

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
Томский государственный университет»

На правах рукописи

ЖАРКОВА ВАЛЕНТИНА ВИКТОРОВНА

**ДИНАМИЧЕСКОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ $Mn(II)$, $Co(II)$,
 $Ni(II)$, $Cu(II)$ НА СИЛЬНОСШИТЫХ КАРБОКСИЛЬНЫХ
КАТИОНИТАХ И СОЗДАНИЕ ТЕСТ-СИСТЕМ ДЛЯ АНАЛИЗА
ПИТЬЕВЫХ ВОД**

Специальность

02.00.02 – Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

к.х.н., доцент, Бобкова Л. А.

Томск – 2016

Оглавление

Введение.....	4
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	11
1.1 Краткая характеристика состава природных вод, состояния ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в водах и их роли при оценке качества воды.....	11
1.2 Методы концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах.....	15
1.3 Характеристика карбоксильных катионитов различной структуры и их физико-химических свойств.....	17
1.4 Избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами в статических условиях	21
1.5 Динамика сорбции ионов в неподвижном слое ионита	27
1.6 Химические тест-системы для анализа природных вод на содержание ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}	33
Заключение.....	39
ГЛАВА 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	41
2.1 Краткое описание карбоксильных катионитов КБ-2Э и Токем-250.....	41
2.2 Исходные реактивы.....	42
2.3 Приборы и оборудование.....	42
2.4 Методики количественного определения ионов металлов в растворах.....	42
2.5 Методики исследования сорбционных свойств катионитов КБ-2Э и Токем-250 в равновесных и динамических условиях.....	43
ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э И ТОКЕМ-250 В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ.....	48
3.1 Физико-химические свойства катионитов КБ-2Э и Токем-250.....	48
3.2 Кислотно-основные свойства катионитов КБ-2Э и Токем-250.....	49

3.3 Избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 из разбавленных растворов.....	51
3.4 Исследование состояния ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в фазе катионитов КБ-2Э и Токем-250 методами ЭСДО, ЭПР, ИК-спектроскопии.....	57
3.5 Влияние Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на избирательность сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250.....	69
ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Nd^{3+} КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э И ТОКЕМ-250 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ.....	78
4.1 Динамика сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} катионитами Токем-250 и КБ-2Э.....	78
4.2 Влияние Ca^{2+} и Mg^{2+} на динамику сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} из растворов.....	87
ГЛАВА 5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} В ВОДЕ ТЕСТ-ИНДИКАТОРНОЙ ТРУБКОЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА КБ-2Э.....	89
5.1 Способ определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э.....	93
5.2 Способ определения ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора тест-индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э-16.....	99
ВЫВОДЫ.....	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106
ПРИЛОЖЕНИЕ 1.....	121
ПРИЛОЖЕНИЕ 2.....	122

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования

Соединения Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} являются опасными загрязнителями природных вод. Предельно допустимая концентрация Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в питьевой воде составляет 0,1 и Cu^{2+} – 1 мг/л. Превышение содержания ионов существенно ухудшает вкус воды и оказывает негативное влияние на организм человека. Вышесказанное определяет важность экологического мониторинга водных объектов и оценки качества питьевой воды.

В современных лабораториях при исследовании элементного состава проб воды используются масс-спектрометрия, атомно-эмиссионный анализ, аналитическая спектроскопия тлеющего разряда, и др. Эти методы достаточно точные, но трудоемкие, дорогостоящие и не применимы в полевых условиях. Число объектов, которые необходимо контролировать, растет с каждым годом, анализ на современном оборудовании является дорогим. Решением проблемы массового анализа стало использование простых и недорогих тест-систем для контроля качества воды во внелабораторных условиях (on-site). Тест-методы являются основой современной методологии анализа объектов окружающей среды, о которой неоднократно упоминается в работах Ю.А. Золотова [1, 2, 3].

Разработке тест-методов уделяется большое внимание и, по мнению экспертов, их оборот должен существенно возрасти. Поэтому создание тест-средств контроля качества воды является *актуальным*. Одними из наиболее востребованных тест-систем для определения тяжелых металлов являются индикаторные трубки, заполненные сорбентами, в том числе и ионитами КУ-2, АМФ-2Т, КБ-4П-2, АН-31. Тест-системы на основе сорбентов в основном предварительно модифицируются дорогостоящими аналитическими реагентами, что ведет к дополнительным расходам времени и средств. Данные о визуальном определении двух ионов из одной пробы раствора малочисленны, так как очень часто дополнительные аналитические реагенты дают окраску лишь с одним ионом.

Эффективным материалом для создания новых тест-средств определения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} могут стать малоизученные сильноосшитые синтетические сорбенты – катиониты марки Токем и КБ-2Э. Сорбенты обладают высокой селективностью к *d*-металлам, хорошими кинетическими свойствами, механической и химической стабильностью, экономичным процессом регенерации, не окрашены, и имеют устойчивый во времени аналитический эффект. Для разработки индикаторных трубок, позволяющих определить более двух ионов из одной пробы воды, необходимо детальное исследование сорбционных свойств катионитов в разбавленных растворах как в статических, так и динамических условиях, подбор соответствующих аналитических реагентов.

Степень разработанности диссертационной работы

В работе проанализированы сведения о современном состоянии исследований в области физико-химических и химико-аналитических свойств карбоксильных катионитов, их практического применения для выделения, концентрирования и разделения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} . Недостаточная изученность поведения сильноосшитых катионитов в разбавленных растворах Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} делает целесообразными исследования их свойств. Диссертационная работа выполнена в направлении разработки тест-индикаторных средств на основе карбоксильных катионитов. Осуществлена разработка экспрессного и недорогого способа тест-определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы водно-солевого раствора индикаторной трубкой на основе катионита КБ-2Э. Оценены метрологические характеристики методики и проведены испытания на реальных объектах.

Объекты исследований: равновесие и динамика сорбционных процессов.

Предмет исследований – сорбция ионов металлов сильноосшитыми карбоксильными катионитами

Цель работы – исследование избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на сильноосшитых карбоксильных катионитах КБ-2Э и Токем-250 в

равновесных и динамических условиях и разработка на их основе индикаторных трубок для анализа природных вод.

Задачи работы:

- ✓ оценка избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами КБ-2Э и Токем-250 с различным содержанием сшивающего агента в статических и динамических условиях в зависимости от концентрации целевых ионов и ионной силы раствора;
- ✓ установление взаимосвязей между особенностями строения сорбентов и их свойствами, природой ионов и равновесными характеристиками сорбции (сорбционные емкости, коэффициенты распределения и концентрирования, степень извлечения ионов из растворов с различной ионной силой);
- ✓ изучение свойств катионитов КБ-2Э и Токем-250 в динамических условиях по отношению к ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} : установление высоты слоя ионита, на которой формируется стационарный фронт сорбции; состава и концентрации раствора, объема и скорости его пропускания, определяющих появление окрашенных хроматографических зон и их разделение при совместном присутствии ионов; выбор наиболее перспективных сорбентов для динамического концентрирования и разделения ионов;
- ✓ разработка простых и экспрессных методик с использованием индикаторных трубок для тестового и визуального полуколичественного определения двух ионов металлов из одной пробы раствора.

Научная новизна работы

- ✓ Впервые получены количественные характеристики избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} из разбавленных растворов (в диапазоне $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) сильноосшитыми карбоксильными катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250. Установлено увеличение избирательности поглощения ионов в ряду $Ni^{2+} \leq Co^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+}$.
- ✓ Показано формирование хроматографических зон ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с четкими границами в колонках, заполненных карбоксильным

катионитом КБ-2Э-16. Найдены условия, в которых ширина зон пропорциональна концентрации ионов в слое сорбента.

✓ Получено разделение хроматографических зон двух ионов при их совместном присутствии в растворе: Co^{2+} и Cu^{2+} – подбором фоновых ионов (Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}), Mn^{2+} и Cu^{2+} – за счет аналитического реагента. Увеличение ионной силы раствора от 0,1 до 1 оказывает слабое влияние на разделение зон и степень размывания их границ.

✓ Изменение избирательности сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами КБ-2Э и Токем-250 определяется различиями в гидратации ионов и устойчивости их комплексов в фазе сорбента. Устойчивость ионитных комплексов зависит от структуры и степени сшитости катионита.

Теоретическая значимость заключается в расширении представлений о причинах различной избирательности поглощения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} сильносшитыми карбоксильными катионитами различной структуры.

Практическая значимость

1. Данные по избирательности сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами КБ-2Э и Токем-250 в статических и динамических условиях могут служить основой для разработки методик выделения и концентрирования ионов из природных вод разной степени минерализации для последующего анализа ионообменного концентрата.

2. Параметры разделения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} в динамических условиях на катионитах КБ-2Э использованы в разработке индикаторных трубок для анализа природных вод средней минерализации.

3. Разработаны способы тестового и визуального полуколичественного определения двух ионов (Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+}) из одной пробы раствора для диапазона содержаний $5 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л с пределом обнаружения Cu^{2+} – 0,04 мг/л, Mn^{2+} – 0,003 мг/л, Co^{2+} – 0,14 мг/л и

относительным стандартным отклонением $10 \div 30\%$. Новизна разработки одного из способов подтверждена патентом РФ.

Методология и методы диссертационного исследования

Методологической основой диссертационного исследования являлся системный комплексный подход к анализу современных проблем в области исследования избирательности сорбции ионов *d*-ионов карбоксильными катионитами и создания тест-средств на их основе.

Методы исследования. Исследование физико-химических свойств катионитов выполняли с использованием сорбционных методов, гравиметрии, потенциометрического титрования на рН-метре марки «ИТАН». Избирательность поглощения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} из разбавленных растворов катионитами КБ-2Э и Токем-250 изучена методом построения изотерм сорбции с анализом растворов на спектрофотометре «LEKI SS2107UV». Динамика сорбции ионов исследована методом фронтальной хроматографии в стеклянных колонках, с регулированием скорости пропускания раствора перистальтическим насосом BT100-2J фирмы «Longerprump». ИК-спектры ионных форм катионитов получены на спектрометре Nicolet 6700 с Фурье-преобразованием, электронные спектры диффузного отражения – спектрофотометре UV-2501 PC фирмы «Shimadzu», спектры электронного парамагнитного резонанса – спектрометре «Bruker» EMX EPR и обработаны на основании литературных данных.

Положения, выносимые на защиту

1. Значения коэффициентов распределения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} при сорбции из разбавленных растворов $1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л катионитами КБ-2Э и Токем-250, отражающие закономерности изменения избирательности сорбции в зависимости от структуры и степени сшитости ионита, природы и концентрации ионов.

2. Установленный ряд увеличения избирательности поглощения ионов сорбентами КБ-2Э и Токем-250 $\text{Ni}^{2+} \leq \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$, обусловленный различием устойчивости гидратной оболочки ионов и структуры катионитов.

3. Результат формирования стационарного фронта сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в колонках с высотой слоя катионитов КБ-2Э и Токем-250 ~ 3 см.

4. Оптимальные условия способов тестового и визуального полуколичественного определения двух ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора в диапазоне концентраций $5 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л с использованием катионитов КБ-2Э и метрологические характеристики методик.

Личный вклад автора состоит в организации и проведении химических и физико-химических исследований, обработке результатов эксперимента и представлении их в виде докладов, тезисов, статей, патентных заявок на изобретения. Направление исследований, постановка задач и анализ результатов обсуждались с научным руководителем.

Достоверность полученных результатов. По результатам исследований сделаны доклады на следующих всероссийских и международных конференциях: Химия и химическая технология: материалы I Международ. Российско-Казахстанск. конф. (Томск, 2011); Химия и химическая технология в XXI веке: Материалы XIII и XIV Всероссийской научно - практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием (Томск, 2012 г., 2013 г.); Полифункциональные химические материалы и технологии: Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции (Томск, 2012 г., 2013 г., 2015 г.); Химия и химическая технология: достижения и перспективы: материалы Всероссийск. конф. Кемерово (2012 г.); Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Материалы 2-ой Росс. конф. с междунар. участием. Санкт-Петербург (2013 г.); IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и

радиохимии» (Краснодар 2014 г.); Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов: Материалы конференции с международным участием (Кемерово, 2014 г.); Химический анализ и медицина. Материалы I Всероссийской с международным участием научной конференции (Москва, 2015 г.); Россия молодая: передовые технологии – в промышленность (Омск, 2015 г.); Перспективы развития фундаментальных наук. XIII международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 2016 г.); Экоаналитика. X всероссийская конференция (Углич, 2016 г.).

Публикации результатов. По материалам диссертации опубликовано 24 печатных работы, из них статей в изданиях, индексируемых ВАК и РИНЦ – 6, Scopus и WoS – 1, в сборниках трудов российских и международных конференций – 19.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы и 2 приложений. Работа изложена на 122 страницах, содержит 32 рисунка, 35 таблиц, список цитируемой литературы состоит из 135 наименований.

Благодарность. Автор выражает благодарность:

– сотрудникам лаборатории кислотно-основного катализа Института катализа им. Г.К. Борескова (д.х.н., профессор Паукштис Е.А.; к.ф.-м.н., м.н.с. Ларина Т.В.) за помощь в получении электронных спектров диффузного отражения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} стабилизированных в фазе сорбентов, в обработке и обсуждении результатов эксперимента.

– сотруднику лаборатории экологического катализа к.х.н, с.н.с. Яшник С.А. за помощь в получении спектров ЭПР катионитов в медной форме и интерпретацию полученных данных.

– научному консультанту д.т.н., профессору каф. неорг. химии ХФ НИ ТГУ Козику В.В. за поддержку и помощь в планировании диссертационной работы.

Глава 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Краткая характеристика состава природных вод, состояния ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в водах и их роли при оценке качества воды

Один из самых драгоценных ресурсов на нашей планете – вода. Все химические вещества, присутствующие в питьевой воде, условно разделены на несколько групп. Первая группа – это жизненно необходимые элементы. Отклонения от нормального уровня поступления их в организм человека может вызвать определенные негативные последствия для здоровья. В эту группу входят фтор, марганец, железо, иод, стронций, хлориды и сульфаты основных ионов природных вод – Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} . Ко второй группе относятся наиболее опасные для человека канцерогенные элементы (As, Cr и пр.). Остальные вещества – это наиболее распространенные загрязнители: нитриты, нитраты, фенол, нефтепродукты, пестициды и тяжелые металлы [4].

Ионы Na^+ и K^+ . В природные воды попадают в результате растворения коренных пород, к примеру, залежей NaCl. Превышение ионов Na^+ над ионами K^+ объясняется высоким поглощением калия почвами и извлечением его растениями из воды.

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} . Встречаются во всех минерализованных водах. Источником попадания являются залежи известняков, гипса, доломитов. В маломинерализованных водах преобладает Ca^{2+} . С ростом степени минерализации количество ионов Ca^{2+} падает и не превышает 1 г/л, а содержание ионов Mg^{2+} растёт и может достигать нескольких десятков граммов. Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} по большей степени обуславливают жесткость воды, которая в питьевой воде не должна превышать 7 ммоль-экв./л. При употреблении воды, жесткость которой превышает 10 ммоль-экв./л, происходит усиление кровотока, нарушается функция почек, что при продолжительном применении может привести к мочекаменной или гипертонической болезни.

Ионы Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} . В природных водах в основном встречаются в виде коллоидов и суспензий, в меньшей степени в растворенном состоянии. В

подземных водах соединения железа и марганца преобладают в виде гидрокарбонатов, сульфатов и хлоридов, в поверхностных – в виде органических комплексных соединений или высокодисперсной взвеси. В поверхностных водах содержится 0,1 – 1 мг/л железа и до 0,05 мг/л марганца, в подземных же водах содержание железа часто превышает 15 – 20 мг/л, концентрация марганца колеблется в пределах 0,5 – 3 мг/л. Повышенное содержание железа и марганца в воде изменяет ее цветность, прозрачность, запах и привкус. При длительном употреблении воды с содержанием железа более 1 мг/л возможно шелушение, раздражение кожи и заболевание печени [4, 5]. Марганецсодержащие воды оказывают воздействие на центральную нервную систему, что может привести к летаргии, болезни Паркинсона, пневмонии [5].

Ионы Co^{2+} . В природные воды соединения кобальта попадают в результате процессов выщелачивания их из медноколчедановых и других руд, из почв при разложении организмов и растений, а также со сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и химических заводов. Соединения кобальта в природных водах находятся в растворенном и взвешенном состоянии. В речных незагрязненных и слабозагрязненных водах его содержание колеблется от десятых до тысячных долей миллиграмма в 1 дм^3 , среднее содержание в морской воде 0,5 мкг/дм^3 .

Наиболее распространенная форма кобальта в окружающей среде – Co^{2+} . Степень токсичности его низка, поскольку кобальт является составной частью молекулы витамина B_{12} (кобаламин), недостаток которого ощутим в местах быстрого деления клеток, например, в кроветворных тканях костного мозга и нервных тканях. Наиболее характерным проявлением дефицита кобальта является анемия. При избытке кобальта в окружающей среде проявляется раздражающее и аллергическое действие. Физиологическое значение кобальта заключается также в том, что данный элемент улучшает использование железа в кроветворении для синтеза гемоглобина, активирует ферменты [6].

Ионы Ni^{2+} . Присутствие никеля в природных водах обусловлено составом пород, через которые проходит вода, и обнаруживается в местах месторождений сульфидных медно-никелевых руд и железо-никелевых руд. В водные объекты Ni^{2+} поступает также со сточными водами цехов никелирования, заводов синтетического каучука, никелевых обогатительных фабрик. В поверхностных водах соединения никеля находятся в растворенном, взвешенном и коллоидном состоянии, количественное соотношение между которыми зависит от состава воды, температуры и pH. Наиболее распространены в природных водах соединения никеля со степенью окисления +2.

Концентрации никеля в речных незагрязненных и слабозагрязненных водах колеблется обычно от 0,8 до 10 мкг/дм³; в загрязненных – составляет несколько десятков микрограммов в 1 дм³. В подземных водах, омывающих никельсодержащие горные породы, концентрация никеля иногда возрастает до 20 мг/дм³. Соединения никеля играют важную роль в кроветворных процессах, являясь катализаторами. Избыточное поступление в организм никеля может вызывать депигментацию кожи (витилиго), контактный дерматит, чувствительность к никелю. [6].

