраски, свидетельствующей о разрушении комплекса Fe(II) с НРС, сорбент бесцветен, что свидетельствует об отсутствии образования поверхностного комплекса Co(III) с НРС. Это может быть связано с тем, что Fe(II) как восстановитель ( $E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$ ), препятствует окислению Co(II) до Co(III) ( $E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,85 \text{ В}$ ) и, образуя более прочный комплекс с НРС ( $\lg\beta_1 = 7,60$ ;  $\lg\beta_2 = 15,04$ ,  $\lg\beta_3 = 22,13$  [115]), препятствует образованию менее прочного комплекса Co(II) с НРС [113]). Для устранения мешающего влияния Fe(II) использовали его окисление до Fe(III) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В присутствии 0,001 – 0,01 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> или 1-3%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> сорбционному концентрированию и последующему определению кобальта не мешают 100-кратные количества Fe(II).

После сорбции Co(II) в присутствии Fe(III) и обработки 1 М HNO<sub>3</sub> при 70 - 80°С в течение 10 мин сорбент окрашен в красный цвет, что означает образование комплекса Co(III) с нитрозоафталами. Однако влияние Fe(III) определяется его количеством на поверхности сорбента и временем, прошедшим после сорбции до обработки раствором кислоты. Обработка сорбента 1 М HNO<sub>3</sub> при 70 - 80°С в течение часа после сорбции позволяет определять кобальт в присутствии 100-кратных количеств Fe(III).

Образующиеся на поверхности сорбента комплексы Cu(II), Ni(II) с НРС и ННС разрушаются горячей 1 М HNO<sub>3</sub> в течение 10 мин и до 100-кратных количеств не мешают определению кобальта.

Разработанная методика сорбционно-фотометрического определения кобальта использована при его определении в почвенных вытяжках и речных водах.

*Методика определения подвижных форм кобальта в почвах.* Образцы почв обрабатывают 1 М HNO<sub>3</sub> в соответствии с рекомендациями [116]. В градуированные пробирки вводят аликвоту 1 мл (для концентраций Co < 5 мкг/мл) или 0,5 мл (для концентраций Co > 5 мкг/мл) раствора, ацетатный буферный раствор до pH 6,2, вносят 0,1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС или SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС с поверхностной концентрацией 28 мкмоль/г и перемешивают 5 мин. Растворы сливают, к сорбенту приливают 10 мл горячей (70-80°C) 1 М HNO<sub>3</sub> и перемешивают 20 мин. Затем раствор сливают, сорбент переносят во фторопластовую кювету и измеряют коэффициент диффузного отражения при 510 нм или 530 нм. Содержание кобальта определяют по градуировочному графику, построенному в аналогичных условиях. За счет десорбции свободного реагента с поверхности сорбента увеличивается контрастность определения кобальта и снижается предел его обнаружения до 0,01 мкг/0,1 г независимо от исходной поверхностной концентрации НРС или ННС.

Правильность полученных результатов сравнивали с результатами, полученными атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой (таблица 13).

Таблица 13. Результаты сорбционно-фотометрического определения подвижных форм кобальта в почвах с использованием  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НПС и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ,  $V_{\text{образца}} = 0,5 \text{ мл}^1$ ,  $V_{\text{образца}} = 1 \text{ мл}^2$ ,  $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$ ,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Шифр образца	$C_{\text{Co}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}, \text{ мг/л}$		
	Сорбционно-фотометрическим методом на $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НПС	Сорбционно-фотометрическим методом на $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС	АЭС- ИСП
К1-П1 <sup>1</sup>	10,8±0,4	10,4±0,5	10,7±0,3
К1-П2 <sup>1</sup>	12,7±0,5	12,5±0,5	12,6±0,3
ЛЗ-2 <sup>2</sup>	0,32±0,02	0,30±0,02	0,29±0,02
Фон <sup>2</sup>	0,15±0,03	0,14±0,01	0,13±0,02

*Определение кобальта в речных и минеральных водах.* При определении кобальта в статическом режиме в градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 20 мл природной воды, добавляли NaOH и ацетатный буферный раствор до pH 6,2. Вносили 0,1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС или  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС и интенсивно перемешивали 5 мин. Растворы сливали, к сорбенту приливали 10 мл горячей (70 °С) 1 М  $\text{HNO}_3$  и перемешивали 20 мин для более полного разрушения комплексов железа(II), меди(II) и никеля(II) с ННС. Пробирки охлаждали, сливали раствор, сорбент переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 530 нм.

В качестве реальных образцов воды выбраны: воды рек Элегест и Онгача (Республика Тува), протекающих вблизи места хранения отходов комбината «Тува-кобальт», вода из реки Ус (Красноярский край), минеральная вода «Аржаан-Суу» (Республика Тува). Результаты представлены в таблице 14. Правильность методики определена методом введено-найдено. Методика обеспечивает хорошую сходимость результатов.



Таблица 14. Результаты сорбционно-фотометрического определения кобальта в водных образцах с использованием  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 20$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Образцы	$C_{\text{Co}}$ , нг/мл	
	Введено	Найдено
Река Элегест	-	-
	10,0	$9,9 \pm 0,2$
	20,0	$20,5 \pm 0,4$
Река Онгача	-	-
	10,0	$10,4 \pm 0,4$
	20,0	$19,8 \pm 0,5$
Река Ус	-	$4,8 \pm 0,2$
	5,0	$9,9 \pm 0,3$
	10,0	$15,0 \pm 0,3$
Минеральная вода «Аржаан-Суу»	-	-
	20,0	$20,0 \pm 0,3$
	40,0	$40,5 \pm 0,5$

## 5.2 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II) сорбентами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов

Железо(II) также образует интенсивно окрашенные в зеленый цвет комплексы с НРС и ННС. Для концентрирования и определения железа в виде комплекса с НРС применялись сорбенты на основе нафталина, модифицированного тетрадецилбензиламмонием [117], полимерные гели на основе хитозана [108] и желатина [97]. Наилучшие результаты показал гель на основе желатина, позволяющий определять железо в присутствии других металлов, таких как  $\text{Co(II)}$ , так как комплексы этих элементов имеют максимумы поглощения в различных областях спектра. Достижимый предел обнаружения

Fe(II) по данной методике составил 0,34 мкг/мл. Градуировочный график линейен до 25 мкг/мл Fe(II).

Образование окрашенного координационно-насыщенного комплекса железа(II) на поверхности кремнезема с функциональными группами НРС и ННС использовано при разработке методик его сорбционно-фотометрического определения в снеговых пробах. Интенсивность окраски сорбента пропорционально возрастает с увеличением концентрации железа на его поверхности.

*Построение градуировочных графиков.* В ряд пробирок с притертыми пробками вводили от 0,01 до 10 мкг металла в виде раствора в 0,1 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Добавляли 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксилamina, NaOH и ацетатный буферный раствор с pH 6,2 и воду до общего объема 10 мл. Вносили 0,1г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС или SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС, пробирки закрывали пробками и перемешивали 5 мин при поверхностной концентрации 24 мкмоль/г, 3,2 мкмоль/г и 1,8 мкмоль/г. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 710 нм. Полученные градуировочные зависимости приведены на рисунке 48. Как видно из рисунка, сорбент SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (рисунок 48, а) характеризуется большей чувствительностью, чем сорбент на основе SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС (рисунок 48, б). Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II) с использованием сорбентов с функциональными группами НРС и ННС представлены в таблице 15. Для расчета предела обнаружения применялся 3s-критерий, для которого регистрировался сигнал холостого образца при  $\lambda = 710$  нм. При этой длине волны наличие собственной окраски сорбента не оказывает существенного влияния на получаемые значения.

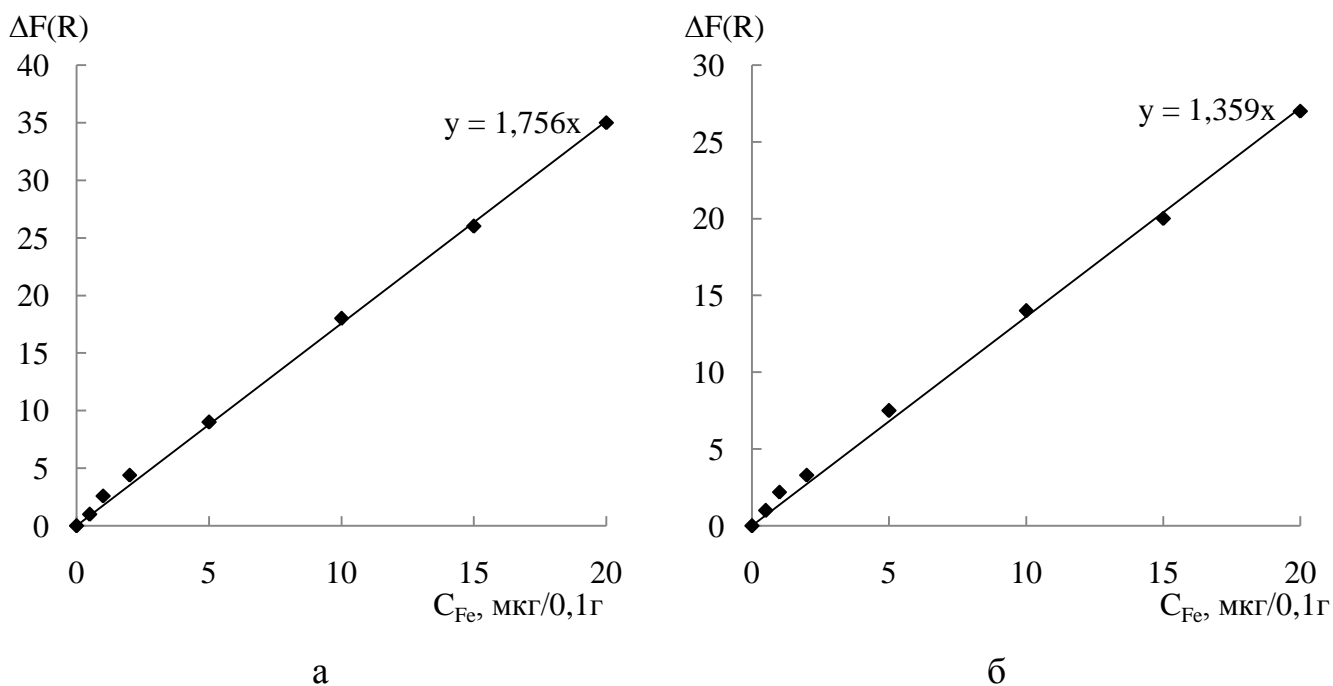


Рисунок 48. Градуировочные зависимости для определения содержаний Fe(II) с использованием сорбентов  $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$  (а) и  $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$  (б) ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ;  $V = 10 \text{ мл}$ ;  $C_{\text{ННС, НРС}} = 24 \text{ мкмоль/г}$ ;  $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$ )

Таблица 15. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения железа ( $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$ ,  $V = 10 \text{ мл}$ ,  $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$ ,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Сорбент, поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	ДОС*, мкг/0,1г	Предел обнаружения, мкг/0,1г	$S_r^{**}$
$\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$			
1,8	0,1 – 2,5	0,05	0,05
3,2	0,1 – 5,0	0,05	0,04
24	0,1 – 20,0	0,04	0,05
$\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$			
1,8	0,1 – 2,5	0,04	0,09
3,2	0,1 – 5,0	0,04	0,06
24	0,1 – 20,0	0,03	0,06

\* - диапазон определяемых содержаний

\*\* - при определении концентраций в 10 раз больше предела обнаружения

Определению 0,5 мкг Fe(II) при pH 6,2 не мешают (в кратных количествах):  $\text{Na}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{K}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $10$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $20$ ), солевой фон - до 50 г/л по NaCl или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Наибольшее влияние на определение Fe(II) оказывают Co(II) образующий интенсивно окрашенные комплексы с НРС и ННС.

Разработанная методика применена при определении общего содержания железа в виде железа(II) в снеговых пробах, которые отбирались на территории г.Красноярска: возле железнодорожных путей (образец 1), возле линии электропередач (образец 2) и в лесопосадочной зоне (образец 3).