Ионы Cu^{2+} . Основным источником поступления меди в природные воды являются сточные воды предприятий химической, металлургической промышленности, шахтные воды, альдегидные реагенты, используемые для уничтожения водорослей. В подземных водах наличие меди обусловлено взаимодействием воды с медьсодержащими горными породами. Концентрация меди в природных пресных водах колеблется от 2 до 30 мкг/дм³, в морских водах – от 0,5 до 3,5 мкг/дм³.

Потребность организма человека в меди составляет для взрослых 1,5 – 3,0 мг/сут [7]. Содержание в питьевой воде свыше 1 мг/л вызывает заболевание печени, анемию, гепатит [5].

Таким образом, железо, марганец, кобальт, никель и медь играют положительную роль в жизнедеятельности организма, но при этом в больших

концентрациях могут оказывать токсичное действие на живой организм [7, 8, 9].

Для предотвращения негативных последствий воздействия загрязняющих веществ на окружающую среду, а в дальнейшем и на организм человека, необходимо знать их предельно допустимые концентрации (ПДК), при которых возможна нормальная жизнедеятельность организмов. За последние годы в некоторых регионах страны доля образцов питьевой воды, не соответствующих нормативам, несколько увеличилась, что свидетельствует о повышенной опасности для здоровья человека. Наиболее часто в воде превышены нормативные уровни железа и марганца, что приводит к возрастанию уровня цветности, мутности и вызывает жалобы населения [4]. Подобная проблема отмечается и в Томской области в связи с расположенным на ее территории железо-марганцевым Бокчарским месторождением, из которого происходит непрерывный процесс выщелачивания ионов металлов в природные источники воды.

Качество поверхностных вод, нормированное для хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования, по ионам *d*-металлов отражено в табл. 1.

Таблица 1 – Предельно допустимые или ориентировочно допустимые концентрации тяжелых металлов в различных водах [5]

Металл	Вода, мг/л	
	хозяйственно-бытового назначения	рыбохозяйственных водоемов
Fe	0,3	0,1
Mn	0,1	0,01
Co	0,1	0,01
Ni	0,1	0,01
Cu	1,0	0,001

Мониторинг водных объектов, проведенный в 2013 году в Томской области, отмечает превышение содержания таких металлов как марганец, железо, медь и пр. [10]. Высокий уровень загрязнения водных источников

Томской области, являющихся в том числе и питьевыми, вызван непрерывным поступлением сточных вод металлургических и углехимической производств г. Новокузнецка [4].

Таким образом, контроль содержания тяжелых металлов в водных источниках является одной из важных проблем. Привлечение новых аналитических подходов к анализу воды, базирующихся на сочетании различных методов сорбционного концентрирования, разделения и детектирования ионов, помогает решить данную проблему [4].

1.2 Методы концентрирования микроэлементов при их определении в объектах окружающей среды

Решение проблемы массового контроля качества воды увеличивает потребность в простых по выполнению, точных, чувствительных методиках, которые позволяли бы определять один и более компонентов в сложной по составу смеси [3, 11, 12].

В большинстве современных лабораторий и различных производств используются специфические аналитические приёмы количественного извлечения, концентрирования, разделения и очистки веществ. Экспериментальные результаты по методам концентрирования и разделения *d*-ионов обобщены, и представлены в монографиях Ю.А. Золотова, Н.М. Кузьмина, Москвина Л.Н., Царицной Л.Г., Мицуике А., Серебренникова В.В. [13 – 20]. Из перечисленных работ следует, что для разделения и концентрирования обычно используют одни и те же методы: экстракция, сорбция, осаждение и пр.

Каждый из методов имеет определенные достоинства и недостатки (табл. 2).

Полная характеристика методов концентрирования, их сочетание с методами конечного определения, применение в анализе различных объектов изложены в монографиях [3, 12, 21].

Таблица 2 – Сравнительная характеристика методов концентрирования *d*-ионов металлов

Метод	Характеристика и преимущества	Недостатки
Экстракция	✓ Возможность группового и индивидуального концентрирования микрокомпонентов. ✓ Простота в оформлении. ✓ Универсальность (подходит ко всем ионам).	✓ Большой расход дорогостоящих реактивов. Высокие требования к их чистоте. ✓ Токсичность и огнеопасность растворителей. ✓ Заметная взаимная растворимость фаз, что снижает коэффициенты распределения ионов.
Осаждение	✓ Отделение в виде осадка целевых ионов от растворимых сопутствующих компонентов. ✓ Простота метода и его аппаратного оформления.	✓ Невозможность выделения микрокомпонентов. ✓ Длительность, вероятность потери выделяемого компонента из-за частичной растворимости осадка. ✓ Осаждение сопутствующих веществ. ✓ Недостаточная селективность.
Ионообменная хроматография	✓ Выделение и концентрирование микро- и макрокомпонентов из больших объемов растворов. ✓ Концентрирование происходит за счет обмена функциональных групп ионитов на ионы примеси. ✓ Возможность достижения высоких коэффициентов распределения из-за отсутствия взаимной растворимости фаз раствора и сорбента. ✓ Широкий спектр сорбентов, которые устойчивы к нагреванию, органическим растворителям. ✓ Возможность повторного использования сорбентов после регенерации.	✓ Невысокая воспроизводимость сорбционных свойств различных партий ионитов. ✓ Ограниченный круг веществ и ионов.

Авторами статей [22 – 26] приводятся результаты использования сорбции для разделения и концентрирования ионов металлов из различных типов вод. Данный метод обеспечивает хорошую селективность, высокие коэффициенты концентрирования, отличается технологичностью и легкостью автоматизации [25].

Область использования сорбционных методов при определении содержания следовых количеств тяжелых металлов в пробах воды описана в монографиях и научных статьях [3, 12, 27, 28]. Отмечается, что затрудняют непосредственное определение ионов металлов их низкие концентрации, солевой фон и макрокомпоненты. Применение комплексообразующих ионитов позволяет не просто выделить микроэлементы, отделив их от макрокомпонентов, но и уменьшить объем пробы, значительно сократить число подготовительных стадий анализа и затраты времени на их выполнение [19, 29, 30]. В общем случае эффективный сорбент должен обладать высокой избирательностью, емкостью, скоростью сорбции и десорбции определяемого компонента.

1.3 Характеристика карбоксильных катионитов различной структуры и их физико-химических свойств

Сравнительный анализ литературных данных [31 – 35] показывает, что для сорбционного извлечения ионов *d*-металлов хорошо зарекомендовали себя комплексообразующие карбоксильные катиониты, обладающие повышенным сродством к перечисленным ионам, высокими значениями полной обменной и сорбционной емкости, необходимым рабочим диапазоном pH.

Карбоксильные катиониты получают чаще всего на основе метакриловой (МАК) и акриловой (АК) кислот или их эфиров. Эти соединения доступны и легко сополимеризуются с другими мономерами: дивинилбензолом (КБ-4, КБ-4П-2, Токем-200), диметакрилатами, этилен- и диэтиленгликолями (КБ-2Э, КБС) и др. применяемыми в качестве сшивающих агентов. [36 – 38].

Из большого числа синтезируемых карбоксильных катионитов интерес представляют сорбенты пористой и макросетчатой структуры.

Катиониты пористого типа получают чаще всего на основе сополимеров акриловой или метакриловой кислот с дивинилбензолом. Эти кислоты могут быть связаны с ДВБ минимум двумя ненасыщенными группами [39]. Вместо свободных кислот полимеризации подвергают их эфиры с последующим омылением.

Свойства каркаса определяются главным образом соотношением количеств индивидуальных мономеров, используемых в процессе синтеза. Ионообменники с низким содержанием ДВБ сильно набухают в водных растворах. Большие ионы легко диффундируют через сорбент, что обеспечивает высокую скорость обмена. Однако с уменьшением доли ДВБ понижается механическая прочность каркаса [40, 41]. Таким образом, оптимальное содержание ДВБ, принятое для стандартных ионитов, составляет 6-10 % мас. [41]. Для повышения прочности ионита при синтезе специальными приемами внутри матрицы создаются макропористые каналы с упорядоченной структурой с диаметром пор около 100 нм. Иониты, содержащие подобные каналы, называются макропористыми. Такие сорбенты имеют высокую механическую прочность и осмотическую стабильность. Срок службы макропористых ионитов может достигать 10 и более лет. Они мало набухают и вследствие развитой поверхности пор очень активны в сорбционных и обменных реакциях. Удельная площадь поверхности пор макропористых ионитов – 20 – 130 м²/г, диаметр пор в среднем 20 – 100 нм. Макропористые иониты отличаются также повышенной жесткостью. Ионный обмен в таких ионитах проходит быстрее, чем в гелевых за счет высокой скорости процесса обмена во внутридиффузионной области [37, 42]. Макропористые катиониты в России производят предприятия ООО ПО «Токем» (Кемерово), ОАО «УХК» (Нижний Тагил), ООО «УЛИСС» (Ростов-на-Дону), ООО «РосАква» (Санкт-Петербург), за рубежом – «Thermaх» (Индия), «Dow Chemical» (Италия и Германия), «Rohm & Haas» (Франция и Китай), «Purolite» (Румыния и Китай).

Макросетчатые карбоксильные катиониты получают сополимеризацией АК и МАК и их эфиров с длинноцепными дивинильными соединениями. В качестве таких дивинильных соединений применяют N-N'-алкилендиметакриламиды, дивинилсульфид, дивиниловый эфир диэтиленгликоля и др. При синтезе используют реагенты, содержащие группы, способные к комплексообразованию. Это могут быть моно- и дивинильные мономеры, включающие такие активные группы или атомы, как -S-, -O-, -NH-, -SO₂-, -SO- и др. Введение их в структуру ионитов повышает избирательность сорбции за счет возникновения дополнительных связей при ионном обмене [43, 44].

Длинноцепные сшивающие агенты имеют относительную свободу внутримолекулярных вращений по сравнению с дивинилбензолом. Это обеспечивает высокую эластичность полимерного каркаса и легкость протекания конформационных превращений при набухании и сорбции ионов. В макросетчатых ионитах полимерные цепи значительно дальше стоят друг от друга, чем в сорбентах, сшитых дивинилбензолом, за счет этого число переплетений и физических узлов в них падает. При набухании макросетчатые иониты образуют жесткие сетки с большими ячейками, в результате их структура становится более доступной для сорбции ионов [45].

К макросетчатым относятся карбоксильные катиониты КБС, КБ-2Э, КБ-2Т, синтезированные Кемеровским ООО ПО «Токем». Сорбенты характеризуются высокой набухаемостью, более высокой упорядоченностью структуры по сравнению с ионитами гелевого типа, полученными на основе МА и ДВБ [45]. Благодаря гибкой и эластичной структуре, ионогенные группы макросетчатых катионитов более доступны для обмена, чем ионитов гелевого типа. Наличие атомов кислорода и серы в катионитах КБС, КБ-2Э, КБ-2Т придает им структурную и сорбционную специфичность. Данные иониты характеризуются высокими значениями полной обменной емкости вплоть до содержания сшивающего агента 16%, имеют улучшенные кинетические характеристики, высокую осмотическую устойчивость, большой объем пор при малой величине

удельной поверхности. Физико-химические свойства ионитов изучены достаточно подробно в работах [46 – 53].

Таблица 3 – Значения полной обменной емкости (ПОЕ), набухаемости (W) и эффективных констант ионизации активных групп карбоксильных катионитов

Марка ионита	Содержание сшивающего агента	ПОЕ, ммоль·(экв)/г	W, %	pK_a	Литературный источник
КБ-2Э	3	12,92	81,0	4,73	[46 – 48]
	7	12,77	72,4	5,59	
	10	11,27	69,0	5,73	
КБС	2,75	12,1	73,6	4,29	[49, 50]
	4,40	10,0	64,5	3,86	
	5,11	5,2	56,5	4,6	
КБ-2Т	2	12,90	69,3	6,68	[51]
	3	13,53	66,0	7,55	
	4	14,41	62,7	6,89	
КБ-2	1	13,0	82,7	5,35	[52, 53]
	2	–	-	5,75	
	7	10,9	56,5	6,35	

Для катионитов КБС и КБ-2Э характерно образование водородных связей между атомами кислорода и серы, входящими в структуру сшивающего агента, и кислотными группами. Эти взаимодействия способствуют усилению кислотных свойств макросетчатых ионитов по сравнению с дивинилбензольным аналогом – КБ-2 [49 – 54] и, следовательно, расширяют рабочий диапазон pH ионитов. Замечено, что с увеличением сшитости карбоксильных катионитов их кислотные свойства ослабевают. Однако для макросетчатых ионитов эта тенденция выражена слабее по сравнению с гелевым КБ-2 (табл. 3).

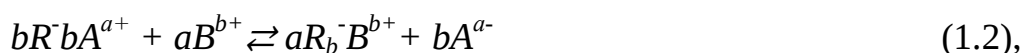
Для выбора ионита и оптимизации условий выделения, концентрирования, разделения ионов необходимы сведения по равновесию и динамике ионного обмена, отражающие распределение ионов между фазами при различных условиях сорбции.

1.4 Избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами в статических условиях

Выбор сорбента для ионообменного концентрирования определяется его повышенным сродством к ионам металлов [41].

Описание равновесия обмена на комплексообразующих ионитах подчиняется общим термодинамическим законам равновесия. При контакте раствора электролита с ионитом реакция ионного обмена протекает обратимо в эквивалентных соотношениях до достижения равновесия [39].

Ионообменные реакции между однозарядными ионами (1.1) и ионами с различными зарядами (1.2) могут быть представлены уравнениями:



В соответствии с законом действующих масс можно записать выражение термодинамической константы равновесия для ионообменных реакций:

$$K_a = ([RA]\gamma_{RA} \cdot [B]\gamma_B) / ([A]\gamma_A \cdot [RB]\gamma_{RB}), \quad (1.3)$$

где [] – равновесные концентрации индивидуальных компонентов,

γ – коэффициент активности ионов.

Вводя соотношение

$$k_{B/A} = ([RB][A]) / ([B][RA]), \quad (1.4)$$

получим выражение для константы K_a в следующем виде:

$$K_a = k_{B/A} (\gamma_{RB}\gamma_A) / (\gamma_B\gamma_{RA}). \quad (1.5)$$

Величина $k_{B/A}$ называется коэффициентом селективности или разделения. Коэффициент селективности не является постоянной величиной и зависит от свойств раствора, его общей концентрации, количественных соотношений ионов А и В, от температуры.

Термодинамическая константа ионообменного равновесия связана с энергией Гиббса соотношением:

$$\Delta G^o = -RT \ln K_a, \quad (1.6)$$

где ΔG^o – изменение стандартной энергии Гиббса при полном переводе 1 моль ионообменника из А-формы в В-форму.

Однако экспериментально получить значения K_a невозможно, так как отсутствуют прямые методы определения коэффициентов активности ионов в твердой фазе. Данные по коэффициентам активности ионов в растворах известны для ограниченного круга ионов. Для сравнительной оценки сродства ионов к сорбенту на практике определяют концентрационные константы обмена, не учитывающие коэффициенты активности ионов ни в сорбенте, ни в растворе. Это является наиболее целесообразным при обмене ионов в растворах с постоянной ионной силой. Как известно, в данном случае соотношение активностей ионов равно единице. Фактически коэффициент селективности $k_{B/A}$ представляет собой концентрационную константу обмена.

При обмене ионов разного заряда уравнение (1.4) принимает вид:

$$k_{B/A} = ([RB]^a [A]^b) / ([B]^a [RA]^b), \quad (1.7)$$

где a и b – абсолютные заряды ионов А и В.

Экспериментально показано [54], что в разбавленных растворах (вплоть до 0,1 н) индивидуальные константы обмена сохраняют свои значения и тогда, когда обмен происходит в смеси ионов.

Равновесие в гетерогенной ионообменной системе описывается также коэффициентами распределения ионов между фазами. Коэффициент распределения равен отношению концентрации иона в сорбенте к его концентрации в растворе:

$$D_A = [RA] / [A]. \quad (1.8)$$

Это отношение может принимать различные значения в зависимости от способа выражения концентрации ионов в обеих фазах.

Графическое описание ионообменного равновесия с помощью изотерм обмена (рис. 1) заключается в изображении зависимости между составами фаз ионита и раствора при данной температуре [55]. Изотермы бинарного эквивалентного обмена исследованы для множества различных ионообменных систем. Их классификацию можно провести на основании формы зависимости

$\theta_B = f(N_B)$, где θ_B – степень заполнения ионита; N_B – мольная доля иона в равновесном растворе (рис. 1). На осях изотерм могут быть отложены и абсолютные концентрации ионов.

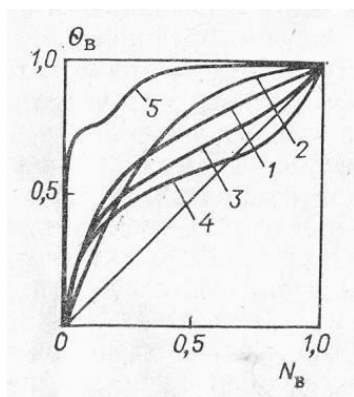


Рисунок 1 – Типы изотерм обмена:

1 – с убыванием селективности к селективно поглощаемому иону В;

2 – с возрастанием селективности к тому же иону;

3 – S-образная без обращения селективности;

4 – S-образная с обращением селективности;

5 – ступенчатая (с двумя точками перегиба).

Характерной чертой изотерм является их линейность при малых степенях заполнения ионита.

Первым этапом обмена ионов в растворе является их адсорбция на поверхности сорбента. Поэтому для получения дополнительной информации об изучаемой системе часто проводят обработку изотерм сорбции с привлечением известных уравнений адсорбции, в частности, уравнения Ленгмюра [56]. Данное уравнение и его модификации описывают мономолекулярную адсорбцию на однородной поверхности. При этом взаимодействия между адсорбированными частицами отсутствуют, энергия их взаимодействия с центрами адсорбции одинакова, теплота адсорбции постоянна для данной температуры и не зависит от степени заполнения [57]. Если адсорбция происходит на границе ионит – раствор, то уравнение можно представить в виде:

$$\bar{c} = \bar{c}_\infty \frac{Kc_{\text{равн}}}{1 + Kc_{\text{равн}}}; \quad (1.9)$$

$$1/\bar{c} = 1/\bar{c}_\infty + \frac{1}{Kc_\infty} \cdot 1/c_{\text{равн}} \quad (\text{линейная форма}) \quad (1.10)$$

где $\bar{c}$ – концентрация ионов в сорбенте;

$c_{\text{равн}}$ – равновесная концентрация ионов в растворе;

$\bar{c}_\infty$ – максимальная адсорбция иона;

К – адсорбционный коэффициент.

Данные, характеризующие избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами, полученные различными авторами, представлены в табл. 4.

Таблица 4 – Равновесные характеристики избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} карбоксильными катионитами различных марок и типов структуры

Катионит		Ион	СЕ, ммоль-экв/г	Коэффициент распределения	Литература
Тип	Марка				
Макропористый	КБ-4П-2	Mn ²⁺	3,0	–	[58]
	КБ-4		3,2	–	
	КБ-2Т	Cu ²⁺	4,5	4 – 20	[33]
	КБ-2		7,4	4 –124	
	КБ-4П-2		4,61	1,2	[31, 58, 59]
	IC Chelate		3,25	15 –50	[60]
	Amberlite CG 50		–	~ 10 ⁶	[61]
	КБ-125П		–	~ 10 ⁵	
	КБ-125П		Co ²⁺	5,6	~ 10 ²
	КБ-125П	5,98		~ 10 ² –10 ³	
Макросетчатый	КБ-2Э-3	Cu ²⁺	5,18	0,9	[31]
			7,53	~ 10 ⁵	[46]
			3,18	–	[58]
			8,53	~ 10 ⁵	[46]
	КБ-2Э-7	Ni ²⁺	8,19	~ 10 ⁴	
		Co ²⁺	7,84	~ 10 ³	
	КБ-2Э-16	Co ²⁺	6,87	~ 10 ² –10 ³	[62]
		Cu ²⁺	7,10	~ 10 ² –10 ³	

Анализ результатов, приведенных в табл. 4, а также работ [63 – 66] показывает, что сорбционная емкость карбоксильных катионитов достигает высоких значений, в некоторых случаях более 9 ммоль-экв/г. Сорбционная

емкость макросетчатых сорбентов больше по сравнению с макропористыми. Коэффициенты распределения ионов изменяются в широких пределах – от 4 до 10^6 . В целом можно сделать вывод о высокой избирательности сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} .

На катионитах зарубежных марок IC Chelate, Chelex 100, Amberlite CG 50 отмечена высокая избирательность сорбции ионов Cu^{2+} . [61] Значения коэффициентов распределения (D) на катионите IC Chelate могут достигать $\sim 10^6$, а Amberlite CG 50 $\sim 10^5$ в зависимости от условий сорбции (pH и ионной силы).

Сорбционные свойства карбоксильной смолы Amberlite IRN-77 по отношению к ионам Co^{2+} , Ni^{2+} и Cr^{3+} отражены в работах [67, 68]. Исследована зависимость сорбции ионов от pH раствора, времени контакта и дозы сорбента. Равновесие сорбции достигали в течение часа. Сорбционные характеристики каждого металла представлены с помощью изотерм Ленгмюра. Показано, что уровень сорбции Co^{2+} и Ni^{2+} на смоле в случае их сосуществования в растворе одинаков. Однако добавление в раствор Cr^{3+} вызывает конкурентное замещение ионов Co^{2+} и Ni^{2+} , ранее сорбированных на смоле, и десорбцию этих металлов в раствор. Результат объясняется более высоким сродством Cr^{3+} к иониту по сравнению с Co^{2+} и Ni^{2+} .

В связи с высокой избирательностью карбоксильных катионитов по отношению к d -ионам в литературе последних лет все чаще появляются статьи, посвященные модифицированию силикагелей, целлюлозы и других материалов различными сополимерами, имеющими в своей основе COO^- -группы [69 – 71]. Процесс модифицирования позволяет увеличить селективность исходного материала и расширить круг его применения для анализа и очистки воды. Так, например, в работе [72] описан способ превращения целлюлозных отходов в сорбент за счет прививания к ним метакриловой кислоты. Проведены исследования сорбционных свойств полученного сорбента по отношению к ионам Cu^{2+} , Ni^{2+} и Co^{2+} . Показано, что полученный материал может быть

использован для удаления этих ионов из сточных вод с эффективностью очистки около 250 мг/г сорбента.

Обзор литературных данных показывает, что равновесие сорбции ионов тяжелых металлов различными сорбентами, в том числе и карбоксильными катионитами, очень хорошо, с высоким коэффициентом корреляции описывает уравнение Ленгмюра, что объясняет его использование авторами работ [73 – 75] для получения величин предельной сорбции и ряда избирательности. Так, авторами [58] получены изотермы сорбции ионов Mn^{2+} катионитами КБ-4, КБ-4П-2, КУ-1. Сорбцию проводили из растворов концентрацией от 0,1 до 1 моль/л. Обработка изотерм по уравнению Ленгмюра позволила рассчитать величину предельной сорбции Mn^{2+} и константы адсорбции в условиях эксперимента. Значения емкости карбоксильных катионитов оказались немного больше, чем сульфокатионитов и составили (в моль/г) для КБ-4 и КБ-4П-2 $(1,6 \text{ и } 1,5) \cdot 10^{-3}$, КУ-1 и КУ-2-8 – $(0,7 \text{ и } 1,3) \cdot 10^{-3}$. Величины констант адсорбции Mn^{2+} , наоборот, выше для сульфокатионитов КУ-1 и КУ-2-8 (332,2 и 169,49) по сравнению с карбоксильными КБ-4 и КБ-4П-2 (66,60 и 85,47). Авторы, к сожалению, не объясняют полученные данные, не указывают pH растворов, из которых проводилась сорбция, хотя для слабокислотных катионитов этот фактор играет существенную роль. В работе [60] изучено влияние концентрации ионов на сорбционное извлечение иттрия, бария и меди макропористым карбоксильным катионитом КБ-4Пх2. Величина предельной сорбции КБ-4Пх2, рассчитанная по изотермам с помощью уравнения Ленгмюра, для Cu^{2+} составляет 3,25 ммоль/г, Ba^{2+} – 1,773 ммоль/г, Y^{3+} – 0,87 ммоль/г. С учетом приведенных данных установлен ряд увеличения избирательности ионов к катиониту КБ-4П-2: $Y^{3+} < Ba^{2+} < Cu^{2+}$.

В целом анализ литературы по избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} различными катионитами, в том числе карбоксильными, свидетельствует о недостаточности таких данных при сорбции ионов из *разбавленных* растворов, близких по содержанию к ПДК ионов в природных водах. Чаще всего сорбция проводится из растворов $\sim 10^{-2}$ моль/л, что

значительно уменьшает коэффициент распределения ионов. К сожалению, установленные зависимости избирательности или ряды [59] в условиях высокой концентрации не всегда соответствуют таким же закономерностям в разбавленных растворах. Недостаточно информации по избирательности сорбции ионов на ионитах с высокой степенью сшитости (как правило, используют сорбенты с содержанием сшивающего агента 8-12%).

1.5 Динамика сорбции ионов в неподвижном слое ионита

В технологии очистки веществ и растворов ионитами, сорбционном концентрировании и разделении ионов в анализе наиболее часто применяемым и эффективным вариантом процесса является пропускание исходного раствора через неподвижный вертикальный слой сорбента (фильтр или колонку). В этом случае количественное извлечение ионов из раствора достигается за счет удаления продуктов реакции обмена потоком раствора. В колонке может происходить разделение смеси ионов, если они проявляют различное сродство к иониту. При этом порядок следования хроматографических зон ионов в колонке соответствует равновесным характеристикам избирательности поглощения ионов данным сорбентом.

Для характеристики динамического процесса используют выходные кривые, показывающие изменение абсолютной концентрации C вытекающего раствора или его относительной концентрации C/C_0 (C_0 – концентрация поступающего раствора) в зависимости от времени обмена или от объема вытекающего раствора. Вид выходных кривых показан на рисунке 2.

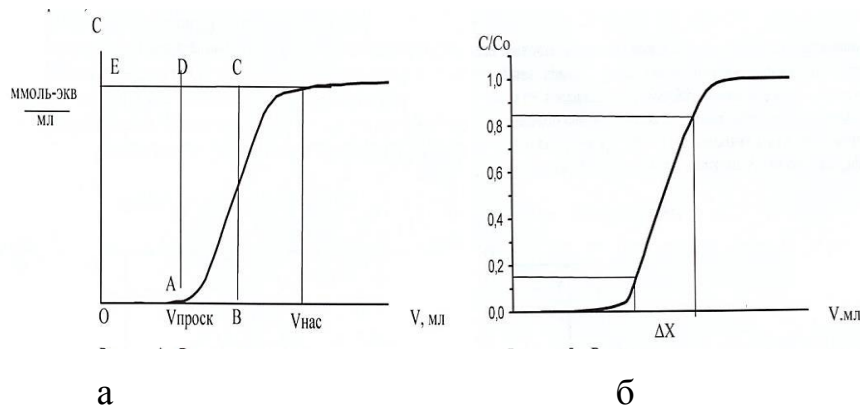


Рисунок 2 – Выходные кривые в координатах $C = f(V)$ и $C/C_0 = f(V)$

Теоретическое рассмотрение показывает, что форма выходных кривых сильно зависит от типа изотерм обмена ионов, определяющих статическое равновесие [76]. С момента введения раствора электролита ВХ в колонку и насыщения верхних слоев ионита RA ионами В: $RA + BX \rightleftharpoons RB + AX$ формируется переходная зона, в которой происходит обмен ионов. Эта зона при избирательной сорбции ($K_{A,B} \geq 1$) достигает почти стационарной ширины и по мере прохождения раствора перемещается вниз по слою сорбента. Из колонки будет вытекать чистый раствор до тех пор, пока нижний край зоны не достигнет конца колонки. Поглощающая способность ионита до проскока ионов В характеризуется емкостью до «проскока» или рабочей емкостью (ДОЕ). Ее рассчитывают по объему раствора до проскока $V_{проск.}$ (рис. 2, площадь ОАДЕ). По объему раствора до насыщения слоя $V_{нас.}$ рассчитывают полную динамическую обменную емкость (ПДОЕ). Динамическая обменная емкость всегда меньше полной обменной емкости. Эффективность процесса в реальных динамических условиях характеризуется степенью использования емкости слоя ионита (или степенью использования слоя) [53]:

$$\eta = \text{ДОЕ} / \text{ПДОЕ} \quad (1.11)$$

Степень использования ионита η зависит главным образом от размеров колонки и ширины (остроты) хроматографического фронта ионов [45].

Ширину хроматографического фронта ΔV определяют по выходной кривой (рис. 2, б) как объем между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$, поскольку на крайние точки кривой оказывают влияние стеночный эффект, неравномерность упаковки ионита [77]. Ширина фронта ΔV не зависит от высоты колонки, если поглощение иона из раствора идет избирательно ($K_{A,B} > 1$). При $K_{A,B} < 1$ фронт расширяется с увеличением высоты колонки. Низкая скорость пропускания раствора способствует размыванию хроматографического фронта за счет продольной (вдоль оси колонки) диффузии.

Низкая сшитость ионита приводит к сильному изменению объема ионита при набухании, снижает емкость ионита. В результате повышается скорость перемещения фронта. Удлинение колонки увеличивает сопротивление слоя.

Для лабораторных колонок диаметром до 10 см отношение длины колонки к ее диаметру l/d принимают в пределах 10-20. При аналитических определениях чаще всего используют колонки с внутренним диаметром 5-10 мм. Найдено эмпирическое правило, согласно которому диаметр колонки должен быть более чем в 20 раз больше диаметра частиц обменника [41].

Вид выходных кривых может служить теоретическим критерием для распознавания различных кинетических механизмов процесса [77, 78, 79]. Стационарный фронт иона-примеси в слое ионита при различных диффузионных механизмах отличается по форме. В верхнем наиболее отработанном участке слоя, где концентрация сорбируемого иона наиболее высока, при внешнедиффузионной кинетике фронт обострен (т. е. резко обрывается), а при внутريدиффузионной – фронт размыт и образует «хвост». В нижнем, наименее отработанном участке слоя с наименьшей концентрацией иона – примеси, наоборот, при внешнедиффузионной кинетике фронт размыт, а при внутريدиффузионной – обострен. При смешаннодиффузионном механизме кинетики размытие фронта имеет место на обоих участках [80].

На практике кинетические механизмы процесса сорбции описываются довольно сложными дифференциальными уравнениями. Задачи кинетики упрощаются, если один из двух последовательно протекающих процессов внутренней или внешней диффузии преобладает. Наиболее хорошо эти процессы изучены и описаны рядом упрощенных систем уравнений по отдельности [39]. При этом главным показателем в уравнениях является коэффициент диффузии (D , см²/с), позволяющий предположить и смоделировать благоприятные условия процесса [78, 79, 81].

В работах [62, 74, 82, 83] исследованы закономерности кинетики сорбции d -ионов на карбоксильных и сульфокатионитах различного типа. Установлен характер кинетики ионов и рассчитаны коэффициенты диффузии, значения которых приведены в табл. 5.

Таблица 5 – Коэффициенты диффузии *d*-ионов на карбоксильных и сульфокатионитах

Катионит		Ион	Коэффициент диффузии, см ² /с	Литература
Марка	Функциональная группа			
КБ-4П-2	–COOH	Cu ²⁺	5,92 · 10 ⁻⁷	[82]
		Ba ²⁺	5,31 · 10 ⁻⁷	
		Y ³⁺	5,31 · 10 ⁻⁷	
Purolite S 955		Zn ²⁺	6,34 · 10 ⁻⁸	[83]
		Fe ³⁺	0,31 · 10 ⁻⁸	
		In ³⁺	4,48 · 10 ⁻⁸	
КБ-2Э-10		Co ²⁺	1,3 · 10 ⁻⁷	[62]
			2,3 · 10 ⁻⁷	
КУ-2-8		–SO ₃ H	Cu ²⁺	2,85 · 10 ⁻⁸

По данным табл. 5 можно сделать вывод о большей скорости внутренней диффузии ионов на карбоксильных катионитах по сравнению с сульфокатионитами. Однако в связи с высокой трудоемкостью процесса исследования кинетических характеристик в литературе приводятся недостаточно данных, касающихся описанию механизмов сорбции ионов Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ и расчетам их коэффициентов диффузии, в том числе карбоксильных катионитах различной структуры и степени сшитости.

Благодаря хорошим кинетическим свойствам и высокому сродству к *d*-ионам карбоксильные катиониты получили широкое применение в различных областях промышленности для очистки и доочистки вод [84 – 86]. К обоснованию такого выбора прилагаются данные по ионообменному концентрированию меди(II), никеля(II) и других металлов катионитами КБ-4-П2, КБ-4 и КБ-ГМА-ПМ в равновесных и динамических условиях.

Авторами [70, 74, 87 – 92] проведен сравнительный анализ сорбционных динамических характеристик (степени извлечения *R* и динамической обменной емкости ДОЕ) ряда коммерческих катионитов: КУ-2-8, КБ-4, КБ-2, Purolite C-104, Purolite S-930 и др. по ионам Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ (табл. 6).

Таблица 6 – Динамические характеристики (ДОЕ и R) сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на карбоксильных и сульфокатионитах

Катионит		Ион	ДОЕ	R, %	Литература	
Марка	Функциональная группа		ммоль-экв/г			
КБ-2		Mn ²⁺	4,2	~ 99	[87]	
КБ-4		–SO ₃ H	Cu ²⁺	7,87	92	[70, 88]
КУ-2-8	1,8			88 – 99	[74]	
Purolite S-930	моль-экв/м ³				[34, 89, 90]	
	1240		99,5			
Amberlite IRC 748	–COOH	Ni ²⁺	–	75	[91]	
			–	80		
		Co ²⁺	–	65		
КБ-2-4		–		700 – 730		[92]
Гранион-Д-113				1272 – 2013		
КБ-4				785		
Purolite C 140				1100 – 1240		

Установлено, что наибольшей динамической обменной емкостью и селективностью по отношению к ионам *d*-металлов обладают карбоксильные катиониты в отличие от сульфокатионитов. В работе [34], помимо перечисленных характеристик, приведены коэффициенты концентрирования для Ca^{2+} и Mg^{2+} на Purolite C-104, соответственно составляющие 77 и 193, для Mn^{2+} и Fe^{2+} ~ 2100, Pb^{2+} ~ 3400, Cu^{2+} ~ 8000 и Zn^{2+} ~ 16500.

Карбоксильные катиониты применяют в процессах кондиционирования и очистки природных и сточных вод и водных растворов, проводимых, как правило, в динамическом режиме. Разработаны схемы очистки, позволяющие получать продукты высокого качества, в том числе воду пригодную для оборотного использования, и при необходимости возвращать уловленные металлы в производство.

В статье [93] приведены данные по очистке 2,5 М раствора NaCl от примесей Ca^{2+} и Ni^{2+} катионитами КБ-4, КБ-2, КБ-4П-2 в динамических условиях. Концентрированные растворы NaCl используются для электролитического получения гидроксида натрия. Показано, что содержание примесей Ni^{2+} в растворе NaCl в первых двух циклах очистки понижается в 4,6 и 11,8 раз, а в пяти циклах – почти в пять раз.

Авторами [94, 95] показано, что совместное использование катионитов КБ-4 и КУ-2-8 при очистке сточных вод и сорбционном выщелачивании компонентов железокобальтовых пульп упрощает аппаратное оформление процесса и снижает затраты на регенерацию фильтров. Динамическая обменная емкость катионита КБ-4 по ионам меди(II), цинка(II), железа, кальция, магния составляет ~ 7,87 мг-экв/л, а для катионита КУ-2 ~ 3,19 мг-экв/л после первого цикла фильтрации.

К сожалению, в литературе практически отсутствуют данные по очистке вод различного типа карбоксильными катионитами макросетчатой структуры. Это может быть связано с высокой эластичностью полимерного каркаса, что приводит к заметному изменению объема сорбента при переходе из одной солевой формы в другую.

Параметры динамического концентрирования ионов металлов (коэффициент концентрирования, степень извлечения, емкость, ширина хроматографического фронта) используются при разработке тест-индикаторных трубок. Выбор сорбента в качестве наполнителя индикаторных трубок связан с формированием стационарного хроматографического фронта ионов в слое. Это позволяет получить линейную зависимость между шириной фронта и концентрацией определяемого иона. Разработка таких тест-средств требует исследования динамики сорбции ионов.