*Определение железа в снеговых пробах.* В ряд градуированных пробирок с притертыми пробками вводили 1 мл анализируемого образца, добавляли 1 мл 0,1 М раствора гидроксилamina, 2 мл ацетатного буферного раствора с pH 6,2, доводили объем раствора до 10 мл деионизованной водой. Вносили 0,1 г сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС с поверхностной концентрацией реагента 24 мкмоль/г и интенсивно перемешивали 5 мин. Затем сорбент отделяли от раствора декантацией и переносили во фторопластовую кювету, измеряли коэффициенты диффузного отражения при длине волны 710 нм. Содержание железа определяли по градуировочному графику, результаты приведены в таблице 16. Правильность разработанной методики подтверждена данными, полученными АЭС-ИСП.

Таблица 16. Результаты определения железа в снеговых пробах с использованием сорбента  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{сорб}} = 5$  мин,  $V = 10$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Реальный образец	Найдено железа, мг/л	
	Сорбционно-фотометрический метод	АЭС-ИСП
Образец снега № 1	$9,2 \pm 0,5$	$9,05 \pm 0,09$
Образец снега № 2	$7,9 \pm 0,4$	$7,88 \pm 0,08$
Образец снега № 3	$0,61 \pm 0,04$	$0,59 \pm 0,01$

### **5.3 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(II) и Ni(II) кремнеземами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов**

Одними из фотометрических реагентов, применяемых для определения Cu(II) и Ni(II) в сточных водах, образцах руд и сталей является нитрозо-Р-соль [118, 119] и нитрозо-Н-соль [120]. Описано определение меди и никеля после их раздельного концентрирования в виде комплекса меди(II) с нитрозо-Н-солью, никеля(II) с нитрозо-Р-солью в виде ионной пары с хлоридом тетрадецилдиметилбензиламмония на микрокристаллическом нафталине [120].

С увеличением концентрации меди(II) и никеля(II) на поверхности сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС пропорционально увеличивается и интенсивность окраски с сохранением положения формы и максимума спектра диффузного отражения. Этот эффект положен в основу разработки сорбционно-фотометрических методик определения меди(II) и никеля(II).

*Построение градуировочных графиков.* В ряд пробирок с притертыми пробками вводили от 0,01 до 10 мкг металла в виде раствора в 0,1 М HCl. Добавляли NaOH и ацетатный буферный раствор с pH 6,2 и воду до общего объема 10 мл. Вносили 0,1 г сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС или SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС, пробирки закрывали и проводили сорбцию в течение 10 мин при комнатной температуре. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при длинах волн, соответствующих максимуму поглощению комплексов Cu(II) и Ni(II) с НРС и ННС. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения меди и никеля с использованием сорбентов с НРС и ННС представлены в таблице 17.

Таблица 17. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Cu(II) и Ni(II) с использованием кремнезёмов с функциональными группами НРС и ННС ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{сорб}} = 10$  мин,  $V = 10$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Металл	Сорбент, поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	$\lambda$ , нм	ДОС, мкг/0,1 г	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	$S_r$
Cu(II)	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НРС	500	0,1 – 2,5	0,02	0,03
	0,9				
	1,8				
Ni(II)	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС	490	0,1 – 5,0	0,07	0,07
	1,8				
	2,9				
Ni(II)	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС	510	0,1 – 5,0	0,05	0,07
	1,8				
	2,9				

Как видно из таблицы 17 на примере сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС при определении меди уменьшение поверхностной концентрации реагента приводит к снижению предела обнаружения. Это связано с уменьшением вклада реагента, имеющего собственную окраску, в аналитический сигнал на длине волны соответствующей поглощению комплекса.

#### 5.4 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II) сорбентами, модифицированными ПГМГ и ferrozine и ferene S

Для фотометрического определения Fe(II) наиболее высокочувствительными и селективными реагентами являются N-гетероциклические основания: 1,10-фенантролина [121, 122], 2,2'-дипиридила

[123, 124] и их производные. Производные 1,2,4-триазина: 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин и 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин и их сульфопроизводные, имеют в своем составе такую же функционально-аналитическую группу, как 1,10-фенантролин и 2,2'-дипиридил. Фотометрические методики определения Fe(II) с использованием производных 1,2,4-триазина характеризуются более низкими пределами обнаружения по сравнению с методиками, основанными на использовании 1,10-фенантролина и 2,2'-дипиридила.

Комбинированные фотометрические методики определения железа с предварительным его концентрированием в виде комплексов с производными 1,2,4-триазина применяются для определения микроколичеств Fe(II) в сыворотке крови, природных и питьевых водах [125-127]. Экстракционно-спектрофотометрическая методика определения Fe(II) предложена в работе [125] после его экстракции в 1,2-дихлорэтан в виде комплекса с 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазином. В качестве сорбентов для концентрирования окрашенных комплексов Fe(II) с производными 1,2,4-триазина используют кристаллический нафталин [126] и нитроцеллюлозный мембранный фильтр [127]. Применение нитроцеллюлозного бумажного фильтра позволяет достигать предела обнаружения 0,03 мкг/л при сорбции из 250 мл раствора.

При использовании сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и ferrozine или ferene S, СДО поверхностных комплексов Fe(II) не зависят от природы неорганического оксида и имеют максимум при 560 нм (для сорбентов с функциональными группами ferrozine) и 600 нм (для сорбентов с функциональными группами ferene S). Наибольшей интенсивностью окраски поверхностных комплексов железа обладают сорбенты на основе оксида кремния.

Эффект образования интенсивно окрашенных комплексов Fe(II) с ferrozine и ferene S, закрепленными на поверхности амминированных неорганических оксидов использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения общего железа в виде Fe(II) в природных и питьевых минеральных

водах. Как показано на рисунке 49, с увеличением концентрации Fe(II) на поверхности сорбентов с функциональными группами ferrozine и ferene S пропорционально увеличивается и интенсивность окраски сорбентов.

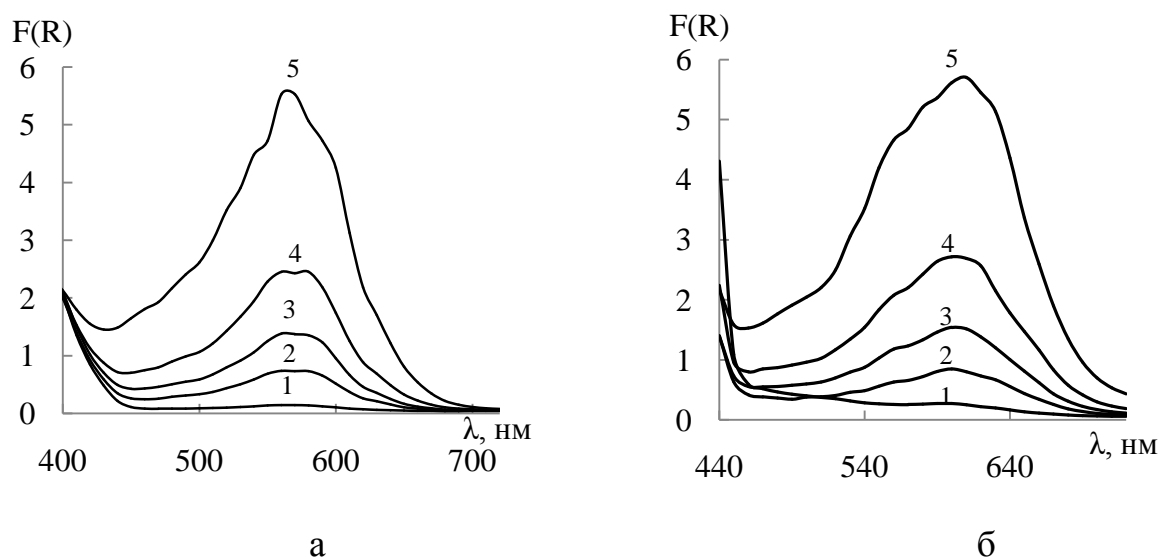


Рисунок 49. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Fe(II) на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-ferrozine (а) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ-ferene S (б) ( $C_{\text{Fe(II)}}$ , мкг/0,1 г: 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5);  $C_{\text{Реагент}} = 20$  мкмоль/г;  $t_{\text{сорб}} = 20$  мин, pH 3,5, 0,01 М NH<sub>2</sub>OH)

*Построение градуировочных графиков.* В ряд градуированных пробирок вводили Fe(II) от 0,1 до 15 мкг, 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксилamina для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III), NaOH до pH 3,5. Вносили 0,1 г модифицированного сорбента с концентрацией групп, позволяющей достичь максимальной интенсивности окраски в течение 10 мин для SiO<sub>2</sub>-ПГМГ и 20 мин для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ПГМГ, ZrO<sub>2</sub>-ПГМГ, TiO<sub>2</sub>-ПГМГ. Сорбент промывали дистиллированной водой, отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 560 нм для сорбентов с группами ferrozine и при 600 нм для сорбентов с группами ferene S.

Для определения Fe(II) с использованием сорбентов с функциональными группами ferrozine и ferene S, наибольшая чувствительность ( $S = \Delta F(R)/\Delta C_{\text{Fe}}$ ) определения металла достигается при использовании сорбента на основе оксида алюминия. Это связано с меньшим рассеянием падающего света на частицах



$\text{Al}_2\text{O}_3$ , так как их размер в три раза меньше частиц  $\text{SiO}_2$ . Более высокий предел обнаружения железа с использованием сорбентов с функциональными группами ferene S, несмотря на большой коэффициент чувствительности градуировочного графика, связан с наличием собственной желтой окраски органического реагента. Метрологические характеристики сорбционно-фотометрических методик определения Fe(II) представлены в таблице 18.

Таблица 18. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II) с использованием неорганических сорбентов, модифицированных ПГМГ и ferrozine, ferene S ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $t_{\text{сорб}} = 10$  мин,  $V = 10$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Сорбент	Поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	ДОС, мкг/0,1 г	Предел обнаружения, мкг/0,1 г	$S_r$
$\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Fz	20	0,05-5,0	0,008	0,07
$\text{SiO}_2$ -ПГМГ-FS	20	0,05-5,0	0,01	0,04
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-Fz	20	0,1-10	0,003	0,05
$\text{Al}_2\text{O}_3$ -ПГМГ-FS	20	0,1-10	0,004	0,08
$\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-Fz	20	0,1-4,0	0,006	0,06
$\text{ZrO}_2$ -ПГМГ-FS	11	0,1-4,0	0,015	0,07
$\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Fz	15	0,1-3,5	0,05	0,09
$\text{TiO}_2$ -ПГМГ-FS	7	0,1-4,0	0,06	0,08

Для изучения селективности сорбционно-фотометрического определения железа создавались бинарные системы, содержащие 0,05 мкг/мл Fe(II) и от 0,05 до 50 мкг/мл других ионов металлов и анионов. Определению 0,5 мкг/0,1 г Fe(II) при pH 3,5 не мешают (в кратных количествах):  $\text{Na}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{K}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Zn}^{2+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Ni}^{2+}$  (5), солевой фон по NaCl или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  до 50 г/л. Наибольшее влияние на определение

железа оказывает  $\text{Cu(II)}$  уже при сопоставимых концентрациях. Мешающее влияние  $\text{Cu(II)}$  маскировали раствором тиомочевины. В присутствии 2%-ной тиомочевины сорбционно-фотометрическому определению железа не мешают 10-кратные количества  $\text{Cu(II)}$ .

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения использованы при определении железа в реальных образцах.

*Методика определения  $\text{Fe(II)}$  в речных и питьевых водах, используя сорбенты на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ .* К 100 мл природной, питьевой или водопроводной воды добавляли конц.  $\text{HNO}_3$  до pH 1, кипятили в течение 30 мин для разрушения органических комплексов. В градуированные пробирки с притертыми пробками вводили 10 мл подготовленной воды, 1 мл 0,1 М  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ ,  $\text{NaOH}$  до pH 3,0-3,5. Вносили 0,1 г сорбента и интенсивно перемешивали 20 мин. Сорбент отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 560 нм для сорбентов с функциональными группами ferrozine и 600 нм для сорбентов с функциональными группами ferene S. Содержание железа находили по градуировочным графикам.