1.6 Химические тест-системы для анализа природных вод на содержание ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}

Простым и экспрессным методом контроля содержания ионов металлов в природных водах являются тест-индикаторные системы, позволяющие проводить анализ примесей «на месте», т.е. вне лаборатории. В случае повышенных содержаний токсичных веществ эти методы способствуют быстрому устранению источников или последствий происшествий, не требуют дорогостоящего и сложного оборудования и высококвалифицированных специалистов. В обзорах [2, 96 – 98] подчеркивается, что тест-методы являются современным и быстро развивающимся направлением аналитической химии, представлены данные об использовании тест-методов.

В качестве тест-средств для определения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} используются индикаторные бумаги, индикаторные порошки и трубки, диски, таблетки.

Для оценки содержания ионов меди(I, II) в природных и питьевых водах разработаны экспресс-тесты в виде реактивной индикаторной бумаги, иммобилизованной тиокетоном Михлера [99]. Тест-средство предназначено для обнаружения и определения 0,001 – 2 мг/л меди. Относительное стандартное отклонение (S_r) для модельного раствора не превышает 0,35. Индикаторная бумага, импрегнированная малорастворимыми комплексами цинка или свинца с диэтилдитиокарбаминатом, использована для определения ионов меди(II) авторами [100]. Разработанное высокочувствительное и избирательное тест-средство позволяет устанавливать концентрацию Cu^{2+} в диапазоне 0,001-1,000 мг/мл и оптимальном интервале pH раствора 1 – 3. К сожалению, индикаторная бумага имеет небольшой срок хранения (менее 6 месяцев).

Способ сорбционно-цветометрического и визуального тест-определения меди(II) предложен в работе [101]. Определение проводят по реакции замещения свинца в диэтилдитиокарбаминате свинца на медь на поверхности сорбента силохром С-80. Диапазон определяемых содержаний 1 – 100 нг/мл, коэффициент концентрирования достигает 1667. Проведен тест-анализ

водопроводной и морской воды. Данные по влиянию посторонних ионов на определение Cu^{2+} не приводятся.

Для обнаружения меди(II) в водных растворах [102] разработан индикаторный состав, включающий анионит АН-31 в сульфатной форме, аналитический реагент - 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) и серную кислоту для создания среды. Определению не мешает присутствие 400-кратных количеств ионов никеля(II), кобальта(II), железа(II, III), хрома(III), цинка, а также оксалат- и фосфат-ионов. Индикаторный состав для совместного двухстадийного определения меди(II) и марганца(II) в водных растворах описан в патенте [137]. Состав включает анионит АН-31 в сульфатной форме, реагент - 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР). На первой стадии определяют медь(II) в присутствии серной кислоты, на второй – марганец(II), нейтрализуя кислую среду аммиаком до $\text{pH} = 9$. Время сорбционно-спектроскопического определения ионов при совместном присутствии составляет 40 минут. Недостатками индикаторного состава является использование большого числа реагентов, в том числе дорогостоящего реагента ПАР, что ведет к дополнительным расходам, усложнению эксперимента, увеличению времени проведения анализа.

Для тест-определения кобальта(II) и железа(II) разработаны методики, основанные на использовании полимерного геля с иммобилизованным реагентом нитрозо-R-соль [103]. Разработаны цветовые шкалы для визуальной тест-индикации ионов. Тест-метод пригоден для визуального определения Co(II) в интервале 2 – 25 мкг/мл и Fe(II) от 2 до 30 мкг/мл. Показаны спектрофотометрические и цветометрические варианты индикации аналитического сигнала с прецизионностью $S_r \sim 0,09 - 0,1$. Методики применимы в основном в стационарных лабораториях.

Для обнаружения и полуколичественной оценки микроколичеств ионов кобальта(II) и металлов платиновой группы авторами [104] разработаны сорбционно-каталитические тест-методики. Методики основаны на зависимости скорости каталитических реакций на поверхности различных

твердых подложек от концентрации катализатора в растворах. При определении кобальта(II) в качестве подложки использована хроматографическая бумага, покрытая слоем 10% раствора водорастворимого полимера ПВП, модифицированная пирокатехином в буферном растворе и 10% водным раствором пероксида водорода. Диапазон определяемых содержаний Co^{2+} составляет 0,05 – 1,00 мкг. Недостатком методики является малый срок хранения (не более 20 дней) модифицированных носителей.

Для определения кобальта(II) в водных растворах разработаны индикаторные составы [105, 106], содержащие катиониты КБ-2-3Т или КБ-4П-2, аналитический реагент нитрозо-R-соль и ацетат натрия для создания среды. Предел обнаружения Co^{2+} не превышает 0,02 мкг/мл, время анализа составляет 40 минут. Определению мешает медь(II).

Методики тест-определения меди(I), железа(II), железа(III) и кобальта(II) индикаторными трубками приведены в [107, 108]. Основой тест-средств служит кремнезем марки Силохром С-120, последовательно модифицированный полигексаметиленгуанидином линейного строения и рядом сульфопроизводных органических реагентов. Нижняя граница определяемых концентраций кобальта(II) тест-методом в вариантах цветовых шкал составляет 0,02 мкг. Разработанные тест-средства обладают низкими пределами визуального обнаружения 0,01 – 0,1 мкг, однако не позволяют определять несколько ионов одновременно.

Методика последовательного тест-определения никеля(II) с диметилглиоксимом и циркония с реагентом арсеназо III из одной пробы раствора предложена в работе [109]. Тест-система представляет собой диск на основе полиакрилонитрильного волокна, наполненного катионитом КУ-2. Найдены условия одновременной сорбции ионов в динамическом режиме из среды 0,01 М HNO_3 и условия их последовательного определения на одном диске. Градуировочные графики линейны в диапазоне 5–50 нг/мл; пределы обнаружения обоих элементов составляют 2 нг/мл. Определению циркония и никеля при их совместном присутствии не мешают 10-кратные по массе

избытки Fe(III), Cu(II), Co(II), Al, Mn(II), Pb, Zn, Cd, Cr(VI), Mo(VI), V(V). Методика позволяет проводить определение из одной пробы раствора на одном диске при соотношении никеля и циркония от 1: 1 до 5-кратных избытков каждого элемента.

В обзоре [110] приведены тест-методы на основе реактивных индикаторных бумаг, силикагелей, пенополиуретанов, мембран и волокнистых материалов, наполненных ионитами. Отмечено, что материалы с ионитами представляют собой идеальный носитель для визуальных определений, так как определяемый ион селективно концентрируется сорбентами, а их модифицирование чувствительными реагентами дает возможность определения ионов на уровне ПДК и ниже (табл. 7).

Таблица 7 – Характеристики тест-методов для определения ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} с использованием в качестве твердой фазы волокнистых материалов

Ион	Волокно	Условия сорбции	Условия детектирования	Цветовая шкала, мг/л	ПДК, мг/л
Cu^{2+}	КУ-2	0,01–0,05 М HNO_3	ДЭТК + ЭДТА	0,05 – 1	1
Ni^{2+}	КУ-2	pH 5 – 6	ДМГ	0,1 – 1	0,1
Co^{2+}	Т(II)	pH 5 – 6, ацетатный буфер	ПАН	0,05 – 0,5	0,1

Разработанные тест-средства обладают хорошими аналитическими характеристиками и устойчивы к воздействию агрессивных сред. В работе отсутствуют данные по тест-определению иона Mn^{2+} и использованию карбоксильных катионитов в качестве основы тест-средств.

Из всех тест-систем для определения ионов металлов наиболее востребованной, дешевой, портативной и экспрессной является тест-индикаторная трубка. Она представляет собой стеклянную трубку, заполненную твердым носителем. В качестве носителей применяют порошкообразные материалы, иониты, силикагели, фарфор, стекло, пенополиуретаны. В работах [3, 12, 108] рассмотрены способы определения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} тест-индикаторными трубками на основе

различных наполнителей, приведены методы и средства химического анализа «на месте». Однако в большинстве случаев тест-определение ионов металлов связано с дорогостоящими аналитическими реагентами. Данные по определению ионов на уровне ПДК без дополнительных реагентов тест-системами на основе катионитов не приводятся.

Так, для определения Cu^{2+} с помощью тест-индикаторной трубки [2] в качестве ее наполнителя используется порошок 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола. При пропускании анализируемого раствора через трубку с помощью медицинского шприца в ней возникает окрашенная зона. Длина окрашенной зоны пропорциональна содержанию меди(II) в растворе, которое находится по уравнению градуировочного графика. Диапазон определяемых содержаний 0,06–0,3 мг/л. Относительное стандартное отклонение $\sim 0,06$ –0,08.

Запатентована методика [2] экспресного тест-определения 0,05–0,9 мг/л меди(II) в жидкостях с использованием индикаторной трубки, заполненной иминодиацетатной смолой, модифицированной диэтилдитиокарбаминамом натрия в качестве хелатообразующего агента. Диапазон определяемых содержаний составляет 0,5–10 мг/л. Концентрацию Cu^{2+} в пробе анализируемого раствора находят сравнением интенсивности полученной коричневой окраски с градуировочной шкалой.

Известен способ [111] тест-определения Co^{2+} индикаторной трубкой, заполненной силикагелем, модифицированным 1-нитрозо-2-нафтолом. Концентрацию ионов находят по длине окрашенной зоны в трубке. Диапазон определяемых содержаний Co^{2+} составляет 0,06 – 0,6 мг/л.

Предложен способ [112] раздельного определения Co^{2+} и Ni^{2+} в водных средах индикаторной трубкой на основе хромогенного ионообменного дисперсного кремнезема с ковалентно привитыми формазами различного типа. При определении кобальта(II) слой сорбента окрашивается в зелено-черный цвет, а в случае никеля(II) – в фиолетовый. Ионы обнаруживаются визуально при их концентрации $\sim 0,005$ мг/л. Чувствительность $5 \cdot 10^{-8}$ М.

Высокая селективность определения ионов тест-индикаторными трубками и удовлетворительные метрологические характеристики (табл. 8) позволили тест-средствам составить конкуренцию инструментальным методам на потребительском рынке.

Таблица 8 – Характеристики индикаторных трубок, выпускаемых эколого-аналитической ассоциацией *«Экоаналитика» и **ОАО «МедЭкоТест» (г. Москва)

Ион	Торговый номер	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	S_r , (с, мг/л)
*Co(II)	ЭА-Со-Тр, 15–99	0,06–6,0	–
*Cu(II)	ЭА-Сu-Тр, 10–99	0,1–65	0,25– 0,05 (1,0)
**Ni(II)	МЭТ-Ni-PC	0,05 – 5	–
**Mn(II)	МЭТ- Mn - PC	0,05 – 1	

Следует отметить, что существует немного организаций, производящих товарные формы тест-систем и тест-комплектов на определение металлов. Это объединение «Крисмас+», ЭАА «Эко-аналитика», ОАО «МедЭкотест», ООО «ИМПУЛЬС» и др. Из зарубежных поставщиков – компании «Hach» (США), «GASTEC» (Япония), «DRAEGER» (Германия) и др. Зарубежная продукция имеет хорошее качество, но высокие цены не отвечают запросу российских потребителей.

Таким образом, применение тест-методов на начальном этапе анализа объекта позволяет быстро получить первичную информацию о содержании определяемого компонента и свести к минимуму затраты на ее получение. В целом, тест-методы являются основой современной методологии аналитического контроля объектов окружающей среды, о которой неоднократно упоминается в работах Ю.А. Золотова [1, 2, 3].

Заключение

Анализ литературных данных по методам определения тяжелых металлов в природных водах позволил установить следующее:

- ионы марганца, кобальта, никеля, меди являются одними из распространенных нормируемых загрязнителей природных вод. Низкий уровень ПДК металлов затрудняет применение прямых методов их определения и требует предварительного концентрирования.

- Простым и эффективным методом концентрирования является ионный обмен. Для сорбции ионов марганца, кобальта, никеля, меди используются карбоксильные катиониты, обладающие высокой емкостью и избирательностью, хорошими кинетическими свойствами, зерна катионитов практически не окрашены и отличаются механической и химической стабильностью.

- Одним из современных подходов к анализу природных вод является его двухэтапность. На первом этапе с помощью тест-систем проводится скриннинг проб с предварительной оценкой наличия компонента, в результате образцы с его содержанием ниже ПДК исключаются, а содержащие компонент на уровне ПДК или выше анализируются на втором этапе более точными методами.

- В большинстве случаев тест-средства, включая изготовленные на основе ионообменников, позволяют определить один компонент в пробе воды. Эффективность тест-средства повышается при возможности определения двух и более компонентов в одной пробе. Как правило, в таких тест-системах используют дополнительные реагенты и операции.

- В литературе отсутствует информация по тест-определению кобальта и меди, марганца и меди из одной пробы раствора. Разработка таких тест-средств связана с необходимостью оценки избирательности катионитов по отношению к данным ионам в растворах с низкой концентрацией и различной ионной силой. Требуется исследование поведения ионов как в статических, так и динамических условиях. Выбор карбоксильного катионита определенной структуры, степени сшитости, обеспечивающего высокую избирательность

поглощения ионов *d*-металлов, из большого числа сорбентов, выпускаемых промышленностью, представляет собой отдельную задачу. Необходим также подбор аналитических реагентов, позволяющих увеличить число определяемых ионов из одной пробы раствора и повысить чувствительность их тест-определения до уровня 0,5 ПДК и ниже.

Глава 2. МЕТОДИКИ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1 Краткое описание карбоксильных катионитов КБ-2Э и

Токем-250 [41, 42]

Токем-250

Катионит Токем-250 синтезирован на основе полиакриловой кислоты и дивинилбензола (ДВБ) с последующим омылением сложноэфирных групп. Функциональными группами являются слабокислотные карбоксильные группы. Содержание ДВБ в катионите составляет ~ 12 % масс. По своей структуре Токем-250 относится к ионитам макропористого типа. Диаметр зерен ионита составляет 0,3 – 0,5 мм.

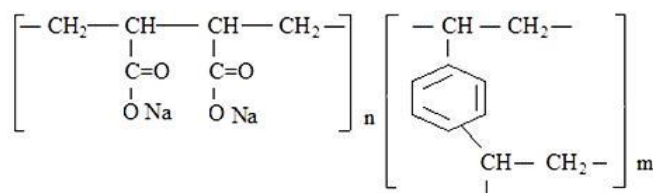


Рисунок 3 – Структура элементарного звена катионита Токем-250

КБ-2Э

Макросетчатые карбоксильные катиониты получают путем сополимеризации метилового эфира акриловой кислоты (МА) и дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) с последующим гидролизом сополимера NaOH при 90-100 °С. Диаметр зерен ионита составляет 0,25 – 0,4 мм.

Структура элементарного звена катионита КБ-2Э показана на рис. 4.

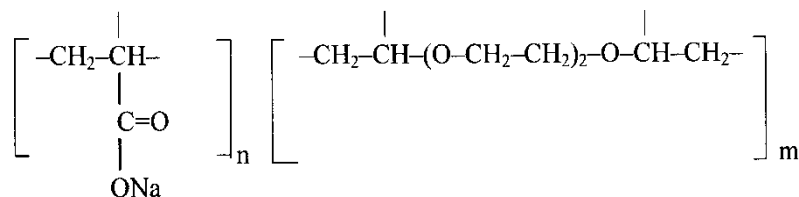


Рисунок 4 – Структура элементарного звена катионита КБ-2Э

В работе исследованы катиониты КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 с 10% и 16% мас. сшивающего агента – ДВЭДЭГ.

Катиониты КБ-2Э являются опытными образцами, а Токем-250 – коммерческим.

2.2 Исходные реактивы

Исходные растворы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} готовили растворением точных навесок их солей марки «х.ч.». При изучении сорбции ионную силу растворов создавали добавками $NaNO_3$ или $NaCl$ марки «х.ч.». Количественное определение ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в растворах с концентрацией $\sim 0,02$ М проводили комплексонометрическим титрованием с использованием реактива ЭДТА марки «х.ч.» и соответствующими индикаторами марки «ч.д.а.». Аммиачный и ацетатный буфер готовили с использованием реактивов марки «х.ч.». Спектрофотометрическое определение ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в растворах с концентрацией ниже 0,001 М проводили с реагентом рубеановодородной кислотой марки «ч.д.а.» в присутствии тетрабората натрия и гуммиарабика марки «ч.д.а.». Ионы Mn^{2+} определяли с формальдоксимом, приготовленным на основе гидроксиламина солянокислого («х.ч.») и 38%-ного раствора формалина марки «ч.д.а.».

2.3 Приборы и оборудование

- спектрофотометр «LEKI SS2107UV»
- фотоколориметр типа КФК – 2;
- рН – метр/иономер марки «ИТАН»;
- перистальтический насос BT100-2J «Longerpump»;
- ИК-спектрометр Nikolet 5700
- спектрофотометр UV-2501 PC «Shimadzu»
- спектрометр «Bruker» EMX EPR

2.4 Методики количественного определения ионов металлов в растворах

Определение ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} в растворах с концентрацией $\sim 0,001$ М и выше проводили методом комплексонометрического титрования с различными индикаторами [113].

Таблица 9 – Условия комплексонометрического титрования

Определяемый ион	Индикатор	pH раствора
Mn^{2+} , Co^{2+}	Пирокатехиновый фиолетовый	pH ~ 10 (аммиачный буфер)
Ni^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+}	Мурексид	
Mg^{2+}	Эриохромовый черный Т	

Спектрофотометрическое или фотоколориметрическое определение ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} проводили по известным методикам (табл. 10).

Таблица 10 – Условия спектрофотометрического определения

Ион	Аналитический реагент	Длина волны, нм	Условия	Литература
Ni^{2+}	Рубеановодородная кислота	640	буфер	[44]
Cu^{2+}		385	боратный,	
Co^{2+}		440	гуммиарабик	
Mn^{2+}	Формальдоксим	440	NaOH	[114]

2.5 Методики исследования сорбционных свойств катионитов КБ-2Э и Токем-250

Определение полной обменной емкости катионитов проводили по методике, изложенной в ГОСТ [115].

Навески воздушно-сухих ионитов в Н-форме массой 0,100 г помещали в конические колбы и заливали 25 мл 0,1 М раствора NaOH. Затем оставляли на время для установления равновесия. Это время определяли в каждом случае отдельными опытами. Далее раствор отделяли от ионита и определяли убыль концентрации раствора NaOH титрованием HCl (0,1 М) в присутствии индикатора.

ПОЕ (в моль-экв/г) рассчитывали по формуле (1.11):

$$ПОЕ_{Na^+} = \frac{(C_o - C_1)V \cdot 1000}{m(100 - W)} \quad (1.12)$$

где C_0 – исходная концентрация NaOH, моль/л;

C_1 – концентрация NaOH после установления равновесия, моль/л;

V – объем раствора NaOH, л;

m – навеска воздушно-сухого ионита, г;

W – массовая доля влаги в ионите, %.

Результаты определения ПОЕ представлены в табл. 11 (глава 3).

Определение сорбционной емкости катионитов по ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} проводили в статических условиях.

Навески воздушно-сухих катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 в Na-форме массой 0,100 г помещали в конические колбы на 100 мл и заливали 25 мл раствором соли ($Co(NO_3)_2$, $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$, или $MnCl_2$) с точно установленной концентрацией, близкой к 0,02 М. Иониты оставляли в растворе до достижения равновесия, время наступления которого определяли отдельными опытами. Концентрацию ионов металла в исходных и равновесных растворах после сорбции определяли комплексонометрическим титрованием (табл. 9).

Сорбционную емкость по Me^{2+} (в ммоль-экв/г сухого ионита) рассчитывали по формуле (1.12):

$$CE_{Me} = 2 \cdot (C_0 - C_{равн})V/m, \quad (1.13)$$

где CE_{Me} – сорбционная емкость, ммоль-экв/г;

C_0 и $C_{равн}$ – концентрация ионов Me^{2+} в исходном и равновесном растворах соответственно, моль/л;

V – объем раствора, л;

m – навеска сухого ионита, г.

Результаты определения СЕ представлены в табл. 11 (глава 3).

Методика исследования кислотных свойств ионитов [116, 117].

Кислотные свойства катионитов изучали методом потенциометрического титрования отдельных навесок. Серию навесок по 0,100 г исследуемых

катионитов в Н-форме заливали 25 мл раствора с различным соотношением 0,1 М NaOH и 0,1 М NaNO₃ (фоновый электролит).

После установления равновесия измеряли pH растворов на pH-метре. Затем строили кривые титрования в координатах pH–объем титранта NaOH. По результатам титрования рассчитывали эффективные константы ионизации функциональных групп с использованием уравнения Гендерсона – Гессельбаха

$$pK_a = pH - n \cdot \lg\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right), \quad (1.14)$$

α – степень нейтрализации ионита;

n – параметр, связанный с изменением электростатической свободной энергии макромолекулы при ее нейтрализации.

Следует заметить, что из-за полимерной природы ионита pK_a функциональных групп в процессе титрования изменяется. С увеличением степени нейтрализации возрастает плотность заряда по цепи полимера, что затрудняет нейтрализацию оставшихся кислотных групп. Введение параметра n в уравнение Гендерсона-Гессельбаха, приводит к получению эффективной величины pK_a , которая не равна истинному значению при данной степени нейтрализации функциональных групп.

Построение изотерм сорбции [118]. Для получения изотерм и расчета коэффициентов распределения ионов Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ сорбцию проводили из растворов с концентрацией от 1·10⁻³ до 6·10⁻³ моль/л (pH ~ 4,5) ионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 на фоне постоянной ионной силы (0,1), которую создавали добавками NaNO₃. Серию навесок ионитов в Na-форме массой 0,100 г помещали в стаканы и заливали 25 мл раствора. После установления равновесия (в среднем 72 часа) остаточную концентрацию Me²⁺ в растворах определяли спектрофотометрически (табл. 10).

Коэффициенты распределения (D) ионов рассчитывали по формуле (1.15):

$$D = C_{\text{ион}} / C_{\text{равн}} \quad (1.15)$$

где $C_{\text{ион}}$ – количество сорбированного вещества на 1 г сорбента;

$C_{\text{равн}}$ – количество вещества в 1 мл раствора.

Изотермы сорбции в координатах $C_{ион} = f(C_{равн})$ представлены на рис. 7. Значения коэффициентов распределения приведены в табл. 13 (глава 3).

Построение выходных кривых.

Исследование сорбции ионов в динамическом режиме проводили в стеклянных колонках с внутренним диаметром 5 и 7 мм; отношение длины колонки к ее диаметру (l/d) составляло $\sim 1 : 10$.

Колонку заполняли полностью набухшей смолой в Na-форме и определяли промежуточный объем (пространство между частицами набухшей смолы) по методике [41]. Раствор соли металла известной концентрации пропускали через колонку с определенной скоростью, которую поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса. Концентрацию металла в порциях фильтрата на выходе из колонки определяли комплексонометрически. Пропускание раствора прекращали, когда концентрация ионов в фильтрате становилась равной исходной концентрации. По полученным данным строили выходные кривые в координатах $C/C_0 = f(V)$. Кривые приведены на рис. 30-35 (глава 4).

По выходным кривым определяли объем насыщения ($V_{нас}$) и рассчитывали ПДОЕ.

$$ПДОЕ = \frac{C_0 V_{нас} - \sum C_i \cdot V_i}{m}, \quad (1.16)$$

где $V_{нас}$ – объем фильтрата при концентрации, равной C_0 ;

$C_i \cdot V_i$ – количество ионов металла в каждой порции фильтрата;

m – масса сорбента в колонке.

По выходным кривым находили объемную ширину хроматографического фронта ΔV между точками $C/C_0 = 0,15$ и $C/C_0 = 0,85$.

В большинстве практических случаев фронтальная хроматография осуществляется при стационарном, то есть не зависящем от высоты колонки хроматографическом фронте.

Большое значение при определении емкости имеет величина зерна ионита, так как установление равновесия внутри крупных зерен идет медленно,

изменение концентрации фильтрата уловить при этом трудно, и емкость поглощения оказывается заниженной. Поэтому при определении емкости использовали фракцию зерен 0,2 – 0,5 мм.

Для проверки стационарности фронта определяли линейную скорость движения средней точки фронта $\omega_{0,5}$. Для этого вычисляли время протекания объема раствора, соответствующего точке $C/C_0 = 0,5$ на выходной кривой:

$$t_{0,5} = V_{0,5} / F, \quad (1.17)$$

где $V_{0,5}$ – объем раствора при $C/C_0 = 0,5$;

F – объемная скорость фильтрации, мл/мин.

Далее рассчитывали линейную скорость движения средней точки:

$$\omega_{0,5} = l / t, \text{ см/мин}, \quad (1.18)$$

При стационарном фронте $\omega_{0,5}$ не зависит от высоты слоя сорбента. В противном случае фронт является нестационарным или саморазмывающимся [39].

ГЛАВА 3. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э И ТОКЕМ-250 В РАВНОВЕСНЫХ УСЛОВИЯХ

Важными равновесными характеристиками ионитов, определяющими их практическое применение, являются полная обменная (ПОЕ) и сорбционная емкость (СЕ) по поглощаемым ионам, влагосодержание (W), кислотно-основные свойства, коэффициенты распределения и концентрирования, степень извлечения. В работе определены равновесные параметры сорбции ионов катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250, последний относится к новой партии сорбентов. Установление количественных сорбционных характеристик важно как при дальнейшем использовании ионитов, так и для оценки воспроизводимости свойств при синтезе новых партий сорбентов.

3.1 Физико-химические свойства катионитов КБ-2Э и Токем-250

Количественные характеристики физико-химических свойств катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250, полученные в работе, представлены в табл. 11. Для сравнения приведены известные литературные данные.

Таблица 11 – Значения полной и сорбционной емкости по ионам Me^{2+} , набухаемости катионитов КБ-2Э и Токем-250

Ионит	ПОЕ, ммоль-экв/г	СЕ, ммоль-экв/г				(W ± 0,5), %
		Co^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	
КБ-2Э-10	10,2±0,2	7,3±0,3	7,7±0,3	7,6±0,2	–	67,1
КБ-2Э-16	9,1±0,3	7,8±0,3	7,6±0,2	7,5±0,4	6,71±0,3	61,6
Токем-250	7,03±0,14	5,9±0,2	6,1±0,2	6,0±0,3	6,15±0,3	56,4
Литературные данные [51, 119]						
КБ-2Э-7	10,6±0,1	7,8±0,3	8,5±0,2	8,2±0,1	–	78,5
КБ-4П-2	9,5	–	–	–	–	60 – 75

Из таблицы следует, что для карбоксильных катионитов КБ-2Э и Токем-250 характерны высокие значения емкости. Сорбционная емкость (СЕ)

катионитов КБ-2Э по ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} находится в интервале 5,7 – 7,8 ммоль-экв/г, что составляет ~ 70% – 85% от ПОЕ. Значения СЕ катионита Токем-250 изменяется от 5,5 до 6,15 ммоль-экв/г, что составляет ~ 80 %, от ПОЕ. В целом, функциональные группы сорбентов макросетчатой структуры более доступны для участия в сорбционном процессе. Значения влагосодержания ионитов КБ-2Э немного больше (на ~10%), чем Токем-250.

Повышенная емкость и набухаемость ионитов КБ-2Э по сравнению с макропористым Токем-250, очевидно, связаны с макросетчатой структурой, обеспечивающей большую пористость полимерной матрицы. В ряду макросетчатых катионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 уменьшение набухаемости с повышением содержания сшивающего агента объясняется возрастанием жесткости полимерного каркаса, уменьшением размера ячеек между цепями полимера, препятствующим проникновению ионов к местам обмена.

3.2 Кисотно-основные свойства катионитов КБ-2Э и Токем-250

Практическое использование сорбентов существенно зависит от рабочего диапазона pH, в котором они проявляют достаточную обменную емкость, а также избирательность к целевым ионам. Простым и надежным способом получения такой информации является метод потенциометрического титрования ионитов. Кривые потенциометрического титрования Н-формы катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 представлены на рис. 5.

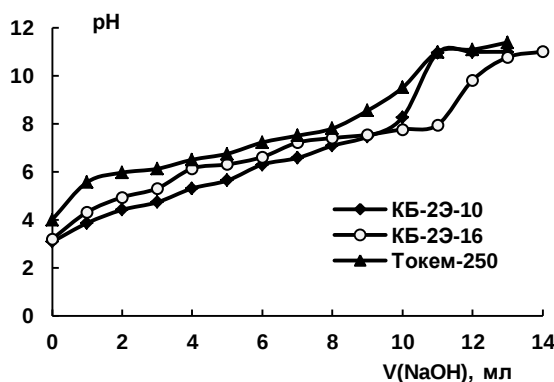


Рисунок 5 – Кривые титрования протонированной формы карбоксильных катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 раствором NaOH

На кривых титрования наблюдается один скачок, что свидетельствует о монофункциональности катионита. Нахождение скачка титрования в щелочной области указывает на слабокислотный характер активных групп. Небольшой подъем на начальном участке кривых может быть связан с наличием внутримолекулярного взаимодействия функциональных групп. По-видимому, карбоксильным группам в начале титрования необходим определенный избыток щелочи для преодоления сил, стягивающих макромолекулу в клубок за счет водородных связей [36]. Максимальная обменная емкость макропористого катионита Токем-250 реализуется при $pH \sim 8$, макросетчатых катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 – при $pH > 9$, что соответствует положению точек эквивалентности на кривых титрования. Кривые титрования катионита КБ-2Э отличается от Токем-250 более резким подъемом в области скачка титрования. Это можно объяснить некоторым усилением кислотных свойств ионитов КБ-2Э по сравнению с Токем-250.

Значения эффективных констант диссоциации функциональных групп (pK_a) катионитов КБ-2Э и Токем-250 рассчитаны с помощью уравнения Гендерсона-Хассельбаха (раздел 2.5):

$$pH = pK_a - m \lg(1-\alpha)/\alpha$$

Кривые титрования в координатах этого уравнения представлены на рис. 6.

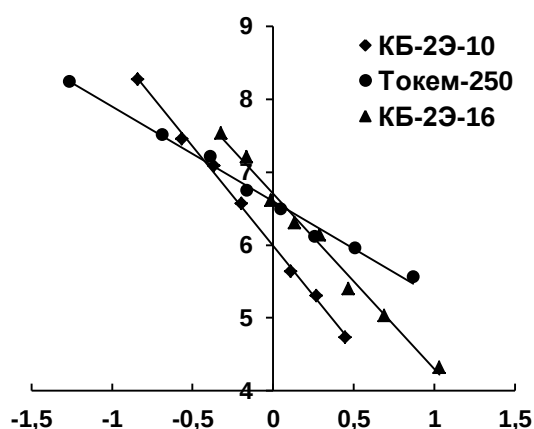


Рисунок 6 – Кривые титрования Н-формы катионитов Токем-250, КБ-2Э-16 и КБ-2Э-10 в координатах уравнения Гендерсона-Хассельбаха

Полученные значения pK_a , параметра n и соответствующие литературные данные для ионитов подобного типа приведены в табл. 12.

Видно, что с увеличением сшитости макросетчатых катионитов КБ-2Э кислотные свойства ослабевают. Катионит Токем-250 по величине pK_a находится ближе к КБ-2Э-16. Рост параметра n с увеличением степени сшитости часто связывают с усилением электростатического взаимодействия внутри ионита при нейтрализации функциональных групп [117].

Таблица 12 – Значения эффективных констант ионизации (pK_a) функциональных групп и параметра n карбоксильных катионитов

Ионит	pK_a	n	Примечание
КБ-2Э-10	5,99	2,72	–
КБ-2Э-16	6,7	2,40	–
Токем-250	6,59	1,29	–
КБ-2Э-7	5,43	-	[51]
КБ-2-20	7,10	-	[70]
Токем-200	5,05	1,29	[104]
Purolite C-104	5,07	1,36	[38]

Сопоставление значений pK_a для карбоксильных катионитов различных марок (табл. 12) показывает, что КБ-2Э-16 по величине $pK_a = 6,7$ ближе к сильносшитому КБ-2-20 дивинилбензольного типа.

Сравнение макропористого катионита Токем-250 с макросетчатым КБ-2Э-10 близкой сшитости приводит к выводу о том, что замена длинноцепного сшивающего агента – дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) на ДВБ существенно снижает кислотные свойства карбоксильных катионитов (табл. 12), а значит, уменьшает и рабочий диапазон pH.

3.3 Избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250

Для характеристики избирательности поглощения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на Na-форме катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 были построены изотермы сорбции из растворов нитратов металлов в интервале концентраций

от $(1 - 6) \cdot 10^{-3}$, pH $\sim 4,5$ и ионной силой 0,1. Изотермы сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} приведены на рис. 10.

Кривые изотерм Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} (рис. 7) имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена [55]. Наибольшая крутизна начальных участков и выпуклость изотерм сорбции отмечается для Cu^{2+} на катионите КБ-2Э-16 (рис. 7). Концевые участки кривых изотерм Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , в отличие от Cu^{2+} , имеют тенденцию к монотонному насыщению. На изотермах сорбции Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 отмечаются, хотя и не очень явные, точки перегиба с переходом от насыщения к возрастанию сорбции пропорционально повышению равновесной концентрации.

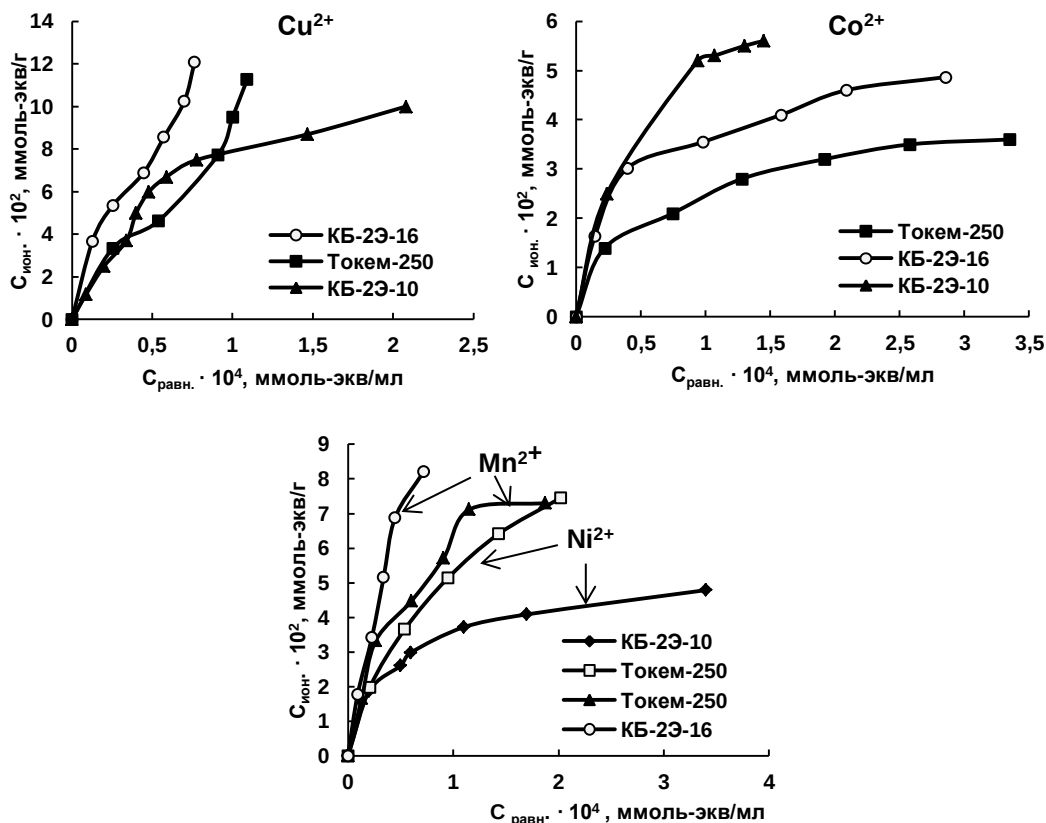


Рисунок 7 – Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250

Ступенчатость изотерм сорбции может быть признаком существования в ионите функциональных групп с различной избирательностью к поглощаемым ионам [36]. В изученном интервале концентраций в ионитах проявляется два типа активных центров: на поверхности зерен ионитов и внутренние – в порах

зерен, сорбционные центры. Сначала заполняются внешние центры, переход к заполнению внутренних центров отражается в виде перегиба на кривых изотерм [55]. Перегиб более заметен в случае катионитов КБ-2Э-16 и Токем-250. Данные сорбенты отличаются высокой степенью сшитости (12,5 и 16%), что приводит к наибольшему энергетическому различию активных групп, расположенных на поверхности и внутри зерен.