Результаты определения железа в природных, питьевых и минеральных водах приведены в таблицах 19-20. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено» и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения железа позволяют получать правильные и воспроизводимые результаты, а природа неорганического оксида не влияет на получаемые результаты.

Таблица 19. Результаты определения Fe(II) в питьевых и минеральных водах с использованием  $Al_2O_3$ -ПГМГ-Fz и  $Al_2O_3$ -ПГМГ-FS ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 20$  мин,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Образец воды	Сорбент	Введено Fe, мкг	Найдено Fe сорбционно- фотометрическим методом $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мкг/0,1 г сорбента
«Лель», природная питьевая вода	$Al_2O_3$ -ПГМГ- Fz	0	0,06±0,01
		0,1	0,15±0,02
		0,2	0,26±0,01
		0,4	0,45±0,02
«БонАква», питьевая вода	$Al_2O_3$ -ПГМГ- Fz	0	0,09±0,01
		0,1	0,20±0,02
		0,2	0,29±0,01
		0,4	0,50±0,02
«Байкал», минеральная, природная питьевая вода	$Al_2O_3$ -ПГМГ- FS	0	0,05±0,01
		0,1	0,16±0,02
		0,2	0,25±0,01
		0,4	0,46±0,02
«Боржоми», минеральная природная питьевая вода	$Al_2O_3$ -ПГМГ- FS	0	0,36±0,02
		0,1	0,47±0,01
		0,2	0,56±0,02
		0,4	0,77±0,02

Таблица 20. Результаты определения Fe(II) в речных, питьевых и водопроводной водах с использованием сорбентов на основе ZrO<sub>2</sub> и TiO<sub>2</sub>, модифицированных ПГМГ и ferrozine, ferene S ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 20$  мин,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Название образца	Сорбент	Концентрация Fe, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мг/л	
		Атомно-эмиссионный метод с ИСП	Сорбционно-фотометрический метод
Река Енисей	ZrO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS	0,068 ± 0,002	0,072 ± 0,004
Река Чулым		0,262 ± 0,008	0,27 ± 0,01
Река Базаиха	ZrO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz	0,036 ± 0,001	0,035 ± 0,002
Река Кача		0,208 ± 0,005	0,18 ± 0,02
Водопроводная вода	TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz	0,14 ± 0,01	0,15 ± 0,02
	TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS		0,13 ± 0,02
Питьевая вода «Лель»	TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-Fz	0,059 ± 0,004	0,059 ± 0,005
	TiO <sub>2</sub> -ПГМГ-FS		0,062 ± 0,004

### 5.5 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(I) кремнеземами, модифицированными ПГМГ и сульфопроизводными 1,2,4-триазина

Образование окрашенных комплексов Cu(I) с ferrozine описано в работе [128]. Однако, в литературе нами не встречалось описаний использования сорбентов, модифицированных ferrozine или ferene S, для определения меди.

Как показано на рисунке 40 с увеличением концентрации Cu(I) на поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ- Fz и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ- FS пропорционально увеличивается и интенсивность окраски сорбента. Этот эффект использован при разработке методик сорбционно-фотометрического определения меди в растворах.

*Построение градуировочных графиков.* В ряд градуированных пробирок вводили Cu(II) от 0,1 до 10 мкг, 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидросиламина для восстановления до Cu(I), NaOH до pH 4,0. Вносили 0,1 г модифицированного

сорбента на основе  $\text{SiO}_2$  и интенсивно перемешивали 20 мин. Сорбент промывали дистиллированной водой, отделяли от раствора декантацией, переносили во фторопластовую кювету и измеряли коэффициент диффузного отражения при 580 нм для  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-Fz и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-FS.

Линейность градуировочных графиков сохраняется в диапазоне концентраций 0,1 – 10 мкг Cu(I) на 0,1 г сорбента. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, равен 0,015 мкг/0,1г  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ- Fz и 0,04 мкг/0,1г  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ- FS. Относительное стандартное отклонение при определении более 0,1 мкг меди на 0,1 г сорбентов не превышает 0,07.

Определению 0,5 мкг/0,1 г сорбента Cu(I) при pH 4,0 не мешают (в кратных количествах):  $\text{Na}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{K}^+$  ( $10^3$ ),  $\text{Ca}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Mg}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Sr}^{2+}$  ( $10^3$ ),  $\text{Al}^{3+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Pb}^{2+}$  (50),  $\text{Cd}^{2+}$  ( $10^2$ ),  $\text{Mn}^{2+}$  (50),  $\text{Zn}^{2+}$  (20),  $\text{Ni}^{2+}$  (5), солевой фон - до 50 г/л по NaCl или  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Наибольшее влияние на определение меди оказывает Fe(II), образующее интенсивно окрашенные комплексы с ferrozine и ferene S.

## 5.6 Тест-методики определения металлов

Тест-методы не заменимы для определения концентраций ионов металлов в полевых условиях непосредственно на месте отбора проб. Разработка тест-методик занимает важное место среди основных направлений аналитической химии [129], наравне с разработкой высокочувствительных методик.

### 5.6.1 Тест-методики определения кобальта с использованием $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НПС и $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС

Образование интенсивно окрашенного комплекса Co(III) с НПС и ННС на поверхности сорбента использовано при его тест-определении в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок.

*Метод цветовых шкал.* Для приготовления эталонной шкалы в ряд пробирок вводят от 0,1 до 5 мкг Co(II) в виде раствора в 0,1 М HCl, добавляют NaOH и ацетатный буферный раствор до pH 6,2 и воду до 10 мл. Вносят 0,1 г сорбента с

поверхностной концентрацией 14 мкмоль/г и перемешивают 5 мин. Растворы сливают, к сорбенту добавляют 10 мл горячей (70°C) 1 М HNO<sub>3</sub> и перемешивают 10 мин. Затем раствор сливают, сорбенты переносят в ячейки фторопластовой пластины, последовательно с увеличением концентрации кобальта, на рисунке 50 приведена фотография шкалы с использованием SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС. В ячейку отдельной пластины помещают сорбент с неизвестной концентрацией кобальта, полученный сорбцией кобальта из природной воды или почвенной вытяжки. Перемещением вдоль контрольной пластины визуально подбирают соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией кобальта окраске сорбента в контрольной пластине. Минимальная визуально определяемая концентрация кобальта при использовании 0,1 г сорбента составляет 0,05 мкг.

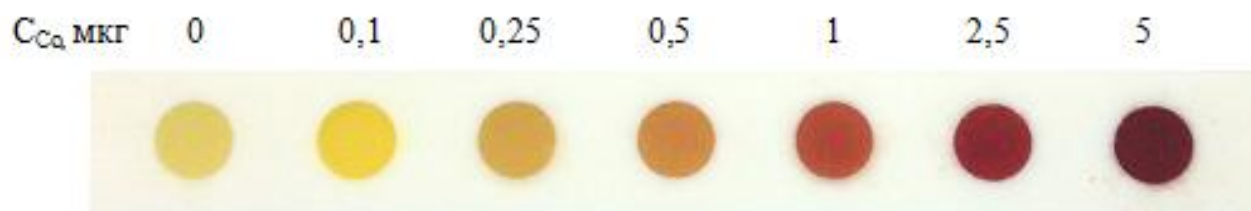


Рисунок 50. Фотографии цветовой шкалы для тест-определения Co(II) в растворах с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС

Разработанная тест-методика использована для определения кобальта в речных водах (таблица 21).

Таблица 21. Результаты определения кобальта в речной воде с использованием цветовой шкалы на основе SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС (C<sub>ННС</sub> = 2,8 мкмоль/г, m<sub>сорб</sub> = 0,1 г, V = 20 мл, t<sub>сорб</sub> = 10 мин, n = 5, P = 0,95)

Образец	Концентрация Co, мг/л	
	Атомно-эмиссионный метод	Тест-метод
Река Ус	0,0048 ± 0,0002	0,0050 ± 0,0025

При использовании 0,1 г сорбента с поверхностной концентрацией ННС 2,8 мкмоль/г и более изменение объема раствора с 10 до 30 мл не влияет на время установления сорбционного равновесия и соответственно на время развития максимальной интенсивности окраски. Поэтому для анализа речных вод, в которых содержание кобальта находится на уровне следовых количеств, объем образца составлял 20 мл.

*Метод индикаторных трубок.* Увеличение длины окрашенной зоны сорбентов  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-НПС и  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС в микроколонке с увеличением содержания кобальта в анализируемом растворе использовано в качестве индикаторного порошка для тест-определения кобальта в варианте индикаторных трубок.

Для оценки длины окрашенной зоны относительно концентрации металла использовали стеклянные микроколонки, заполненные сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-ННС. Используя перистальтический насос, пропускали через микроколонки растворы  $\text{Co(II)}$  с заданными концентрациями, измеряли длину окрашенной зоны сорбента в микроколонках линейкой (рисунок 51) и строили градуировочный график. 0,5 мкг кобальта соответствует 1 мм окрашенной зоны сорбента.

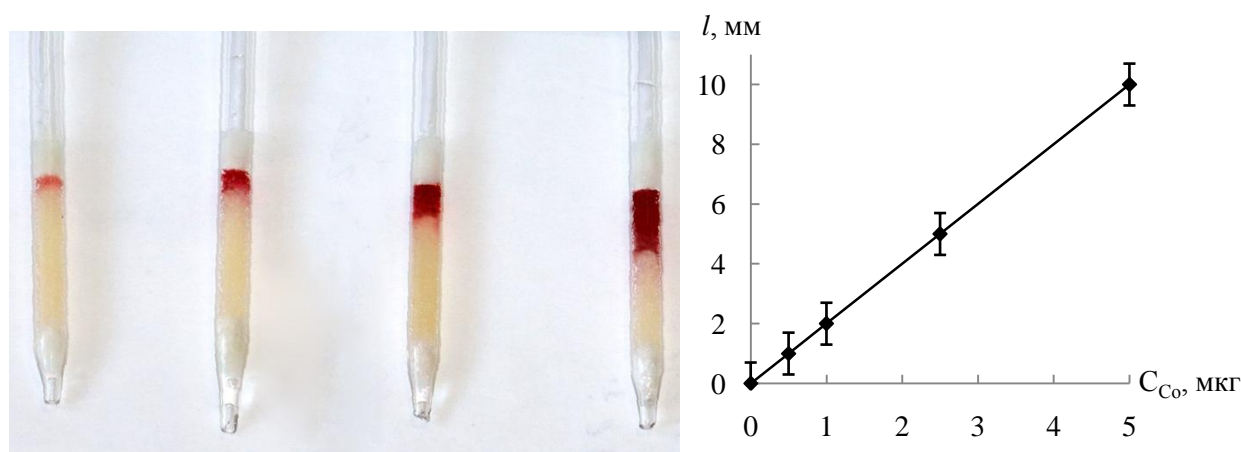


Рисунок 51. Тест-определение  $\text{Co(II)}$  с помощью индикаторных трубок ( $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $C_{\text{ННС}} = 2,8$  мкмоль/г,  $V = 50$  мл,  $\text{pH} 6,2$ )

Для возможности определения кобальта в присутствии  $\text{Fe(III)}$  или  $\text{Fe(II)}$  в динамическом режиме концентрирования к раствору, содержащему 1 мкг  $\text{Co(II)}$  и 50-кратные избытки  $\text{Fe(III)}$  или  $\text{Fe(II)}$ , добавляли  $\text{NaOH}$  и ацетатный буферный

раствор до pH 6,2 и воду до 20 мл. Растворы прокачивали через микроколонку, затем пропускали 10 мл горячей (70-80°C) 1 М HNO<sub>3</sub>.

При сорбции Co(II) в присутствии Fe(II) наблюдается изумрудно-зеленое окрашивание по всей высоте сорбента в микроколонке. После пропускания 10 мл горячей (70-80°C) 1 М HNO<sub>3</sub> и исчезновения зеленой окраски сорбент имел красное окрашивание по всей высоте слоя сорбента, что делает данный тест-метод неэффективным.

В случае сорбции Co(II) в присутствии Fe(III) и обработки горячей 1 М HNO<sub>3</sub> длина окрашенной в красный цвет зоны соответствует длине зоны при сорбции Co(II) из индивидуального раствора.