Круто восходящие начальные участки изотерм Mn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} свидетельствуют о высокой избирательности поглощения ионов в области низких концентраций. Этот факт важен с точки зрения практического применения катионитов. Можно ожидать эффективного выделения ионов из разбавленных растворов.

Количественную оценку избирательности проводили по величине коэффициентов распределения D (мл/г), рассчитанных как отношение равновесных концентраций ионов Me^{2+} в фазе ионита и в растворе (табл. 13).

Таблица 13 – Коэффициенты распределения ($D \cdot 10^3$) ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на катионитах КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250

Ионит	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
КБ-2Э-16	2,87	1,94	1,12	—
КБ-2Э-10	1,33	—	1,04	0,95
Токем-250	1,31	1,27	0,65	0,93

Видно, что коэффициенты распределения имеют один порядок 10^3 . Значения D на ионитах КБ-2Э увеличиваются в ряду Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , что соответствует повышению избирательности сорбции в данном направлении. Катионит КБ-2Э-16 обладает наибольшей избирательностью ко всем ионам, максимальные значения коэффициентов распределения достигаются для Cu^{2+} . На макропористом сорбенте Токем-250 повышение избирательности в ряду Mn^{2+} , Cu^{2+} сохраняется. Различие в значениях D ионов Co^{2+} и Ni^{2+} с учетом погрешности эксперимента является не значимым.

Избирательность сорбции связана со структурой катионитов, размерами гидратированных ионов, склонностью их к гидролизу, устойчивостью ионитных комплексов. Подвижная макросетчатая структура катионитов КБ-2Э, по сравнению макропористой – Токем-250, способствует образованию более устойчивых ионитных комплексов. Увеличение избирательности в ряду $\text{Ni}^{2+} \approx \text{Co}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$ согласуется с рядом Ирвинга-Уильямса. Наибольшее сродство ко всем ионам проявляет катионит КБ-2Э-16.

Наблюдаемые в эксперименте отличия избирательности сорбции ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} могут быть лишь косвенно объяснены различной устойчивостью их комплексов. Сравнение значений констант устойчивости ($K_{\text{уст.}}$) комплексов ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} с мономерными аналогами карбоксильных катионитов указывает на отличие их устойчивости (табл. 14).

Таблица 14 – Значения энергий гидратации ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} и констант устойчивости комплексов $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-\text{OOC-COO}^-]$

(М – ионы Co^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+}) [120]

Показатель	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
Энергия гидратации, ккал/моль	491	433	480	491
$K_{\text{уст.}}$ комплекса $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_5^-\text{OOC-COO}^-]$	10^6	10^4	$10^{4,5}$	10^5

Избирательность может быть связана не только с различиями в устойчивости комплексов металлов с карбоксильными группами, но и с особенностями гидратации ионов.

Координационная сфера первичной гидратной оболочки у катионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} имеет координационное число 6, что соответствует октаэдрической конфигурации комплексных частиц. Однако в результате проявления эффекта Яна-Теллера у катионов Cu^{2+} (конфигурация d^9) октаэдрическая конфигурация искажена. По одной из осей координат две молекулы воды удалены от катионов на несколько большее расстояние, чем остальные четыре по двум другим направлениям. У катиона Cu^{2+} это удаление двух из шести молекул H_2O

настолько велико, что аквакатион меди(II) можно считать плоскоквадратным. Различия в строении координационных сфер сильно сказывается на среднем времени жизни молекул воды в аквакатионах. Все двухзарядные катионы имеют очень большие скорости обмена координированной воды. Эта скорость закономерно уменьшается от Mn^{2+} к Co^{2+} , Ni^{2+} из-за усиления взаимодействия катиона с молекулами воды, что отражается в увеличении энергии гидратации (табл. 7). Однако у Cu^{2+} скорость обмена резко возрастает, так как две удаленные молекулы воды связаны с катионом намного слабее, что предполагает высокую вероятность их вытеснения карбоксильными группами при сорбции [55]. В результате происходит прямое взаимодействие Cu^{2+} с COO^- группами. Это повышает прочность связывания ионов, и увеличивает избирательность их поглощения.

Избирательность сорбции зависит от сшитости и структуры ионитов. Увеличение степени сшитости до определенного предела способствует комплексообразованию за счет сближения функциональных групп, что прослеживается в ряду макросетчатых катионитов КБ-2Э. Наличие объемного бензольного кольца в структуре макропористого катионита Токем-250 снижает подвижность полимерного каркаса и функциональных групп сорбента, и как следствие, приводит к уменьшению возможности образования устойчивых ионитных комплексов. Это подтверждается существенными различиями значений коэффициентов распределения ионов на катионитах КБ-2Э и Токем-250.

Известно, что поверхность с равномерным распределением однородных активных центров и отсутствием взаимодействия между адсорбированными частицами подчиняется уравнению Лэнгмюра. В нашем случае сорбция ионов Me^{2+} изучалась из разбавленных растворов, в этих условиях работают активные центры, расположенные преимущественно на поверхности зерен ионитов. Это послужило основанием для выбора модели Лэнгмюра для обработки изотерм сорбции. Уравнение подробно описано в главе 1.

Установлено, что уравнение Лэнгмюра с высокими коэффициентами корреляции (0,98–0,99) описывает начальные участки изотерм сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250. Вероятно, концентрация энергетически однородных поверхностных COO^- -групп в этом случае невелика. На изотермах сорбции Cu^{2+} катионитами КБ-2Э выделяется два линейных участка, что позволяет предположить существование на поверхности макросетчатых сорбентов двух типов энергетически однородных центров. Ход изотермы сорбции Cu^{2+} на Токем-250 не подчиняется уравнению Лэнгмюра, т.е. карбоксильные группы катионита являются энергетически не равноценными по отношению к данным ионам.

Концентрация энергетически однородных функциональных групп (c_∞ в уравнении Лэнгмюра) и константы Лэнгмюра (K), рассчитанные методом наименьших квадратов, приведены в табл. 15.

Таблица 15 – Значения коэффициентов уравнения Лэнгмюра

Ион	Уравнение Лэнгмюра $y = ax + b, y = 1/c_{\text{ион}}, x = 1/c_{\text{равн}}$				
	$b = 1/c_\infty$	$a = 1/K \cdot c_\infty$	$c_\infty,$ ммоль-экв/г	K	$\Delta G^0_{298} = -RT \ln K,$ кДж/моль
КБ-2Э-16					
Co^{2+}	18,29	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,05	$31,2 \cdot 10^3$	-23,5
Cu^{2+}	0,46	$6,0 \cdot 10^{-4}$	2,15	$0,77 \cdot 10^3$	-15,10
	19,21	$2,0 \cdot 10^{-4}$	0,15	$96,1 \cdot 10^3$	-26,04
Mn^{2+}	15,22	$4,0 \cdot 10^{-4}$	0,07	$38,5 \cdot 10^3$	-23,9
Токем-250					
Co^{2+}	21,29	$19,0 \cdot 10^{-4}$	0,05	$11,2 \cdot 10^3$	-21,17
Ni^{2+}	9,17	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,11	$10,2 \cdot 10^3$	-20,90
Mn^{2+}	21,40	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,05	$35,7 \cdot 10^3$	-23,80
КБ-2Э-10					
Co^{2+}	12,96	$6,0 \cdot 10^{-4}$	0,08	$21,7 \cdot 10^3$	-22,67
Cu^{2+}	0,85	$0,4 \cdot 10^{-4}$	1,18	$21,2 \cdot 10^3$	-22,60
	3,11	$7,0 \cdot 10^{-4}$	0,32	$4,4 \cdot 10^3$	-19,06
Ni^{2+}	18,9	$10,0 \cdot 10^{-4}$	0,05	$18,2 \cdot 10^3$	-22,26

Как видно из таблицы, предельная емкость энергетически однородных групп на поверхности катионита по ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} сопоставима и составляют 0,05 – 0,11 ммоль-экв/г. Для ионов Cu^{2+} на КБ-2Э значение СЕ немного выше (0,15 – 0,32 ммоль-экв/г). Значения K , характеризующие сродство ионов к поверхности катионитов, для Cu^{2+} на порядок больше ($\sim 10^5$). Ряды избирательности, установленные по коэффициентам распределения (табл. 13) и константам Лэнгмюра, по ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} совпадают. Значения энергии Гиббса (ΔG^0) процесса сорбции ионов для всех трех катионитов ≤ 40 кДж/моль, т.е. ионообменная система близка к равновесию.

3.4 Исследование состояния ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в фазе катионитов КБ-2Э и Токем-250 методами ЭСДО, ЭПР, ИК-спектроскопии

Исследование состояния ионов Me^{2+} в фазе сорбента предполагает установление природы атомов, непосредственно связанных с катионом, пространственной структурой окружения, оценку типа связи иона с функциональными группами. Эта информация важна для объяснения избирательности сорбции ионов.

Спектры ЭСДО влажных и высушенных при 25°C образцов регистрировали в диапазоне длин волн 11000-53000 cm^{-1} (190-900 нм). ИК-спектры – в области 400-4000 cm^{-1} (700-7000 нм). Полученные коэффициенты отражения (R) в спектрах ЭСДО преобразовывали в коэффициенты поглощения, используя функцию Кубелки-Мунка, $F(R) = (1-R)^2/2R$. Идентификацию полос поглощения в спектрах образцов проводили на основании литературных данных [121 – 123].

Анализ спектров ЭСДО. В литературе практически отсутствуют данные по описанию и трактовке ЭСДО спектров ионитных форм карбоксильных катионитов, поэтому анализ спектров ионитов КБ-2Э и Токем-250 проводили основываясь на материале монографии [124].

Согласно диаграмме энергетических уровней Танабе – Сугано [121] для d^7 -катиона Co^{2+} основным спектроскопическим термом является 4F -терм, ближайшим вышележащим термом – 4P . Для высокоспиновых ионов Co^{2+} (электронный спин $S=3/2$) в октаэдрической координации в оксидных структурах в исследуемую нами область попадает только $d-d$ -переход $^4T_{1g}(F) - ^4T_{1g}(P)$ при 19000см^{-1} . Для катионов Co^{2+} в тетраэдрической координации по кислороду в диапазоне $11000\text{--}54000\text{ см}^{-1}$ в ЭСДО проявляется только $d-d$ -переход $^4A_2(F) - ^4T_1(P)$ в виде полосы поглощения с мультиплетной структурой в области 15000 см^{-1} . Отметим, что интенсивность полос поглощения Co^{2+} в тетраэдрической координации на два порядка больше интенсивности его полос в октаэдрической координации.

Для катиона Ni^{2+} (d^8) согласно диаграмме Танабе – Сугано основным спектроскопическим термом является 3F -терм, ближайшим вышележащим термом – 1D и 3P . Для высокоспиновых (электронный спин $S=1$) ионов Ni^{2+} в октаэдрической координации в оксидных структурах в изучаемую область спектра попадает два разрешенных по спину $d-d$ -перехода $^3A_{2g}(F) - ^3T_{1g}(F)$ в интервале $11000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ и $^3A_{2g}(F) - ^3T_{1g}(P)$ – в $19000\text{--}27000\text{ см}^{-1}$. При этом для Ni^{2+} в октаэдрической координации могут проявляться также два запрещенных по спину $d-d$ -перехода: $^3A_{2g}(F) - ^1E_g(D)$ вблизи первого разрешенного $d-d$ -перехода $^3A_{2g}(F) - ^3T_{1g}(F)$ в диапазоне $11000\text{--}20000\text{ см}^{-1}$ и $d-d$ -переход $^3A_{2g}(F) - ^1T_{2g}(D)$ между первым и вторым разрешенными $d-d$ -переходами в области $19000\text{--}27000\text{ см}^{-1}$.

В медьсодержащих системах пятикратно вырожденный 2D -терм свободного иона Cu^{2+} расщепляется в октаэдрическом (Oh), плоскочадратном (D_{4h}) и тетраэдрическом (Td) кристаллических полях лигандов [124]. Симметричная конфигурация системы (Oh) с двухкратно вырожденным основным состоянием (2E_g) неустойчива и подвержена тетрагональному искажению за счет проявления эффекта Яна-Теллера, что приводит к стабилизации псевдооктаэдрических комплексов катионов Cu^{2+} . В таких комплексах экваториальные лиганды расположены на одинаковом расстоянии

от катиона Cu^{2+} , но это расстояние меньше (аксиальное растяжение октаэдра) или большее (аксиальное сжатие октаэдра) по сравнению с расстояниями до аксиальных лигандов. Предельным случаем аксиального растяжения октаэдра является плоскоквадратная координация катионов Cu^{2+} , в которой они не чувствуют взаимодействия с аксиальными лигандами.

Спектры ЭСДО влажных и сухих медьсодержащих образцов с различными концентрациями сорбированных катионов Cu^{2+} , стабилизированных в катионитах Токем-250, КБ-2Э-16, и спектры исходной Na-формы сорбентов представлены на рис. 8–10.

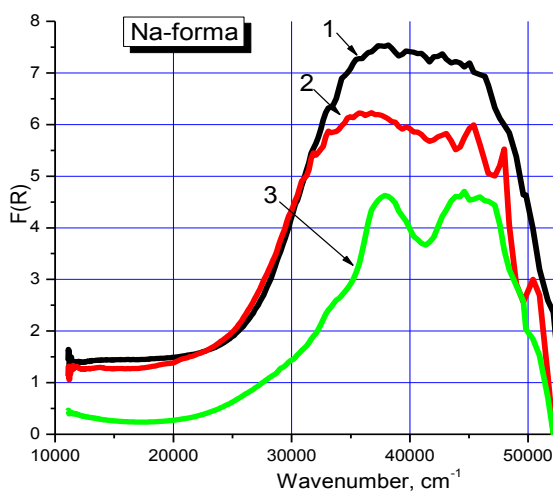


Рисунок 8 – Спектры ЭСДО образцов катионитов КБ-2Э-16 (1), КБ-2Э-10 (2) Токем-250 (3), содержащие катионы Na^+

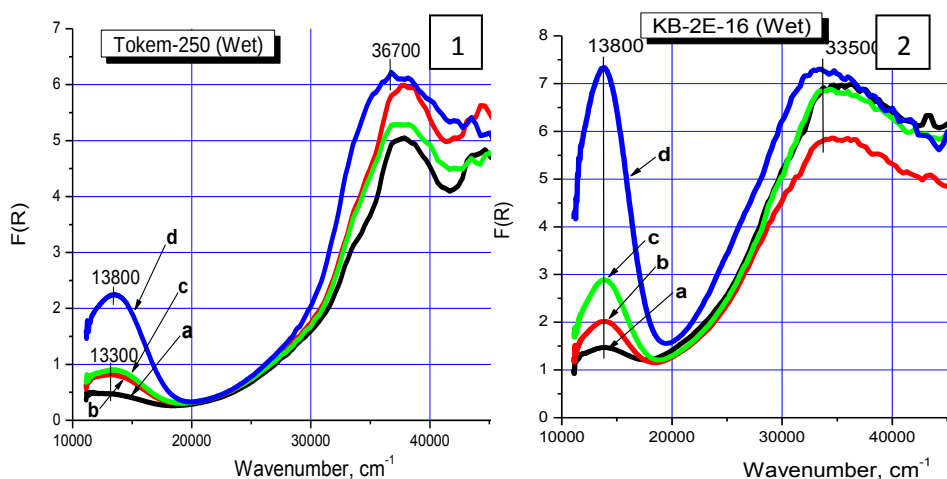


Рисунок 9 – Спектры ЭСДО влажных медьсодержащих образцов катионитов Токем-250 (1), КБ-2Э-16 (2).

Сорбция Cu^{2+} из растворов (C_0 , моль/л): а – $1 \cdot 10^{-4}$; б – $2 \cdot 10^{-4}$; в – $3 \cdot 10^{-4}$; д – $1 \cdot 10^{-3}$

В спектрах влажных образцов катионитов (рис. 9) наблюдаются полосы поглощения 13300 см^{-1} , 13600 см^{-1} , 13800 см^{-1} , соответствующие $d-d$ -переходам Cu^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. Полосы поглощения в УФ области спектров 36700 см^{-1} (Токем-250) и 33500 см^{-1} (КБ-2Э-16) можно отнести к полосам переноса заряда (ППЗ) лиганд-металл катионов Cu^{2+} . С увеличением концентрации Cu^{2+} в сорбенте интенсивность полос поглощения (п.п.) возрастает.

Анализ спектров ЭСДО воздушно-сухих образцов катионитов (рис. 10) показывает, что высушивание приводит к смещению полос поглощения. В образцах катионита Токем-250 с малым содержанием Cu^{2+} (рис. 10(1) кривые а, б, с) присутствует полоса 14600 см^{-1} , обусловленная $d-d$ -переходом катионов Cu^{2+} в октаэдрической кислородной координации. Такой же координации соответствует п.п. 15300 см^{-1} в образцах катионита КБ-2Э-16 (рис. 10(2)). Интенсивные полосы поглощения в УФ области спектра ЭСДО 33500 см^{-1} и 35600 см^{-1} можно отнести к ППЗ лиганд-металл катионов Cu^{2+} в октаэдрической координации. Наличие полос в области 25000 см^{-1} позволяет предположить существование плоско-квадратных кластеров Cu^{2+} , причем в образце катионита Токем-250 их концентрация больше.

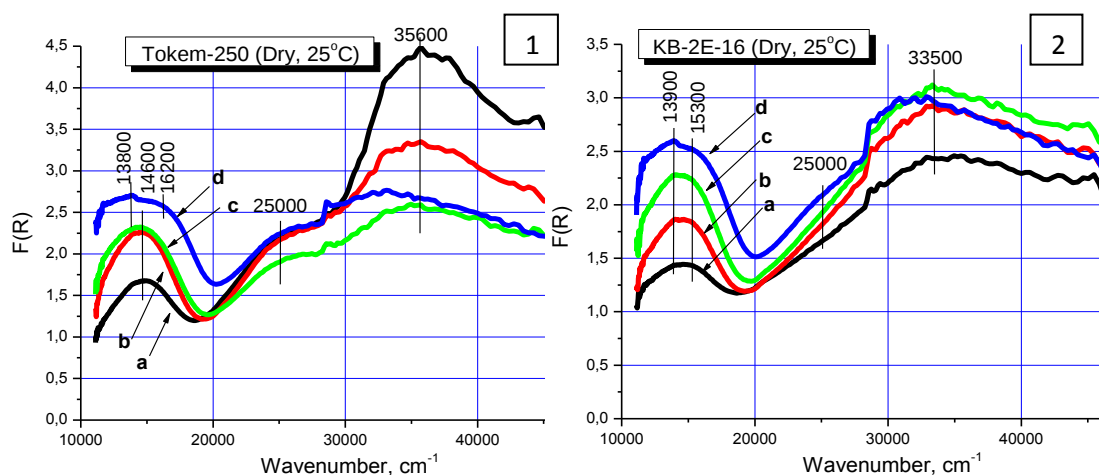


Рисунок 10 – Спектры ЭСДО высушенных при 25°C медьсодержащих образцов катионитов Токем-250 (1), КБ-2Э-16 (2).