После окисления Fe(II) до Fe(III) (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> или H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и проведения сорбции сорбент окрашен в красный цвет, соответствующий окраске комплекса Co(III) с НРС или ННС. При использовании 1-3%-ного H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> длина окрашенной зоны соответствует длине зоны при сорбции Co(II) из индивидуальных растворов, а в присутствии 0,01 М (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> наблюдается увеличение длины окрашенной зоны, что связано с большим солевым фоном раствора, чем при использовании H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Увеличение солевого фона приводит к частичной десорбции реагента, уменьшению его поверхностной концентрации и, как следствие, к увеличению длины окрашенной зоны. Влияние солевого фона учитывалось при тест-определении подвижных форм кобальта в реальных объектах с использованием метода «введено-найдено». Погрешность определения 5 мкг кобальта составляет ± 0,3 мкг. Минимальное определяемое содержание кобальта тест-методом в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок составляет 0,02 мкг.

*Определение кобальта в речных водах и почвенных вытяжках по длине окрашенной зоны сорбента в микроколонке.* Микроколонка, заполненная сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС, была применена при определении кобальта в воде реки Ус и почвенных вытяжках, отобранных около комбината «Тува-кобальт» (образец 3 (300м), образец 4 (500м), образец 5 (5 км)). Для этого через микроколонку со скоростью 2 мл/мин пропускали 100 мл речной воды или 10 мл подготовленной почвенной вытяжки с pH 6,2. Затем 10 мл горячего раствора 1 М HNO<sub>3</sub>



пропускали для устранения мешающего влияния сопутствующих металлов. Определение кобальта осуществляли по длине окрашенной зоны сорбента в миниколонке. Результаты представлены в таблице 22.

Таблица 22. Результаты определение кобальта в речной воде и образцах почвы с использованием индикаторных трубок ( $C_{\text{HHC}} = 56$  мкмоль/г,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $^1V = 100$  мл,  $^2V = 10$  мл,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Образец	Длина окрашенной зоны, мм	$C_{\text{Co}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мкг/0,1 г	$C_{\text{Co}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мг/л
<sup>1</sup> Река Ус	$1,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,25$	$0,0048 \pm 0,0002$
<sup>2</sup> Почва, ЛЗ-2	$8,0 \pm 0,5$	$3,0 \pm 0,2$	$0,30 \pm 0,02$
<sup>2</sup> Почва, Фон	$2,5 \pm 0,5$	$1,0 \pm 0,2$	$0,10 \pm 0,02$
<sup>2</sup> Почва, образец 5	$1,0 \pm 0,5$	$0,5 \pm 0,25$	$0,050 \pm 0,025$

### 5.6.2 Тест-методики определения Fe(II) с использованием оксида циркония и титана, модифицированного полигексаметиленгуанидином, ferrozine и ferene S

Образование интенсивно окрашенных комплексов Fe(II) с ferrozine и ferene S на поверхности сорбентов использовано и при разработке тест-методик определения железа в варианте цветowych шкал. При этом модифицированный сорбент используется как индикаторный порошок. Неизвестную концентрацию железа в пробе определяют визуально по интенсивности окраски.

*Метод цветowych шкал.* В ряд градуированных пробирок вводили раствор содержащий Fe(II) с концентрацией, входящей в диапазон линейности градуировочного графика, 1 мл 0,1 М раствора солянокислого гидроксилamina, NaOH до pH 3,0-3,5. Вносили 0,1 г сорбента и интенсивно перемешивали 20 мин. Цветовая шкала после высыхания сорбентов с поверхностными группами ferrozine устойчива в течение длительного времени (более 3 месяцев). Тест-шкала

сорбентов с поверхностными группами ferene S устойчива в течение одного дня, затем сорбент начинает темнеть из-за окисляющихся групп на поверхности.

На рисунке 52 и 53 приведены фотографии цветowych шкал на основе  $ZrO_2$ -ПГМГ и  $TiO_2$ -ПГМГ, модифицированных ferrozine и ferene S. Предел обнаружения Fe(II) составляет 0,1 мкг/0,1 г сорбента или 0,01 мг/л при сорбции из 10 мл раствора, то есть индикаторный порошок позволяет дать положительный ответ о присутствии железа в водах при его содержании выше 0,01 мг/л.

Разработанная тест-методика использована при определении железа(II) в речных водах Красноярского края. Фотографии индикаторного порошка с неизвестной концентрацией железа приведены на рисунке 52. Результаты определения концентрации железа в речных водах, полученные с помощью тест-методики на основе  $ZrO_2$ -ПГМГ, представлены в таблице 22 и сравнены с результатами АЭС-ИСП.

Таблица 23. Результаты определения железа в речных водах ( $C_{\text{Реагент}} = 10$  мкмоль/г,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $V = 10$  мл,  $t_{\text{сорб}} = 20$  мин,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Название реки	Сорбент	$C_{\text{Fe}}, x \pm t_p S / \sqrt{n}$ , мг/л	
		Атомно-эмиссионный метод	Тест-метод
Енисей	$ZrO_2$ -ПГМГ-FS	$0,068 \pm 0,002$	$0,075 \pm 0,025$
Чулым		$0,262 \pm 0,008$	$0,30 \pm 0,13$
Базаиха	$ZrO_2$ -ПГМГ-Fz	$0,036 \pm 0,001$	$0,038 \pm 0,013$
Кача		$0,208 \pm 0,005$	$0,15 \pm 0,05$

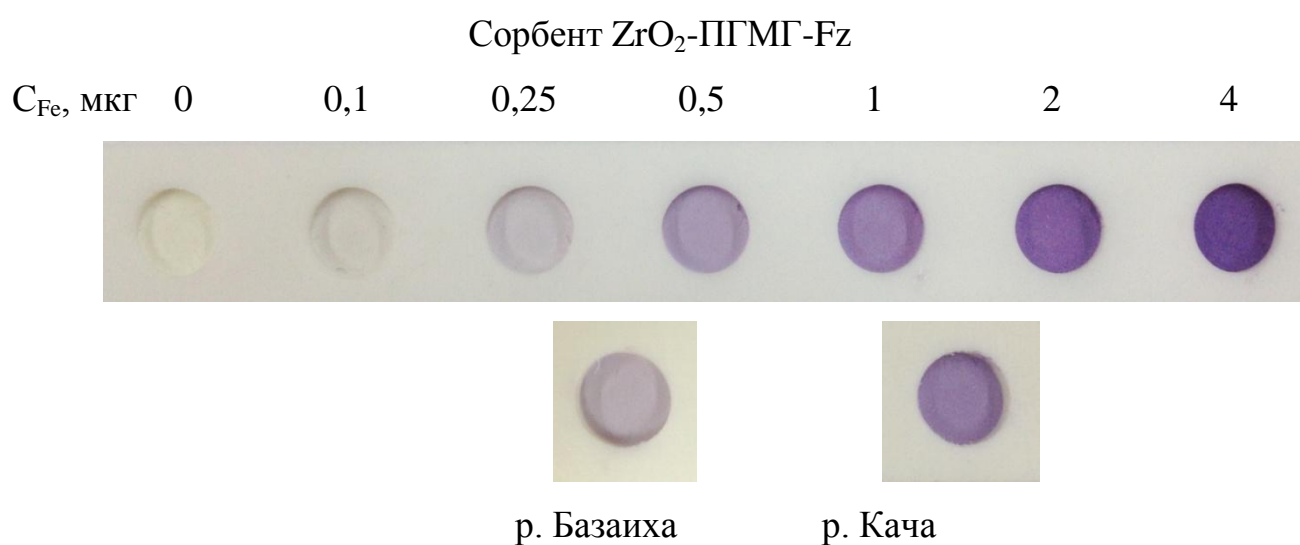
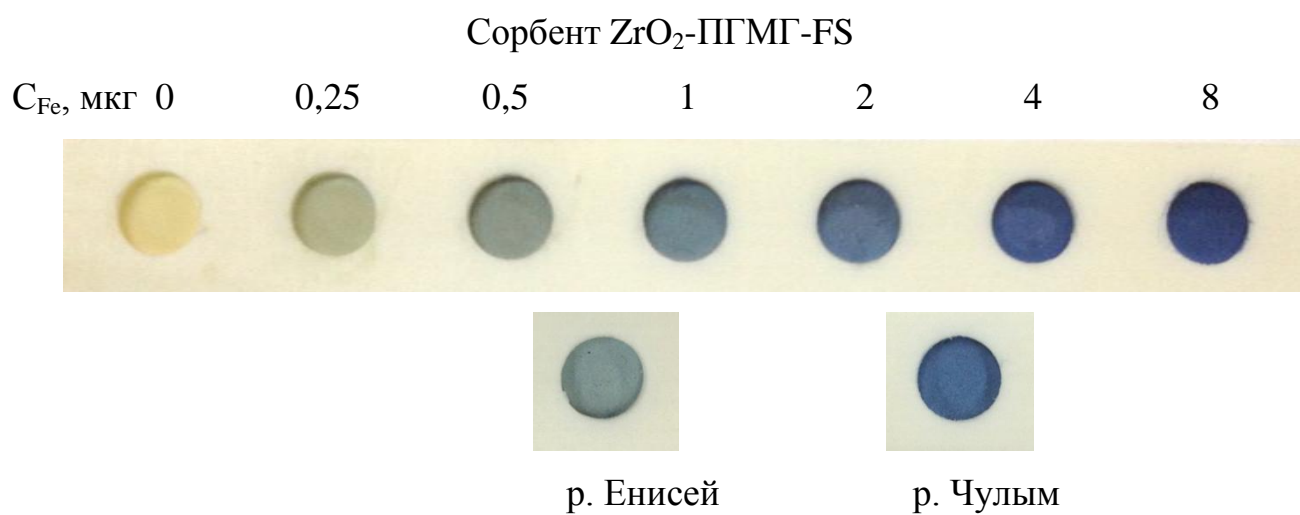
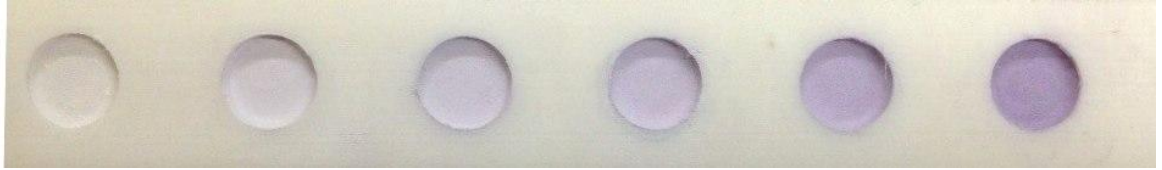


Рисунок 52. Фотографии цветных шкал для тест-определения Fe(II) в растворах с использованием сорбентов  $ZrO_2$ -ПГМГ-ferrozine и  $ZrO_2$ -ПГМГ-ferene S

Сорбент  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-Fz

$C_{\text{Fe}}$ , мкг	0	0,25	0,5	1	2	3,5
-----------------------	---	------	-----	---	---	-----

Сорбент  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ- FS

$C_{\text{Fe}}$ , мкг	0	0,25	0,5	1	2	4
-----------------------	---	------	-----	---	---	---

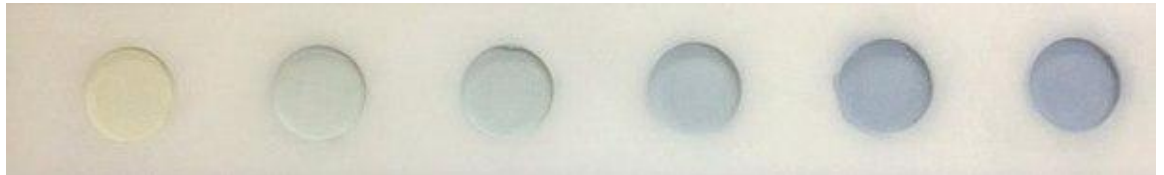


Рисунок 53. Фотографии цветowych шкал для тест-определения Fe(II) в растворах с использованием сорбентов  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-ferrozine и  $\text{TiO}_2$ -ПГМГ-ferene S

### 5.7 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение металлов в природных водах с использованием сорбентов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов

При прямом анализе вод атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом высокие содержания щелочных и щелочноземельных элементов оказывают негативное влияние, усиливая свечение плазмы и снижая интенсивность спектральных линий элементов. К тому же часто содержания металлов находятся на уровне пределов обнаружения атомно-эмиссионным методом. Для снижения относительных пределов обнаружения металлов использовали сорбционное концентрирование элементов синтезированными сорбентами. Использование динамического режима концентрирования позволяет сконцентрировать микрокомпоненты из большого объема раствора на относительно небольшой массе сорбента и провести десорбцию небольшим количеством неорганической кислоты. При этом снижение относительного

предела обнаружения пропорционально достигаемому коэффициенту концентрирования.

Использование для группового концентрирования ионов металлов кремнезема, модифицированного тайроном, нитрозо-Р-солью, нитрозо-Н-солью или ализарином С позволяет отделить определяемые элементы от щелочных и щелочно-земельных металлов, которые не сорбируются в исследованном диапазоне рН (раздел 4.2).

Поскольку содержание ионов металлов в природных водах может варьироваться в широких пределах, поэтому для их сорбционного концентрирования целесообразно использовать кремнезем с максимальной возможной поверхностной концентрацией органического реагента.

Ионы металлов Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Cr(III) количественно десорбируются с поверхности SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон, SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС, SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-АС 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub> или 1 М HCl, что позволяет использовать их при разработке методик сорбционно-атомно-эмиссионного определения данных металлов.

*Определение Cu(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природных водах с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон.* Исходя из данных концентрирования металлов в динамическом режиме при рН 7,0 (раздел 4.2.1), разработана методика, сочетающая сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон, их десорбцию и последующее атомно-эмиссионное определение с ИСП при определении содержания Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II) в природной воде – реке Буйба (Красноярский край). Подготовка природной речной воды проводилась следующим образом: к 200 мл отфильтрованной воды добавляли конц. HNO<sub>3</sub> до рН 1, нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин для разрушения органических соединений, периодически добавляя по 2-5 капель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавляли NaOH и буферный раствор до рН 7,0 и пропускали через концентрирующий патрон, содержащий 0,1 г сорбента, со скоростью 2 мл/мин. Сорбент предварительно кондиционировали «холостым»

раствором с соответствующим рН. Затем десорбировали ионы металлов 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$  и определяли концентрацию ионов металлов в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП. Результаты определения  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Al(III)}$  в природной воде приведены в таблице 24. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 24. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Al(III)}$  сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон в речной воде с использованием динамического режима ( $V_{\text{образца}} = 200$  мл,  $v=2$  мл/мин, рН 7,0, 5 мл 1 М  $\text{HNO}_3$ ,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Ион металла	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
$\text{Cu(II)}$	-	$2,2 \pm 0,1$
	2,0	$4,1 \pm 0,2$
	4,0	$6,3 \pm 0,2$
$\text{Zn(II)}$	-	$1,2 \pm 0,1$
	1,0	$2,3 \pm 0,1$
	2,0	$3,2 \pm 0,2$
$\text{Fe(III)}$	-	$7,0 \pm 0,3$
	5,0	$11,0 \pm 0,5$
	10,0	$17,6 \pm 0,9$
$\text{Al(III)}$	-	$7,5 \pm 0,3$
	5,0	$12,3 \pm 0,6$
	10,0	$17,1 \pm 0,7$

Изучены мешающие влияния анионов и других ионов металлов, которые могут быть сопутствующими в природных водах. В изученном диапазоне рН сорбентом  $\text{SiO}_2$ -ПГМГ-тайрон не извлекаются из водных растворов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ . Сорбционному концентрированию не мешают 10 мкг/мл  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ; солевой фон до 2 г/л (солевой фон создавали  $\text{NaCl}$  и

Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Увеличение солевого фона до 10 г/л приводит к частичной десорбции элементов в виде их комплекса с тайроном при прохождении через колонку 50 мл раствора.

*Определение Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природных водах с использованием сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС.* Сорбенты SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС использовали при сорбционно-атомно-эмиссионном определении в динамическом режиме Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природных водах, так как данные сорбенты количественно сорбируют извлекаемые металлы при pH 6,0 в динамическом режиме (раздел 4.2.2). Разработанная методика не пригодна для определения Co(II) в воде, так как все металлы, за исключением кобальта, десорбируются 1 М неорганическими кислотами, что показано в разделе 4.2.2. В качестве образцов выбраны: минеральная питьевая вода Бай-Хаак (Республика Тыва, Российская Федерация) – образец 1, минеральная питьевая вода Аржаан-Суу (Республика Тыва, Российская Федерация) – образец 2, и речная вода, отобранная с южной территории Красноярского края – река Ус - образец 3. Ионы металлов в образце 1 концентрировали на сорбенте SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НРС, в образце 3 - с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС, в образце 2 – с использованием обоих сорбентов.

Пробоподготовка речной воды проводилась следующим образом: к 200 мл отфильтрованной воды добавляли конц. HNO<sub>3</sub> до pH 1, нагревали до кипения и кипятили в течение 30 мин для разрушения органических соединений, периодически добавляя по 2-5 капель H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. После охлаждения до комнатной температуры к раствору добавляли NaOH и буферный раствор до pH 6,0 и пропускали через концентрирующий патрон, содержащий 0,1 г сорбента, со скоростью 2 мл/мин. Сорбент предварительно кондиционировали «холостым» раствором с соответствующим pH. Затем десорбировали ионы металлов 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub> и определяли концентрацию ионов металлов в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП. Результаты определения Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природной воде приведены в таблице 25, 26. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено».

Таблица 25. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природных водах с использованием сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС ( $V_{\text{образца}} = 200$  мл,  $v=2$  мл/мин, pH 6,0, 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub>,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Ион металла	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-НПС			
	Введено мкг/л	Найдено мкг/л	Введено мкг/л	Найдено мкг/л
	Образец 1		Образец 2	
Cu(II)	-	-	-	2,3±0,1
	5,0	4,9 ± 0,1	2,0	4,5±0,2
Ni(II)	-	0,2 ±0,01	-	0,60±0,03
	5,0	2,1 ±	2,0	2,65±0,12
Zn(II)	-	1,6±0,1	-	4,5±0,2
	2,0	3,7±0,2	2,0	6,4±0,3
Fe(III)	-	0,7±0,1	-	1,7±0,1
	2,0	2,6±0,2	2,0	3,6±0,2
Al(III)	-	2,4±0,2	-	4,2±0,2
	2,0	4,6±0,3	2,0	6,1±0,3

В природных водах в больших количествах могут присутствовать такие ионы, как нитраты, сульфаты, хлориды, карбонаты, бикарбонаты, натрий, калий, кальций, магний, стронций, барий, которые могут оказывать влияние на сорбционное концентрирование Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III). Изучен эффект сопутствующих ионов на сорбционное извлечение изученных ионов металлов. Для этого сторонние ионы были введены в мульти-элементный раствор в количествах многократно превышающих содержания изучаемых ионов, после чего последние были определены по разработанной процедуре. Ионы Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Sr<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> не извлекаются сорбентами SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-НПС и SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС при pH 6,0. Сорбционному концентрированию Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и



Al(III) не мешает солевой фон до 2 г/л (солевой фон создавали NaCl, NaNO<sub>3</sub>, NaHCO<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Увеличение солевого фона до 10 г/л приводит к частичной десорбции элементов в виде их комплекса с органическими реагентами при прохождении через колонку 50 мл раствора.

Таблица 26. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Cu(II), Ni(II), Zn(II), Fe(III) и Al(III) в природных водах с использованием сорбентов SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ННС ( $V_{\text{образец}} = 200$  мл,  $v=2$  мл/мин, pH 6,0, 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub>,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $n = 3$ ,  $P = 0,95$ )

Ион металла	SiO <sub>2</sub> -ПГМГ-ННС			
	Введено мкг/л	Найдено мкг/л	Введено мкг/л	Найдено мкг/л
	Образец 2		Образец 3	
Cu(II)	-	2,3±0,1	-	4,0±0,2
	2,0	4,2±0,2	2,0	6,1±0,3
Ni(II)	-	0,54±0,03	-	-
	2,0	2,62±0,12	5,0	5,1±0,2
Zn(II)	-	4,2±0,2	-	1,5±0,1
	2,0	6,1±0,3	2,0	3,4±0,2
Fe(III)	-	1,9±0,1	-	5,8±0,3
	2,0	4,0±0,2	2,0	8,0±0,4
Al(III)	-	3,9±0,2	-	7,3±0,3
	2,0	5,7±0,3	2,0	9,1±0,4

*Определение Cu(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Pb(II) в природных водах с использованием сорбента SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ализарин С. По результатам главы 4.2.3 разработана методика, сочетающая сорбционное концентрирование ионов металлов в динамическом режиме сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ализарин С, их десорбцию и последующее атомно-эмиссионное определение с ИСП при определении содержания Cu(II), Zn(II), Fe(III), Al(III), Pb(II) в природной воде –*

реке Ус (Красноярский край). Пробоподготовка воды проходила по методике, описанной для подготовки природной воды для концентрирования на сорбенте SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-тайрон.

Результаты определения Cu(II), Zn(II), Fe(III), Al(III) и Pb(II) в природной воде приведены в таблице 27. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено».

Таблица 27. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Cu(II), Zn(II), Fe(III), Al(III) и Pb(II) сорбентом SiO<sub>2</sub>-ПГМГ-ализарин С в речной воде с использованием динамического режима ( $V_{\text{образец}} = 200$  мл,  $v=2$  мл/мин, pH 7,0, 5 мл 1 М HNO<sub>3</sub>,  $m_{\text{сорб}} = 0,1$  г,  $n = 5$ ,  $P = 0,95$ )

Ион металла	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Cu(II)	-	3,8±0,2
	2,0	5,9±0,3
	4,0	7,6±0,3
Zn(II)	-	1,5±0,2
	1,0	2,5±0,2
	2,0	3,7±0,2
Fe(III)	-	6,0±0,4
	5,0	11,3±0,5
	10,0	16,2±0,4
Al(III)	-	7,2±0,5
	5,0	12,4±0,4
	10,0	16,9±0,4
Pb(II)	-	-
	1,0	0,9±0,1
	2,0	2,1±0,2

Разработанные методики сорбционно-фотометрического и тест-определения кобальта, железа, никеля и меди характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью, а по достигаемым пределам обнаружения ниже или сопоставимы с пределами обнаружения, достигаемыми прямым атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. Тест-методики не требуют использования оборудования и могут быть реализованы в полевых условиях, в том числе для скрининга проб. Сорбционно-атомно-эмиссионные методики позволяют осуществлять как групповое концентрирование ионов металлов из водных растворов, так и проводить их внутригрупповое разделение. Пределы обнаружения металлов, достигаемые в методиках сорбционно-фотометрического и сорбционно-атомного эмиссионного определения, пропорционально уменьшаются с увеличением коэффициента концентрирования.

## ВЫВОДЫ

1. Синтезированы сорбенты на основе неорганических оксидов последовательно модифицированных полигексаметиленгуанидином и рядом сульфопроизводных органических реагентов: 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой, 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислотой, 3,4-диоксиантрахинон-2-сульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислотой, 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислотой.
2. Определено влияние природы неорганического оксида и природы реагента на сорбционную емкость по органическим реагентам. Определена устойчивость закрепления ПГМГ и органических реагентов в разбавленных растворах неорганических кислот и солевых растворах. Показано, что максимальное извлечение сульфопроизводных органических реагентов достигается в диапазоне рН 2,5-8,0 при времени установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. С увеличением размера молекулы реагента и количества сульфогрупп в его составе сорбционная емкость по органическому реагенту уменьшается, а устойчивость его закрепления возрастает.
3. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(III), Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Pb(II), Al(III), Mn(II) и Cd(II) в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации реагента, рН раствора и продолжительности сорбции. Показано, что диапазон рН количественного извлечения ионов металлов и время установления сорбционного равновесия зависят от природы и поверхностной концентрации реагента, природы и степени окисления металла в растворе. В оптимальных условиях сорбции коэффициенты распределения ионов металлов составляют  $1 \cdot 10^4 - 1 \cdot 10^5 \text{ см}^3/\text{г}$ .