Сорбция Cu^{2+} из растворов (C_0 , моль/л): а – $1 \cdot 10^{-4}$; б – $2 \cdot 10^{-4}$; с – $3 \cdot 10^{-4}$; д – $1 \cdot 10^{-3}$

С увеличением содержания Cu^{2+} в катионите Токем-250 в спектрах ЭСДО наблюдается снижение интенсивности п.п. 35600 см^{-1} и рост интенсивности п.п. 14600 см^{-1} . Это можно объяснить уменьшением количества изолированных ионов меди(II) в октаэдрической координации и повышением количества слабо связанных ассоциатов ионов в октаэдрической координации по кислороду. Для образцов с наибольшим содержанием Cu^{2+} (рис. 10, d) полосы поглощения в видимой области спектров ЭСДО расщепляются на два максимума, что, вероятно, обусловлено тетрагональным искажением октаэдра вокруг Cu^{2+} .

Спектры ЭСДО влажных и сухих образцов катионита КБ-2Э-16 с различной концентрацией ионов Co^{2+} , стабилизированных в поверхностном слое сорбента, представлены на рис. 11.

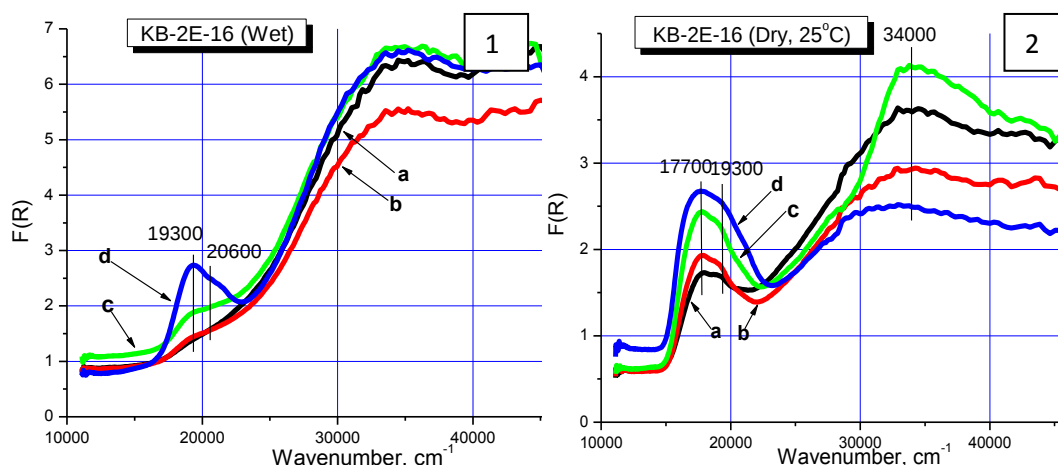


Рисунок 11 – Спектры ЭСДО влажных (1) и высушенных при 25°C (2) кобальтсодержащих образцов катионита КБ-2Э-16.

Сорбция Co^{2+} из растворов (C_0 , моль/л): а – $1 \cdot 10^{-4}$; б – $2 \cdot 10^{-4}$; в – $3 \cdot 10^{-4}$; д – $1 \cdot 10^{-3}$

Видно, что в спектрах влажных образцов присутствуют полосы поглощения 19300 см^{-1} и 20600 см^{-1} , соответствующие $d-d$ -переходам катионов Co^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. В спектрах сухих образцов наблюдаются п.п. 17700 см^{-1} , 19300 см^{-1} и 34000 см^{-1} . Высушивание кобальтсодержащих образцов приводит к смещению полос поглощения в область $\sim 17700\text{ см}^{-1}$, что соответствует $d-d$ -переходу Co^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. Смещение полосы поглощения позволяет предположить небольшое сжатие октаэдра вокруг Co^{2+} . Процесс смещения п.п.

может быть вызван замещением молекул воды, координированных вокруг ионов Co^{2+} , функциональными группами катионита. Интенсивность полос поглощения в видимой области спектров ЭСДО хорошо согласуется с концентрационными зависимостями.

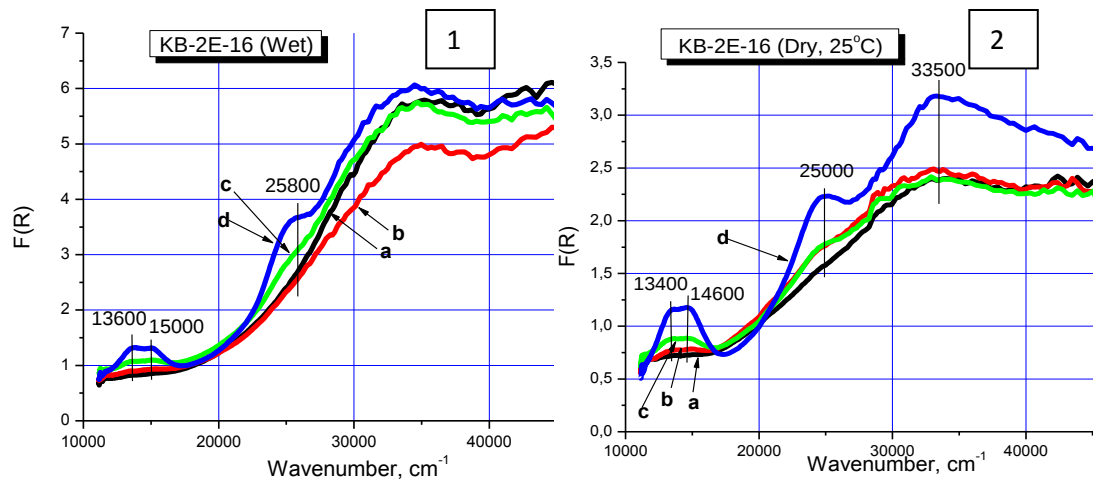


Рисунок 12 – Спектры ЭСДО влажных и высушенных при 25°C никельсодержащих образцов катионита КБ-2Э-16.

Сорбция Ni^{2+} из растворов (C_0 , моль/л): а – $1 \cdot 10^{-4}$; б – $2 \cdot 10^{-4}$; в – $3 \cdot 10^{-4}$; д – $1 \cdot 10^{-3}$

В спектрах ЭСДО влажных никельсодержащих образцов (рис. 12) присутствуют полосы поглощения 13600 см^{-1} , 15000 см^{-1} и 25800 см^{-1} , обусловленные $d-d$ -переходами катионов Ni^{2+} в октаэдрической координации по кислороду. Высушивание образцов приводит к небольшим смещениям полос поглощения на $200 - 800 \text{ см}^{-1}$. В УФ области спектра ЭСДО появляется интенсивная полоса поглощения 33500 см^{-1} , которую можно отнести к ППЗ лиганд-металл катионов Ni^{2+} в октаэдрической координации.

При сорбции ионов Me^{2+} катионитом КБ-2Э-16 в одинаковых условиях опыта интенсивность полос поглощения в спектрах ЭСДО увеличивается в ряду ионов Ni^{2+} , Co^{2+} и Cu^{2+} , что позволяет сделать вывод о повышении избирательности поглощения в этом направлении.

Анализ спектров ЭПР. В медьсодержащих системах катионами, дающими сигнал ЭПР, являются катионы Cu^{2+} с 2D основным состоянием, электронным спином $S=1/2$ и ядерным спином $I=3/2$. Случайное движение иона в жидкости обеспечивает усреднение анизотропных магнитных расщеплений.

Наблюдаемый спектр ЭПР Cu^{2+} в растворе состоит из четырех компонент вследствие сверхтонкой структуры (СТС) расщепления на ядре меди со спином $I=3/2$ с величиной расщепления a_o и g_o -фактором зеемановского расщепления.

Спектры ЭПР изолированных катионов Cu^{2+} в кристаллических полях аксиальной симметрии, за исключением октаэдрической, при 77 К характеризуются разрешенной СТС и анизотропией g -фактора. Значение g -фактора для Cu^{2+} в различных кристаллических полях больше g -фактора свободного электрона ($g \geq 2.0023$) [124]. Переход от октаэдрического окружения к плоскоквадратному в комплексах Cu^{2+} с кислородсодержащими лигандами в спектрах ЭПР проявляется в уменьшении компоненты $g_{||}$ от 2.38-2.40 до 2.31-2.32 и соответствующем увеличении $A_{||}$ с 120-140 Гс до 170-180 Гс [125]. Форма спектра ЭПР для катионов Cu^{2+} с конфигурацией, близкой к октаэдрической, зависит от температуры измерения, что связано с проявлением эффекта Яна-Теллера. В этом случае катионы Cu^{2+} характеризуются изотропным сигналом ЭПР ($g_o=2.19$) с разрешенной даже при 4 К константой СТС ($a_o=19$ Гс) [126].

Помимо информации о координационном состоянии катионов Cu^{2+} , из данных ЭПР можно получить сведения о взаимном расположении парамагнитных катионов, поскольку при уменьшении расстояния между ними начинает проявляться диполь-дипольное и обменное взаимодействия. По взаимному расположению катионов Cu^{2+} их спектры ЭПР можно разбить на три группы [126, 127]: 1) изолированные катионы; 2) слабые ассоциаты – группы парамагнитных катионов, расположенных на расстоянии ≥ 0.5 нм, не имеющих общих анионов, со слабым обменным взаимодействием; 3) кластеры (сильные ассоциаты) – группы парамагнитных катионов, расположенные на расстоянии < 0.4 нм, с общими мостиковыми анионами и с сильным обменным магнитным взаимодействием между катионами. Эти принципы были использованы для идентификации катионов Cu^{2+} , сорбированных карбоксильными катионитами разного состава.

Спектры ЭПР катионов Cu^{2+} , стабилизированных в фазе катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16 представлены на рис. 13. Сорбцию Cu^{2+} проводили из растворов с концентрацией $(0,8 - 10) \cdot 10^{-4}$ моль/л. Спектры ЭПР записаны при 295K (а) и 77K (б).

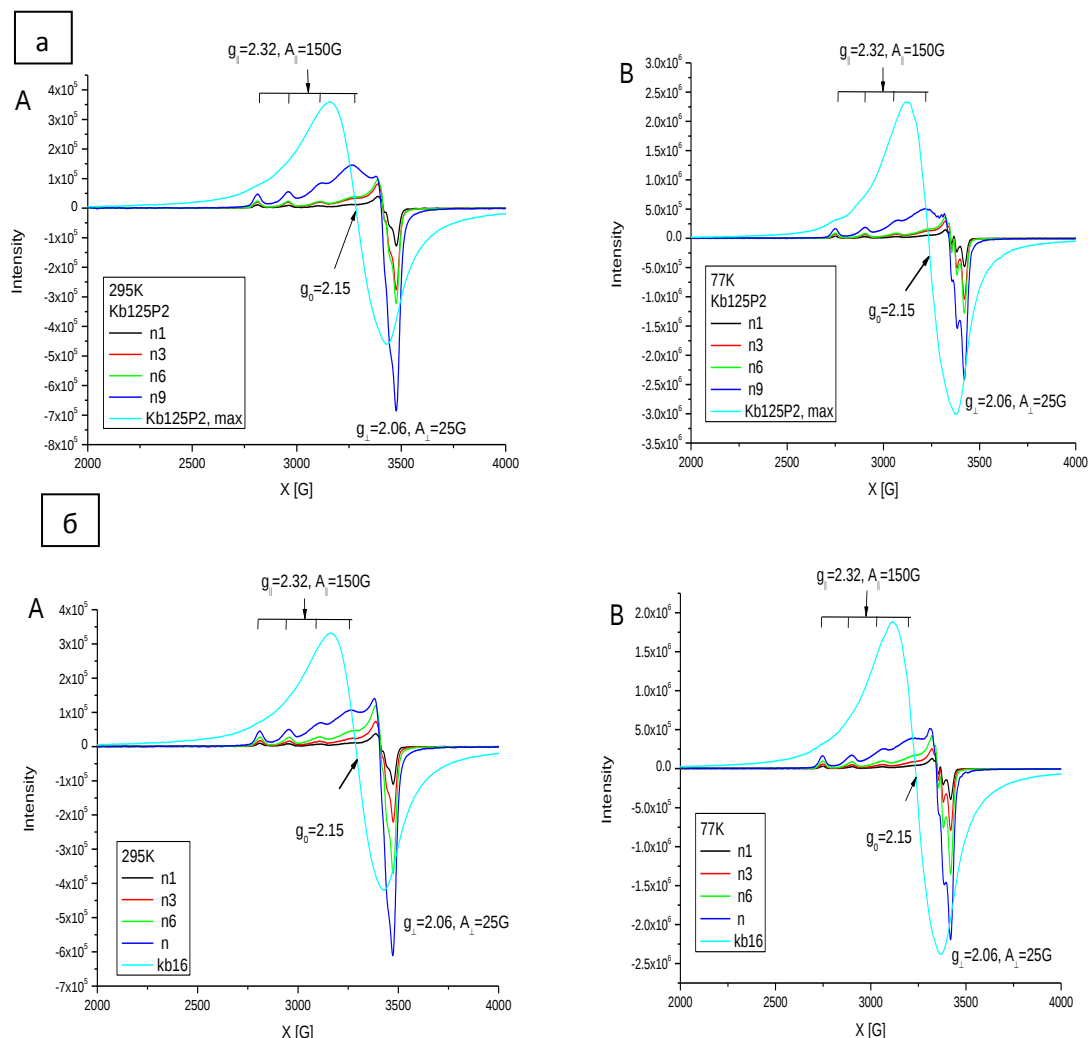
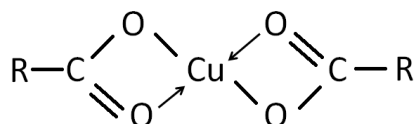


Рисунок 13 – Спектры ЭПР ионов меди(II), стабилизированных в фазе катионитов Токем-250 (а) и КБ-2Э-16 (б).

Сорбция Cu^{2+} из растворов (C_0 , моль/л): n1 – $1 \cdot 10^{-4}$; n3 – $2 \cdot 10^{-4}$; n6 – $3 \cdot 10^{-4}$; n – $1 \cdot 10^{-3}$

Анализ образцов катионитов методом ЭПР показал, что изолированные катионы Cu^{2+} , сорбированные на Токем-250 и КБ-2Э-16, характеризуются анизотропным сигналом ЭПР с расщепленной СТС по $g_{\parallel}$ и $g_{\perp}$ и параметрами $g_{\parallel}=2.32$, $A_{\parallel}=150\text{G}$, $g_{\perp}=2.06$, $A_{\perp}=25\text{G}$. Параметры спектров ЭПР не зависят от температуры регистрации спектра (77 и 295K). Параметры спектров

соответствуют изолированным катионам Cu^{2+} в псевдооктаэдрической (вытянутый октаэдр) координации с сильным тетрагональным искажением или в плоско-квадратной координации. Такая координация катионов Cu^{2+} обусловлена, вероятно, хелатообразующими свойствами карбоксильных функциональных групп ионитов. В этом случае, катионы Cu^{2+} координированы четырьмя кислородсодержащими лигандами через две ковалентные (ионные) связи и две донорно-акцепторные связи от двух COO^- -групп:



По мере увеличения концентрации Cu^{2+} в сорбенте наблюдается ассоциирование этих катионов (рис. 13 кривые 4). При этом на фоне сигнала ЭПР изолированных катионов Cu^{2+} начинает проявляться изотропный сигнал неупорядоченных ассоциированных ионов с $g_0=2.15$. При максимальной концентрации Cu^{2+} в сорбенте, ассоциированные катионы являются преобладающим состоянием (рис. 13, кривые 4).

Сигнал ЭПР ассоциированных ионов Cu^{2+} , являющихся слабыми магнитными ассоциатами, обусловлен увеличением обменного взаимодействия между этими катионами. Обменное и диполь-дипольное взаимодействие внутри кластеров Cu^{2+} при 77К приводит к уширению спектров ЭПР, вплоть до его полного исчезновения. Подобный спектр ЭПР ассоциатов, дающих независимый от температуры измерений синглетный спектр ЭПР цеолитов Cu-Y и Cu-морденита, приведен в работах [127, 128].

Таким образом, данные методов ЭСДО и ЭПР показывают, что для ионов Cu^{2+} , в отличие от Ni^{2+} и Co^{2+} , характерно тетрагональное искажение октаэдрической координации, что оказывает положительное влияние на устойчивость ионитных комплексов и, как следствие, на избирательность сорбции.

Анализ ИК-спектров.

Образование донорно-акцепторных связей ионов металлов с карбоксильными группами приводит к расщеплению полос поглощения $C=O$ в карбоксилат-ионе в ИК-спектрах катионитов (рис. 14).