4. В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются интенсивно окрашенные комплексные соединения ионов металлов, при этом спектроскопические характеристики поверхностных комплексов и их составы идентичны спектроскопическим характеристикам и составам комплексов металлов, образующихся в водных растворах с данными реагентами.

5. Сорбированные металлы количественно десорбируются с поверхности сорбентов 1 М растворами азотной или хлороводородной кислоты объемами 10 и 5 мл в статическом и динамическом режимах, соответственно. Металлы могут быть определены в десорбирующем растворе атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой методом.

6. Разработаны комбинированные методики:

- сорбционно-фотометрического определения Co, Cu, Ni, Fe с использованием сорбентов с функциональными группами НРС, ННС, ferrozine и ferene S с пределами обнаружения на уровне 0,003 – 0,08 мкг/0,1 г сорбента;

- сорбционно-атомно-эмиссионного определения Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Al, Mn, Cr и Cd с использованием сорбентов на основе кремнезема, модифицированного ПГМГ, тайроном, нитрозо-Н-солью, нитрозо-Р-солью и ализарином С с пределами обнаружения на уровне 25 нг/л при коэффициенте концентрирования равном 40.

- тест-определения Co и Fe с использованием сорбентов с функциональными группами нитрозо-Н-соли, нитрозо-Р-соли, ferrozine и ferene S с пределами обнаружения на уровне 0,1 мкг/0,1 г сорбента или 0,01 мг/л.

7. Разработанные сорбционно-фотометрические, сорбционно-атомно-эмиссионные и тест-методики использованы при определении содержания металлов в природных водах и почвенных вытяжках.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мясоедова Г.В. Хелатообразующие сорбенты / Г.В. Мясоедова, С.Б. Саввин— М.: Наука, 1984. – 171 с.
2. Burba, P. Cellulose: a biopolymeric sorbent for heavy-metal traces in waters / P. Burba, P. G. Willmer // *Talanta*. – 1983. – Т. 30, № 5. – С. 381 – 383.
3. Nikiforova, T.E. Sorption of copper (II) cations from aqueous media by a cellulose-containing sorbent. / T.E. Nikiforova, V.A. Kozlov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – V. 48, № 3. – P. 310 – 314.
4. Никифорова, Т.Е. Сорбционные свойства и природа взаимодействия целлюлозосодержащих полимеров с ионами металлов. / Т.Е. Никифорова, Н.А. Багровская, В.А. Козлов, С.А. Лилин // *Химия растительного сырья*. –2009. – № 1. – С. 5 – 14.
5. Юрьев, В.И. Изучение электрокинетических свойств монокарбоксилцеллюлозы и некоторых кислых эфиров целлюлозы. / В.И. Юрьев, С.С. Позин // *Коллоидный журнал*. –1961. – Т. 23, № 4. – P. 499 – 503.
- 6/ Varshal, G. M., Velyukhanova, T. K., Pavlutskaya, V. I., Starshinova, N. P., Formanovsky, A. A., Seregina, I. F., ... & Zolotov, Y. A. Detata-filters for metal preconcentration and multielement determination in natural waters // *International journal of environmental analytical chemistry*. – 1994. – V. 57. – №. 2. – P. 107-124.
7. Писарев, В.П. Золотов Ю.А. Фильтры для концентрирования элементов из растворов / В.П. Писарев, Г.И. Цизин, Ю.А. Золотов // *Журн. Аналит. Химии*. – 2004. – Т.59, № 10. – С. 1014 – 1032.
8. Nikiforova, T.E. Sorption of copper (II) cations from aqueous media by a cellulose-containing sorbent. / T.E. Nikiforova, V.A. Kozlov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – V. 48, № 3. – P. 310 – 314.
9. Nikiforova, T.E. A mechanism of sorption of heavy metal ions from aqueous solutions by chemically modified cellulose / T.E.Nikiforova, V.A. Kozlov // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2012. – V. 48, № 6. –P. 620 – 626.

10. Bagrovskaya, N.A. Sorption properties of cellulose-containing material modified in plasma-solution system. / S.A. Lilin, T.E. Nikiforova, V.A. Kozlov. // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2010. – V. 46, № 6. – P. 692 – 696.
11. Vláčil, F. A metal sorbent with an unbound complexing agent: polyethylenimine-bead cellulose / F. Vláčil, J. Kahovec, A. Jehličková, M. Uhrová // *Polymer bulletin*. – 1990. – V. 24. – № 5. – P. 533-538.
12. Green, T.E. Use of selective ion exchange paper in x-ray spectrography and neutron activation. Application to the determination of gold. / T.E. Green, S.L. Law, W.J. Campbell // *Analytical Chemistry*. – 1970. – V. 42, № 14. – P. 1749 – 1753.
13. Ковалев, И. А. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов / И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин // *Вестник московского университета*. – 2000. – V. 41, № 5. – С. 309-314.
14. Kadous, A. A new sorbent for uranium extraction: ethylenediamino-tris(methylenephosphonic) acid grafted on polystyrene resin. / A. Kadous, M. Amine Didi, D. Villemin. // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2010. – V. 284, № 2. – P. 431 – 438.
15. Кичигин, О.В. Определение урана(VI) и тория(IV) в природных, питьевых и технологических водах после предварительного концентрирования сорбентом поли[3-амино-4-(1-азо-2-окси-3-сульфо-5-нитрофенил)стирол] / О.В. Кичигин, Н.Н. Басаргин, Ю.Г. Розовский // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2008. – Т. 74, № 8. – С. 18 – 21.
16. Басаргин, Н.Н. Концентрирование и атомно-абсорбционное определение кобальта(II) при анализе питьевых и природных вод полимерным хелатным сорбентом / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, Г.И. Карпушина, Ю.Г. Розовский // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2008. – Т. 74, № 9. – С. 11 – 13.
17. Аникин, В.Ю. Определение хрома(VI) и хрома(III) в почвах, питьевых, природных и сточных водах после предварительного концентрирования сорбентом. / В.Ю. Аникин, Н.Н. Басаргин, Н.И. Косолапова, Ю.Г. Розовский // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. – 2008. – Т. 74, № 6. – С. 15 – 19.

18. Басаргин, Н.Н. Концентрирование и спектрофотометрическое определение циркония(IV) при анализе горных пород с применением хелатообразующего сорбента. / Н.Н. Басаргин, Э.Р. Оскотская, П.Е. Симаков, Ю.Г. Розовский // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т. 75, № 10. – С. 14-16.
19. Цюрупа, М. П. Сверхсшитый полистирол-первый нанопористый полимерный материал / М. П. Цюрупа, З. К. Блинникова, Н. А. Проскурина, А. В. Пастухов, Л. А. Павлова, В. А. Даванков // Российские нанотехнологии. – 2009. – Т. 4, № 9-10. – С. 109-117.
20. Chwastowska, J., Mozer E. Preparation and analytical characterization of a chelating resin coated with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol / J. Chwastowska, E. Mozer // Talanta. – 1985. – V. 32, № 7. – С. 574 – 576.
21. Hayati, Filik. Preconcentration and speciation of chromium(III) in waters by using 5-palmitoyl-8-hydroxyquinoline immobilized on a nonpolar adsorbent / Filik Hayati // Microchimica acta. – 2002. V. 140, № 3-4. P 205 – 210.
22. Lemos, V. A. Amberlite XAD-2 functionalized with nitroso r salt: synthesis and application in an online system for preconcentration of cobalt / V. A. Lemos // Analytica chimica acta. – 2003. – V 494, № 1. – P. 87 – 95.
23. Kumar, M. Metal ion enrichment with Amberlite XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications/ M. Kumar, D. P. S. Rathore, A. K. Singh // Analyst. – 2000. – V. 125, № 6. – P. 1221 – 1226.
24. Saxena, R. Synthesis of a chelating polymer matrix by immobilizing alizarin red-s on Amberlite XAD-2 and its application to the preconcentration of lead(II), cadmium(II), zinc(II) and nickel(II) / R. Saxena, A. K. Singh, S. S. Sambi // Analytica chimica acta. – 1994. – V. 295, №.1. – P. 199 – 204.
25. Tewari, P. K. Preconcentration of lead with amberlite XAD-2 and amberlite XAD-7 based chelating resins for its determination by flame atomic absorption spectrometry / P. K. Tewari, A. K. Singh // Talanta. – 2002. – V. 56, № 4. – P. 735 – 744.
26. Vuo, Y. Preconcentration and determination of trace elements with 2-aminoacetylthiophenol functionalized Amberlite XAD -2 by inductively coupled



plasma–atomic emission spectrometry / Y. Vuo // *Talanta*. – 2004. – V. 62, № 1. – P. 207 – 213.

27. Басаргин, Н.Н. Исследование процесса сорбции Sr(II) полимерными комплексообразующими сорбентами на основе полистирола с о-гидрокси-азо-о-гидрокси функциональной группой. / Н.Н. Басаргин, Е.В. Демина, В.Ю. Аникин, И.Б. Кометиани // *Журнал неорганической химии*. – 2011. – Т. 56, № 12. – С. 2019 – 2023.

28. Lee, M. L. Preconcentration of palladium, platinum and rhodium by on-line sorbent extraction for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / M. L. Lee, G. Tölg, E. Beinrohr, P. Tschöpel // *Analytica chimica acta*. – 1993. – V. 272, № 2. – P. 193 – 203.

29. Данилин, Л. Д. Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе / Л. Д. Данилин, В. В. Жмайло, Моротов, А. П., Назаров, В. В., Пилипенко, Н. В., Чулков, В. В., Фунин, В. Н. // *Российский химический журнал*. – 2001. – Т. 45, № 5-6. – С. 64 – 72.

30. Caletka, R. Retention behaviour of some tri- to hexavalent elements on Dowex 1 and polyurethane foam from hydrochloric acid—potassium thiocyanate medium / R. Caletka, R. Hausbeck, V. Krivan // *Analytica chimica acta*. – 1990. – V. 229. – P. 127 – 138.

31. Oleschuk, R. D. Transport of iron halides through polyurethane ether-type membranes / R. D. Oleschuk, A. Chow // *Talanta*. – 1995. – V. 42, № 7. – P. 957 – 965.

32. Carvalho, M. S. Direct determination of gallium on polyurethane foam by x-ray fluorescence / M. S. Carvalho // *Talanta*. – 1995. – V. 42, № 1. – P. 45 – 47.

33. Chow, A. The extraction and determination of thiocyanate complexes by use of polyurethane foam / A. Chow, S. L. Ginsberg // *Talanta*. – 1983. – V. 30, № 8. – P. 620 – 622.

34. Dmitrienko, S. G. Utilization of polyurethane foams in sorption–photometric analysis / S. G. Dmitrienko, O. A. Osyreva, V. K. Runov, Y. A. Zolotov // *Mendeleev communications*. – 1991. – V. 1, № 2. – P. 75 – 77.

35. Saeed, M. M.. Retention, kinetics and thermodynamics profile of cadmium adsorption from iodide medium onto polyurethane foam and its separation from zinc bulk / M. M. Saeed, M. Ahmed // *Analytica chimica acta*. – 2004. – V. 525, № 2. – P. 289 – 297.
36. Oskolok, K. V. X-ray fluorescence and atomic emission determination of cobalt in water using polyurethane foam sorbents / K. V. Oskolok, O. V. Monogarova // *Moscow university chemistry bulletin*. – 2011. – V. 66, № 3. – P. 179 – 183.
37. Saeed, M. M. Ahmed M. Adsorption and thermodynamic characteristics of Hg (II)-SCN complex onto polyurethane foam / M. M. Saeed, S. M. Hasany, M. Ahmed // *Talanta*. – 1999. – V. 50, № 3. – P. 625 – 634.
38. De Jesus, D. S. Quantitative separation of zinc traces from cadmium matrices by solid-phase extraction with polyurethane foam / D. S. De Jesus, M. S. De Carvalho, A. C. S. Costa, S. L. C. Ferreira // *Talanta*. – 1998. – V. 46, № 6. – P. 1525 – 1530.
39. Anthemidis, A. N. On-line preconcentration and determination of copper, lead and chromium(VI) using unloaded polyurethane foam packed column by flame atomic absorption spectrometry in natural waters and biological samples / A. N. Anthemidis, G. A. Zachariadis, J. A. Stratis // *Talanta*. – 2002. – V. 58, № 5. – P. 831 – 840.
40. Dmitrienko, S. G. Utilization of polyurethane foams in sorption–photometric analysis / S. G. Dmitrienko, O. A. Kosyreva, V. K. Runov, Y. A. Zolotov / *Mendeleev communications*. – 1991. – V. 1, № 2. – P. 75 – 77.
41. Hamza, A. G. Detection, quantitative collection and semiquantitative determination of bismuth(III) and zinc(II) in aqueous media using polyurethane foam treated with dithizone / A. G. Hamza, A. B. Farag, T. A. Amireh, Z. E. El-basyouni, F. M. Alnowaiser // *Analytical sciences*. – 1990. – V. 6, № 6. – P. 889 – 892.
42. Vuchkova, L. Behaviour of the dithiocarbamate complexes of arsenic, antimony, bismuth, mercury, lead, tin and selenium in methanol with a hydride generator / L. Vuchkova, S. Arpadjan // *Talanta*. – 1996. – V. 43, Is. 3. – P. 479 – 486.
43. El-shahawi, M. S. Kinetics and thermodynamic characteristics of cadmium (II) sorption from water using procaine hydrochloride physically impregnated polyurethane foam / M. S. El-shahawi, H. Alwael, A. Arafat, A. A. Al-sibaai, A. S. Bashammakh, E.

- A. Al-harbi // *Journal of industrial and engineering chemistry*. – 2015. – V. 28. – P. 147 – 152.
44. Lemos, V. A. Determination of cobalt, copper and nickel in food samples after pre-concentration on a new pyrocatechol-functionalized polyurethane foam sorbent / V. A. Lemos, A. S. Dos passos, G. Dos Santos Novaes, D. De Andrade Santana, A. L. De Carvalho, D. G. Da Silva // *Reactive and functional polymers*. – 2007. – V. 67, № 6. – P. 573 – 581.
45. Lemos, V. A. Determination of cobalt and manganese in food seasonings by flame atomic absorption spectrometry after preconcentration with 2-hydroxyacetophenone-functionalized polyurethane foam / V. A. Lemos, L. N. Santos, M. A. Bezerra // *Journal of food composition and analysis*. – 2010. – V. 23, № 3. – с. 277-281.
46. Айлер, Р. Химия кремнезема. / Р. Айлер, М.: Мир, 1982. – 416 с.
47. Лисичкин Г. В. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии./ под. Ред. Лисичкин Г. В. – М.: Химия, 1986 – 248 с.
48. Лосев, В.Н. Применение силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами, для выделения, концентрирования и определения палладия спектроскопическими методами. / В.Н Лосев, Ю.В. Кудрина, Н.В. Мазняк, А.К. Трофимчук // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58, №. 2. – С. 146 – 150.
49. Лосев, В. Н. Концентрировании и определение палладия с использованием силикагелей, химически модифицированных меркапто- и дисульфидными группами / В. Н. Лосев, Ю. В. Кудрина, А. К. Трофимчук, // *Журн. аналит. химии*. – 2003. – Т. 58. – №. 2. – С. 692 – 697.
50. Losev, V. N. Low-temperature adsorption–luminescence determination of gold using silica gel chemically modified with mercapto groups / V. N. Losev, E. V. Elsuf'ev, Y. V. Alennikova, A. K. Trofimchuk // *Journal of analytical chemistry*. – 2003. – V. 58, № 3. – P. 236 – 240.
51. Яновська, Е. С. Высокочувствительное сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение свинца, кадмия и ртути в природной воде с использованием модифицированного силикагеля / Е. С. Яновська, В. А. Тьортих, В. И. Карманов,

- В. А. Дадашев, Е. В. Одинец, О. Ю. Кичкирук, // Наукові записки НАУКМА. Хімічні науки і технології. – 2008. – V. 16, № 39. – С. 168 – 174.
52. Rabinovich, E. M. Sol Gel Processing—General Principles / E. M. Rabinovich // Sol-Gel Optics. – Springer US, 1994. – P. 1 – 37.
53. Шабанова, Н.А. Основы золь-гель технологии нанодисперсного кремнезема / Н.А. Шабанова, П.Д. Саркисов. – М.: Икц «Академкнига», 2004. – 208 с.
54. Wu, J. B. Removal of cadmium from aqueous solution by organic-inorganic hybrid sorbent combining sol-gel processing and imprinting technique / J. B. Wu, Y. Yi // Korean journal of chemical engineering. – 2013. – V. 30, № 5. – P. 1111-1118.
55. Золотов, Ю. А., Цизин, Г. И., Дмитриенко, С. Г., Моросанова, Е. И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе // Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, Е.И. Моросанова, С.Г. Дмитриенко—М.: Наука.— 2007.— 320с. – 2007.
56. Власова, Н. Н. Кремнийорганические ионообменные и комплексообразующие сорбенты / Н. Н. Власова, Е. Н. Оборина, О. Ю. Григорьева, М. Г. Воронков // Успехи химии. – 2013. – Т. 82, №. 5. – С. 449 – 464.
57. Heydari-Gorji A. Effect of the pore length on CO<sub>2</sub> adsorption over amine-modified mesoporous silicas / A. Heydari-Gorji, Y. Yang, A. Sayari // Energy & Fuels. – 2011. – V. 25, № 9. – P. 4206 – 4210.
58. Иванов, В. М. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-гидроксихинолином и его производными / В. М. Иванов, Е. В. Антонова, Е. Н. Ускова // Вестник московского университета. – 2009. – V. 50, № 3. – P. 169 – 180.
59. Kocjan, R. Calcon-modified silica gel sorbent. application to preconcentration or elimination of trace metals / R. Kocjan, S. Przeszlakowski // Talanta. – 1992. – V. 39, № 1. – P. 63 – 68.
60. Kocjan, R. Silica gel modified with Zincon as a sorbent for preconcentration or elimination of trace metals / R. Kocjan, // Analyst. – 1994. – V. 119, № 8. – P. 1863-1865.

61. Kubota M. Preconcentration of silver(I) with 2-mercaptobenzothiazole loaded silica gel / M. Kubota, K. Matsumoto, K. Terada // *Analytical sciences*. – 1987. – V. 3. – №. 1. – P. 45 – 48.
62. Samara C. Preconcentration of trace metals in natural waters with 2, 2'-dipyridyl-4-amino-3-hydrazino-5-mercapto-1, 2, 4-triazolehydrazone supported on silica gel / C. Samara, T. A. Kouimtzis // *Analytica Chimica Acta*. – 1985. – V. 174. – P. 305-311.
63. Samara C. Preconcentration of silver (I), gold (III) and palladium (II) in water samples with 2, 2'-dipyridyl-3-[(4-amino-5-mercapto)-1, 2, 4-triazolyl] hydrazone supported on silica gel / C. Samara, T. A. Kouimtzis // *Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie*. – 1987. – V. 327, № 5-6. – P. 509 – 512.
64. Максимова, И.М. Сорбция кобальта(II) на гидрофобном силикагеле с16, модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и его использование для одновременного определения кобальта(II) и никеля(II) в системах проточного анализа / И.М. Максимова, Е.И. Моросанова // *Журн. аналит. химии*. –1994. – Т.49, № 6. –С. 602 – 606.
65. Zaporozhets, O. A. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy / O. A. Zaporozhets, L. Y. Tsyukalo // *Talanta*. – 2002. – V. 58, № 5. – P. 861 – 868.
66. Losev, V. N. Palladium(II) and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-r salt / V. N. Losev, S. L. Didukh, A. K. Trofimchuk, V. N. Leshchenko // *Mendeleev communications*. – 2009. – V. 19, № 3. – P. 167 – 169.
67. Лосев, В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-р-солью, для концентрирования и определения кобальта / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, А.Н. Мухина, А.К. Трофимчук // *Журн. аналит. химии*. –2015, – Т.70, № 6, – С.594 – 608.
68. Лосев, В.Н. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолином-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в

природных водах / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух, Е.В. Буйко, С.И. Метелица, А.К. Трофимчук // Аналитика и контроль. – 2009. – Т.13, № 1. – С. 32 – 36.

69. Kocjan, R. Silica gel modified with zincon as a sorbent for preconcentration or elimination of trace metals / R. Kocjan //Analyst. – 1994. – V. 119, № 8. – P. 1863 – 1865.

70. Zaporozhets, O. A. Xylenol orange adsorbed on silica surface as a solid phase reagent for lead determination using diffuse reflectance spectroscopy / O. A. Zaporozhets, L. Y. Tsyukalo //Talanta. – 2002. – V. 58, № 5. – P. 861 – 868.

71. Zaporozhets, O. Determination of Cu(II) and Zn(II) using silica gel loaded with 1-(2-thiasolylazo)-2-naphthol / O. Zaporozhets, N. Petruniok, O. Bessarabova, V. Sukhan // Talanta. – 1999. – V. 49, № 4. – P. 899 – 906.

72. Запорожец О. А. Сорбционноспектрофотометрическое и тест-определение цинка(II) в виде разнолигандного комплекса с 1, 10-фенантролином и бромфеноловым синим / О. А. Запорожец, Л. С. Иванько, Л. В. Быкова, Н. А. Мостовая //Журн. аналит. химии. – 2004. – Т. 59, № 1. – С. 29 – 34.

73 Лосев, В. Н. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов с функциональными группами 4, 7-дифенил-1, 10-фенантролина / В. Н. Лосев, С. Л. Дидух, А. К. Трофимчук //Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2009. – Т. 52, № 7. – С. 32 – 36.

74. Losev, V. N. Palladium(II) and cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt / V. N. Losev, S. L. Didukh, A. K. Trofimchuk, V. N. Leshchenko // Mendeleev communications. – 2009. – V. 19, № 3. – P. 167 – 169.

75. Иванов, В. М. Оптические и цветометрические характеристики иммобилизованного 4-(2-пиридилазо) резорцината индия / В. М. Иванов, Н. И. Ершова // Вестник Московского Университета. – 1998. – Т. 39, № 2. – С. 101 – 103.

76. Иванов, В.М. Иммобилизованный 4-(2-тиазолилазо)резорцин как аналитический реагент. Тест-реакции на кобальт, палладий и уран(VI) / В.М.

Иванов, О.В. Кузнецова // Журн. аналит. химии. – 1995. – Т. 50, № 5. – С. 498 – 504.

77. Иванов, В.М. Спектроскопия диффузного отражения иммобилизованных на силикагеле комплексов никеля с диметилглиоксимом и бензилдиоксимом / В.М. Иванов, Н.И. Ершова // Вест. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1999. – Т. 40, № 1. – С. 22 – 26.

78. Zaporozhets, O. A. Lucigenin immobilized on silicon oxides as a solid-phase chemiluminescent reagent / O. A. Zaporozhets, V. V. Sukhan, N. A. Lipkovska // Analyst. – 1996. – V. 121, № 4. – P. 501 – 503.

79. Лосев, В. Н. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты / В. Н. Лосев, С.И. Метелица // Журн. СФУ. – 2009. – № 3. – С. 246 – 253.

80. Запорожец, О.А. Твердофазный реагент для определения микроколичеств висмута(III) в воде / О.А. Запорожец, Н.М. Зинченко, О.Ю. Наджафова, В.В. Сухан // Химия и технология воды. – 1995.- Т. 17, № 6. – С. 588 – 592.

81. Лосев, В. Н. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов / В. Н. Лосев, С. Л. Дидух // Журн. СФУ. – 2010. – Т. 3, № 1. – С. 64 – 72.

82. Дидух, С. Л. Тест-системы на основе кремнеземных тканей, модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, для определения железа(II) / С. Л. Дидух, В.Н. Лосев // Журн. СФУ – 2012. - Т.5, № 2. – С. 189 – 197.

83. Reshetnyak, E. A. Limit of detection in test methods of analysis with visual indication: affecting factors / E. A. Reshetnyak, N. A. Nikitina, L. P. Loginova, V. M. Ostrovskaya // Journal of Analytical Chemistry. – 2005. – V. 60, № 10. – P. 982 – 989.

84. Андреев, В. П. О математическом моделировании тест-методов, основанных на использовании индикаторных трубок для анализа состава жидких проб/ В. П.

Андреев, Н. С. Плисс, Ю. А. Золотов, Е. И. Моросанова // Научное приборостроение. — 1999. — Т. 9, № 3. — С. 116 – 128.

85. Morosanova, E. I. Length-of-stain indicator tubes for the determination of metals in water and solutions / E. I. Morosanova, N. M. Kuz'min, Y. A. Zolotov // Fresenius' journal of analytical chemistry. – 1997. – V. 357, № 7. – P. 853 – 859.

86. Моросанова, Е. И. Ксерогели, модифицированные фосфорномолибденовыми гетерополисоединениями. индикаторные трубки и индикаторные порошки для определения гидразинов и олова(II) в растворах / Е. И. Моросанова // Журн. аналит. химии.–2000.–Т. 55, № 4. – С. 423 – 429.

87. Моросанова, Е. И. Ксерогели, модифицированные 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом и ксиленоловым оранжевым. Индикаторные трубки для определения меди(II) и железа(III) в растворах / Е. И. Моросанова, А. А. Великородный, И. В. Никулин, Е. А. Пуганова, Ю. А. Золотов //Журн. аналит. химии. – 2000. – Т. 55, № 5. – С. 539 – 545.

88. Ложкина, О.В. Инструкция по применению дезинфицирующего средства (кожного антисептика) «Триосепт-Аква» / О.В. Ложкина, Е.И. Воробьева, А.Г. Афиногенова, Г.Е. Афиногенов. – СПб.: ООО «НПО СпецСинтез». – 2007. – С.5-6.

89. Дидух, С.Л. Сорбенты на основе неорганических оксидов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и комплексообразующими реагентами, для концентрирования и определения цветных и благородных металлов: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 02.00.02. / Дидух Светлана Леонидовна. – Томск, 2009. – 21 с.

90. Тихомирова, Т.И. Концентрирование ионов металлов на оксиде алюминия, модифицированном тайроном / Т.И. Тихомирова, С.С. Кубышев, Н.М. Сорокина, В.А. Головизин // Журн. аналит. химии. - 2011. - Т.66, № 1. – С. 4-7.

91. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2007. – С. 236.

92. Sombatsri, S. An optical sensing film for the determination of Co(II) based on disodium-1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonate immobilized in chitosan film / S.



- Sombatsri, J. Wittayakun, K. Sanai, K. Kajsanthia, S. Prayoonpokarach //Sensors and Actuators B: Chemical. – 2012. – V. 166. – P. 772-776.
93. Lalor, G.C. The reactions of cobalt amines with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonic acid / G. C. Lalor // J. inorg. nucl.Chem. - 1968. - V. 30. - P. 1925-1929.
94. Lalor, G.C. The reactions of cobalt compounds with nitroso-naphthols-IV. The stoichiometry of the reaction between cobaltous and 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonate ions / G.C. Lalor, G.A. Taylor // Journal Inorg. Nucl. Chem. - 1973. - V. 35. - P. 4221-4229.
95. Bajue, S.A., Lalor, G.C. The reactions of cobalt compounds with nitroso-naphthols—V [1]: The stoichiometry of the reaction between cobaltous ions and 2-nitroso-1-naphthol-4-sulphonate / S.A. Bajue, G.C. Lalor //Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry. – 1973. – V. 35, №. 12. – P. 4231-4236.
96. Yegorov, D. Y. Simultaneous determination of Fe (III) and Fe (II) in water solutions and tissue homogenates using desferal and 1, 10-phenanthroline / D.Y. Yegorov, A.V. Kozlov, O.A. Azizova, Y.A. Vladimirov // Free Radical Biology and Medicine. – 1993. – V. 15, №. 6. – P. 565-574.
97. Reshetnyak E. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films / E. Reshetnyak, N. Ivchenko, N. Nikitina // Open Chemistry. – 2012. – V. 10, №. 5. – P. 1617-1623.
98. Stauffer, M. T. Limiting reactants in chemical analysis: influences of metals and ligands on calibration curves and formation constants for selected iron-ligand chelates / M.T. Stauffer, W.E. Weller, K.R. Kubas, K.A. Casoni //Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine. – 2012. – V. 50. – P. 311-334.
99. Martell A. Critical stability constants. Vol.3: Other organic ligands / A. Martell, R. Smith // New York: Plenum Press. - 1977. - 495 p.
100. Shipmen, W.H. Nature and elimination of interferences in the determination of cobalt with nitroso-R salt / W.H. Shipmen, S.C. Foti, W. Simon // Analytical Chemistry. – 1955. – Vol.27, №8. – P.1240-1245.

101. Иванов, В.М. Оптические и цветометрические характеристики комплекса меди(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой / В.М. Иванов, Т.О. Самарина, В.Н. Фигуровская // Вест. Моск. Ун-та. – 2010. – Т.51, № 4. – С. 302-306.
102. Motomizu S. A new method of removing excess of reagent from organic phases in the solvent extraction of metal complex anions with quaternary ammonium salts: Spectrophotometric determination of micro amounts of cobalt with 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid / S. Motomizu, K. Tōei // *Analytica Chimica Acta*. – 1977. – V. 89, №. 1. – P. 167-175.
103. Патент РФ 2267778. Индикаторный состав для определения кобальта(II) в водных растворах / Калякина О.П., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. // Б.И. 2006. № 1.
104. Nakashima T. Ion-exchanger phase spectrophotometry for trace cobalt / T. Nakashima, K. Yoshimura, H. Waki // *Talanta*. – 1990. – V. 37, №. 7. – P. 735-739.
105. Дьяченко, Н.А. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитроз-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфосфониевыми группами и его последующее определение в фазе сорбента / Н.А. Дьяченко, А.К. Трофимчук, В.В. Сухан // Журн. аналит. химии. - 2002. - Т.57, №11.- С.1202-1205.
106. Dominguez, M. D. P. Determination of trace amounts of cobalt in water by solid-phase spectrophotometry after preconcentration on a nitroso R salt chelating resin / M.D.P. Dominguez, M.T.S. Escribano, J.M.P. Macias, L.H. Hernandez // *Microchem. Journ.* – 1990. – V. 42, №. 3. – P. 323-330.
107. Song, E. J. A single molecule that acts as a fluorescence sensor for zinc and cadmium and a colorimetric sensor for cobalt / E.J. Song, J. Kang, G.R. You, G.J. Park, Y. Kim, S.J. Kim, R.G. Harrison // *Dalton Transactions*. – 2013. – V. 42, №. 43. – P. 15514-15520.
108. Новикова, Н. Г. Тест-определение кобальта(II) и железа(II) с использованием концентрирования в полимерных гелях. Возможности и перспективы практического применения / Н.Г. Новикова, Ю.В. Ермоленко, В.В. Кузнецов, Н.Г.

Строкова, А.П. Соколовская // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 3. – С. 39-43.

109. Kruanetr, S. A simple flow injection spectrophotometric determination of iron using nitroso-R salt as complexing agent / S. Kruanetr, W. Thanasarakhan, U. Tengjaroenkul, B. Liawruangrath, S. Liawruangrath // Journ. Flow Injection Anal. – 2007. – V.24, №2. – P.114-118.

110. Shipmen, W.H. Nature and elimination of interferences in the determination of cobalt with nitroso-R salt / W.H. Shipmen, S.C. Foti, W. Simon // Analytical Chemistry. – 1955. – V.27, №8. – P.1240-1245.

111. Liu X. Flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption / X. Liu, Z. Fang // Analytica chimica acta. – 1995. – V. 316, №. 3. – P. 329-335.

112. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия. - 1989. - 448 с.

113. Mushran S.P., Sandal P., Pandey J.D. // J. Indian Chem. Soc. - 1966. - V. 43. - P. 273.

114. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. М.: Наука. - 1965. – 261 с.

115. Селянина, В.Г. Комплексообразование железа(II) с нитрозо-R-солью / В.Г. Селянина, В.Ф. Барковский // Журн. аналит. химии. - 1973. - Т. 28, № 5. - С. 956-961.

116. ГОСТ Р 50687794 Почвы. Определение подвижных соединений кобальта по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО.

117. Puri, B. K. Preconcentration of iron(III), cobalt(II) and copper(II) nitroso-R complexes on tetradecyldimethylbenzylammonium iodide-naphthalene adsorbent / B.K. Puri, S. Balani // Talanta. – 1995. – V. 42, №. 3. – P. 337-344.

118. Purachat, B. Univariate and simplex optimization for the flow-injection spectrophotometric determination of copper using nitroso-R salt as a complexing agent / B. Purachat, S. Liawruangrath, P. Sooksamiti, S. Rattanaphani, D. Buddhasukh // Analytical sciences. – 2001. – V. 17, №. 3. – P. 443-447.

119. Ghasemi, J. Spectrophotometric simultaneous determination of cobalt, copper and nickel using nitroso-R-salt in alloys by partial least squares / J. Ghasemi, N. Shahabadi, H.R. Seraji // *Analytica chimica acta*. – 2004. – V. 510, №. 1. – P. 121-126.
120. Тахер, М.А. Расчет концентраций ионов при лазерном масс-спектрометрическом анализе с использованием фоторегистрации / М.А. Тахер // *Журн. аналит. химии*. – 2001. – Т. 56. – С. 170-176.
121. Wang, Z. Spectrophotometric determination of iron with 1, 10-phenanthroline in the presence of copper / Z. Wang, K.L. Cheng // *Microchimica Acta*. – 1982. – V. 78, №. 1-2. – P. 115-124.
122. Van Staden, J. F. Determination of total iron as Fe(II) in multivitamins, haematinics and natural waters using a sequential injection (SIA) system / Van J.F. Staden, E.D. Naidoo // *S. Afr. J. Chem.* – 2000. – V. 53. – P. 191-205.
123. Jankiewicz, B. Spectrophotometric Determination of Iron(II) in the Soil of Selected Allotment Gardens in Łódź / B. Jankiewicz, B. Ptaszyński, A. Turek // *Polish Journal of Environmental Studies*. – 2002. – V. 11, №. 6. – P. 745-749.
124. Fresenius, W. For the determination of iron(II) and total iron with 2, 2'-dipyridyl in mineral waters. Reduction of iron(III) with ascorbic acid / W. Fresenius, W. Schneider // *Z. analyt. Chem.* - 1976. - V. 209. - P. 340-341.
125. Tsurubou, S. High-sensitivity extraction-spectrophotometric determination of iron with 3-(2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetrabromophenolphthalein ethyl ester / S. Tsurubou, T. Sakai // *Analyst*. – 1984. – V. 109, №. 11. – P. 1397-1399.
126. Nagahiro, T. Spectrophotometric determination of iron (II) after separation by adsorption of its complex with 3-(4-phenyl-2-pyridyl)-5,6-diphenyl-1,2,4-triazine and tetraphenylborate on microcrystalline naphthalene / T. Nagahiro, K. Uesugi, M.C. Mehra, M. Satake // *Talanta*. – 1984. – V. 31, №. 12. – P. 1112-1114.
127. Chen, Y. Organic solvent-soluble membrane filters for the preconcentration and spectrophotometric determination of iron(II) traces in water with Ferrozine / Y. Chen, C.M. Ding, T.Z. Zhou, D.Y. Qi // *Fresenius' journal of analytical chemistry*. – 1999. – V. 363, №. 1. – P. 119-120.

128. Kundra, S. K. Spectrophotometric determination of copper(I) and cobalt(II) with ferrozine / S.K. Kundra, M. Katyal, R.P. Singh //Analytical Chemistry. – 1974. – V. 46, №. 11. – P. 1605-1606.

129. Саввин, С. Б. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов / С. Б. Саввин, В. П. Дедкова, О. П. Швоева //Успехи химии. – 2000. – Т. 69, №. 3. – С. 203-217.