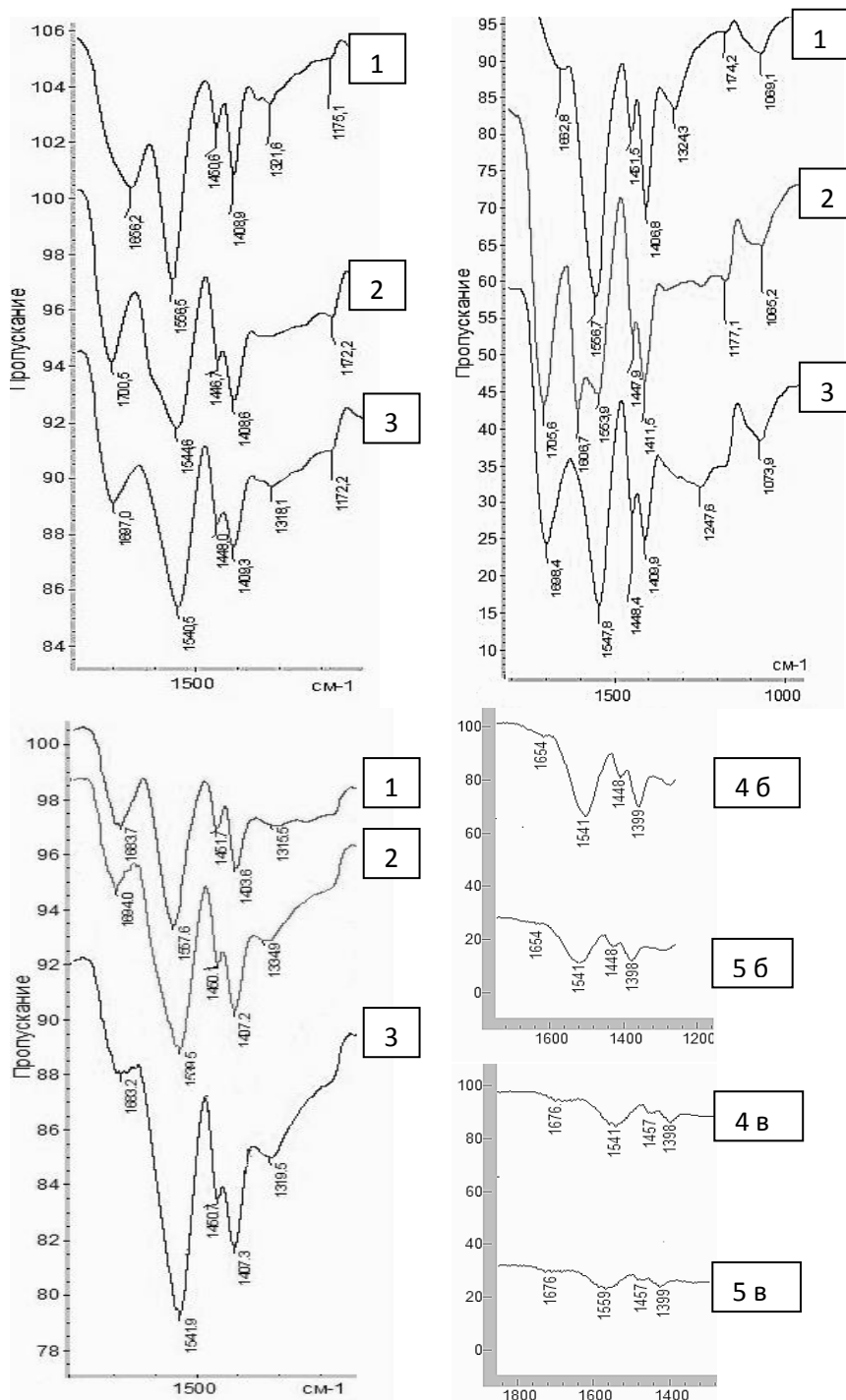


Рисунок 14 – Фрагменты ИК-спектров ионных форм катионитов КБ-2Э-10 (а), КБ-2Э-16 (б), Токем-250 (в): 1 – Na^+ , 2 – Cu^{2+} , 3 – Co^{2+} , 4 – Mn^{2+} , 5 – Ni^{2+}

Анализ ИК-спектров (рис. 14) показывает, что в Na-форме макросетчатых КБ-2Э и макропористого Токем-250 катионитов максимумы полос поглощения в области асимметричных ($\nu_{ac} \sim 1556 - 1557 \text{ см}^{-1}$) и симметричных ($\nu_c \sim 1403 - 1408 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний C=O [158, 159] практически совпадают. В спектрах медьсодержащих образцов макросетчатых катионитов наблюдается расщепление полосы поглощения ν_{ac} на 1606 см^{-1} и 1553 см^{-1} (КБ-2Э-16), 1595 см^{-1} и 1544 см^{-1} . (КБ-2Э-10). В спектрах катионита Токем-250 расщепление полосы отсутствует.

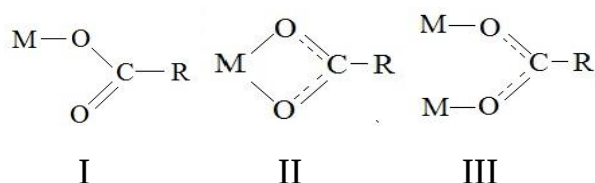
Мерой степени ковалентности связи металл-карбоксильная группа служит величина разности между частотами асимметричных и симметричных валентных колебаний $\Delta\nu = \nu_{асимм} - \nu_{симм}$ [123]. Чем больше эта величина по сравнению с $\Delta\nu$ натриевой формы (чисто ионная связь), тем выше должна быть устойчивость комплекса металл-карбоксильная группа и степень ковалентности связи. В Na-форме макросетчатых КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и макропористого Токем-250 катионитов максимумы полос поглощения валентных колебаний COO^- -иона практически совпадают, разность $\Delta\nu$ составляет $\sim 147,6$, $149,9$ и 154 см^{-1} соответственно. Значения $\Delta\nu$ для медной формы катионита КБ-2Э-16 (оценка по $\nu_{асимм} \sim 1606 \text{ см}^{-1}$) составляет $\sim 195 \text{ см}^{-1}$, катионита КБ-2Э-10 $\sim 186 \text{ см}^{-1}$, что превышает $\Delta\nu$ Na-формы (табл. 16).

Таблица 16 – Частоты полос поглощения COO^- -иона в ИК-спектрах солевых форм катионитов

Форма ионита	КБ-2Э-16			Токем-250			КБ-2Э-10		
	$\nu_{ac}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_c, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{ac}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_c, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$	$\nu_{ac}, \text{ см}^{-1}$	$\nu_c, \text{ см}^{-1}$	$\Delta\nu, \text{ см}^{-1}$
Na^+	1556	1406	150	1557	1403	154	1556	1408	148
Cu^{2+}	1606 1553	1411	195 142	1539	1407	132	1595 1544	1408	187 136
Co^{2+}	1547	1409	138	1541	1407	134	1540	1409	131
Mn^{2+}	1541	1401	140	1541	1405	136	1539	1409	130
Ni^{2+}	1541	1407	134	1540	1404	136	1557	1409	148

При замещении в катионитах КБ-2Э ионов Na^+ на Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} расщепление п.п. ассиметричных валентных колебаний COO^- -групп отсутствует, наблюдается лишь незначительное уширение полосы. Для катионита Токем-250 в Cu-, Co-, Mn-, Ni-формах величины $\Delta\nu$ сопоставимы (~ 132 , ~ 134 , ~ 136 , $\sim 132 \text{ см}^{-1}$ соответственно) и меньше $\Delta\nu$ Na-формы.

Согласно литературным данным [123] по разности характеристических частот можно предположить структуру ионитных комплексов. В мономерных комплексах карбоксилат-ион может координироваться с ионом металла одним из следующих способов:



В случае монодентатных комплексов (структура I) разность $\Delta\nu$ гораздо больше, чем у ионных комплексов. У хелатных бидентатных комплексов (структура II) величина $\Delta\nu$ гораздо меньше, чем у ионных комплексов. Для мостиковых комплексов (структура III) $\Delta\nu$ больше, чем у хелатных бидентатных комплексов и близка к ионным комплексам. В макропористом катионите Токем-250 формируются комплексы Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , одинаковой - мостиковой структуры. В макросетчатых катионитах КБ-2Э такую же структуру имеют комплексы Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , а ионы Cu^{2+} образуют бидентатно-мостиковые структуры. Это согласуется с различиями в избирательности сорбции ионов.

Несмотря на высокую степень сшитости, макросетчатый сорбент КБ-2Э-16 сохраняет достаточную подвижность полимерной матрицы, которая обеспечивает благоприятную ориентацию функциональных групп для образования комплексов Cu^{2+} оптимальной устойчивости, и, тем самым, различие в избирательности сорбции ионов. Катионит Токем-250 макропористой структуры имеет более жесткий полимерный каркас, что

снижает устойчивость комплексов и, как следствие, нивелирует различия в избирательности поглощения ионов.

Данные ИК-спектроскопии, как и результаты ЭСДО, ЭПР согласуются с результатами исследования избирательность сорбции ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} на сильноосшитых карбоксильных катионитах разной структуры.

3.5 Влияние Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на избирательность сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250

Влияние ионов Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} на избирательность сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в статических условиях оценивали по степени извлечения R и коэффициентам концентрирования (K_k), равным отношению количеств катионов в сорбенте и исходном растворе. Величина R и K_k связана с избирательностью сорбции: чем больше степень извлечения, тем выше избирательность катионита к данным катионам. Результаты эксперимента представлены в виде диаграмм. Сорбцию проводили в течение 72 часов, начальная концентрация Me^{2+} составляла $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, масса сорбента – 0,1 г. Ионную силу изменяли от 0,1 до 2,0 ($NaNO_3$).

Как видно из рис. 15, 16 и 17, наибольшей избирательностью к ионам Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} обладают катиониты КБ-2Э макросетчатой структуры, по сравнению с сорбентом макропористого типа – Токем-250.

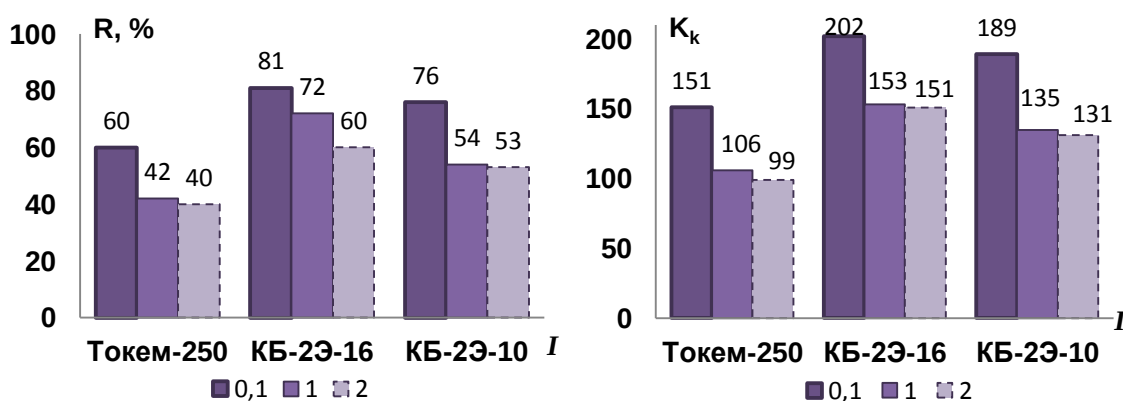


Рисунок 15 – Зависимость степени извлечения (R) и коэффициентов концентрирования (K_k) ионов Co^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 от ионной силы раствора (I)

С повышением концентрации фонового электролита избирательность сорбции катионов металлов снижается. Это видно по спаду сорбционных показателей, таких как степень извлечения (R) и коэффициент концентрирования (K_k). Повышение ионной силы раствора оказывает существенное влияние на сорбцию Co^{2+} по сравнению с другими катионами. С ростом ионной силы от 0,1 до 2,0 значения R и K_k уменьшаются в 1,5 раза. Наименьшее снижение показателей сорбции Co^{2+} отмечается на катионите КБ-2Э-10. Это может быть связано с повышенной избирательностью ионита по отношению к данному катиону.

Избирательность поглощения Ni^{2+} (рис. 16) близка к ионам Co^{2+} .

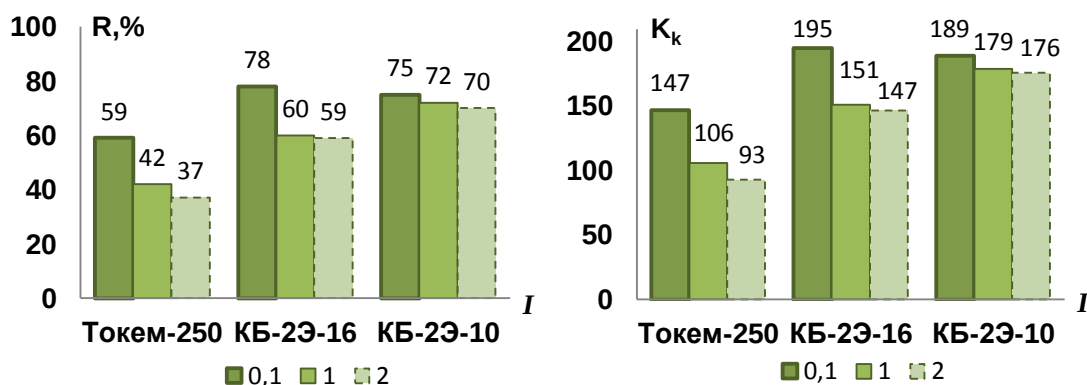


Рисунок 16 – Зависимость степени извлечения (R) и коэффициентов концентрирования (K_k) ионов Ni^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 от ионной силы раствора (I)

С увеличением концентрации фоновых солей в растворе наблюдается снижение степени извлечения и коэффициентов концентрирования катионов Ni^{2+} в $\sim 1,5$ раза. Наименьшее влияние ионной силы раствора отмечается при сорбции Ni^{2+} катионитом КБ-2Э-10. Вероятно, это связано с более пористой структурой катионита по сравнению с КБ-2Э-16 и Токем-250, что обеспечивает повышенную скорость диффузии ионов.

Результаты сорбции Cu^{2+} катионитами представлены на рис. 19.

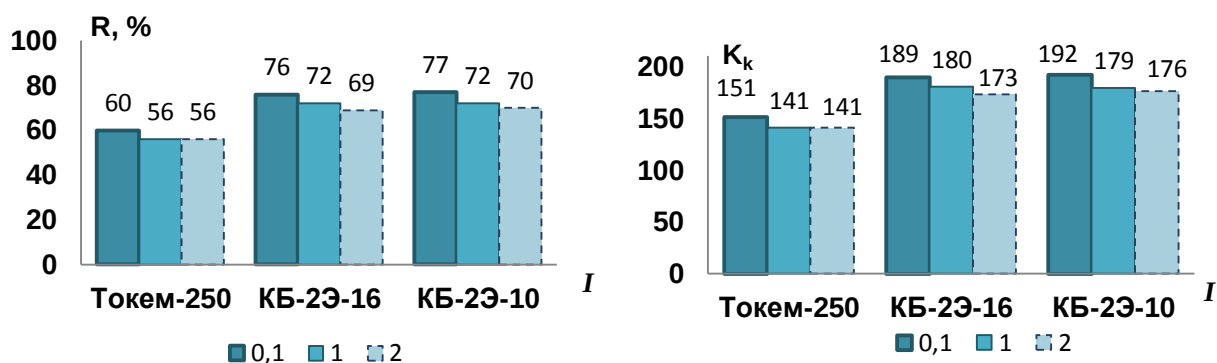


Рисунок 17 – Зависимость степени извлечения и коэффициентов концентрирования ионов Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 от ионной силы раствора (I)

Видно, что катиониты проявляют наибольшее сродство к ионам Cu^{2+} . Показатели сорбции Cu^{2+} слабо зависят от концентрации фоновых электролитов. Сравнение диаграмм Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} показывает, что с увеличением ионной силы раствора R и K_k катионов Cu^{2+} уменьшаются на $\sim 10\%$, в то время как для Co^{2+} и Ni^{2+} на $\sim 20\%$. Повышение избирательности сорбции Cu^{2+} наблюдается при переходе к катионитам макросетчатой структуры и соответствует ряду: Токем-250 < КБ-2Э-10 < КБ-2Э-16. Макросетчатая структура катионитов КБ-2Э, как отмечалось выше, способствует не только ионообменным, но координационным взаимодействиям металла с COO^- -группой катионитов. Вероятно, в этом случае вклад координационных взаимодействий больше, чем ионообменных.

Данные о влиянии Ca^{2+} , Mg^{2+} , которые являются основными ионами природных и питьевых вод [129], на выделение и концентрирование ионов d -металлов представлены в табл. 17.

Установлено, что наибольшее влияние на степень выделения катионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} оказывают ионы Ca^{2+} по сравнению с Mg^{2+} , что можно объяснить повышенной устойчивостью гидратной оболочки Mg^{2+} .

Таблица 17 – Степень извлечения и коэффициенты концентрирования Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 из растворов солей Ca^{2+} и Mg^{2+}

Катионит	Токем-250		КБ-2Э-16		КБ-2Э-10	
Ионы фона	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
Целевой ион	Степень извлечения, R%					
Cu^{2+}	94	83	93	85	97	95
Co^{2+}	48	50	63	53	63	48
Ni^{2+}	50	37	38	28	35	35
Коэффициент концентрирования, K_k						
Cu^{2+}	157	138	150	142	162	158
Co^{2+}	79	83	104	87	104	79
Ni^{2+}	83	62	62	48	58	58

Слабое влияние фоновых электролитов на сорбцию ионов Cu^{2+} можно связать с высокой избирательностью их поглощения катионитами. Степень извлечения Cu^{2+} даже в присутствии Ca^{2+} близка к 100 %. Добавка ионов Mg^{2+} снижает показатели сорбции Cu^{2+} от 2 до 10%. Наиболее высокие значения степени извлечения и коэффициентов концентрирования Cu^{2+} наблюдаются для ионита КБ-2Э-10.

Значения R и K_k катионов Co^{2+} и Ni^{2+} в присутствии Mg^{2+} и Ca^{2+} снижаются по сравнению с Cu^{2+} в 2-3 раза. Более заметное уменьшение отмечается для катионов Co^{2+} на ионитах КБ-2Э, что, возможно, обусловлено их макросетчатой структурой. Показатели сорбции Co^{2+} повышаются в ряду катионитов: Токем-250 < КБ-2Э-10 < КБ-2Э-16. Катионы Ni^{2+} , в отличие от Co^{2+} , обладают повышенным сродством к сорбенту макропористого типа – Токем-250, поэтому соответствующий ряд для Ni^{2+} имеет вид: КБ-2Э-10 < КБ-2Э-16 < Токем-250.

Исследование влияния ионной силы раствора на избирательность сорбции Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 методами ЭСДО и ЭПР.

Для более глубокого понимания причин влияния ионной силы раствора на избирательность поглощения ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 использовали данные методов ЭСДО и ЭПР.

Спектры ЭСДО воздушно-сухих медь-, кобальт-, и никельсодержащих образцов катионитов представлены на рис. 18. Отнесение максимумов полос представлено в табл. 18.

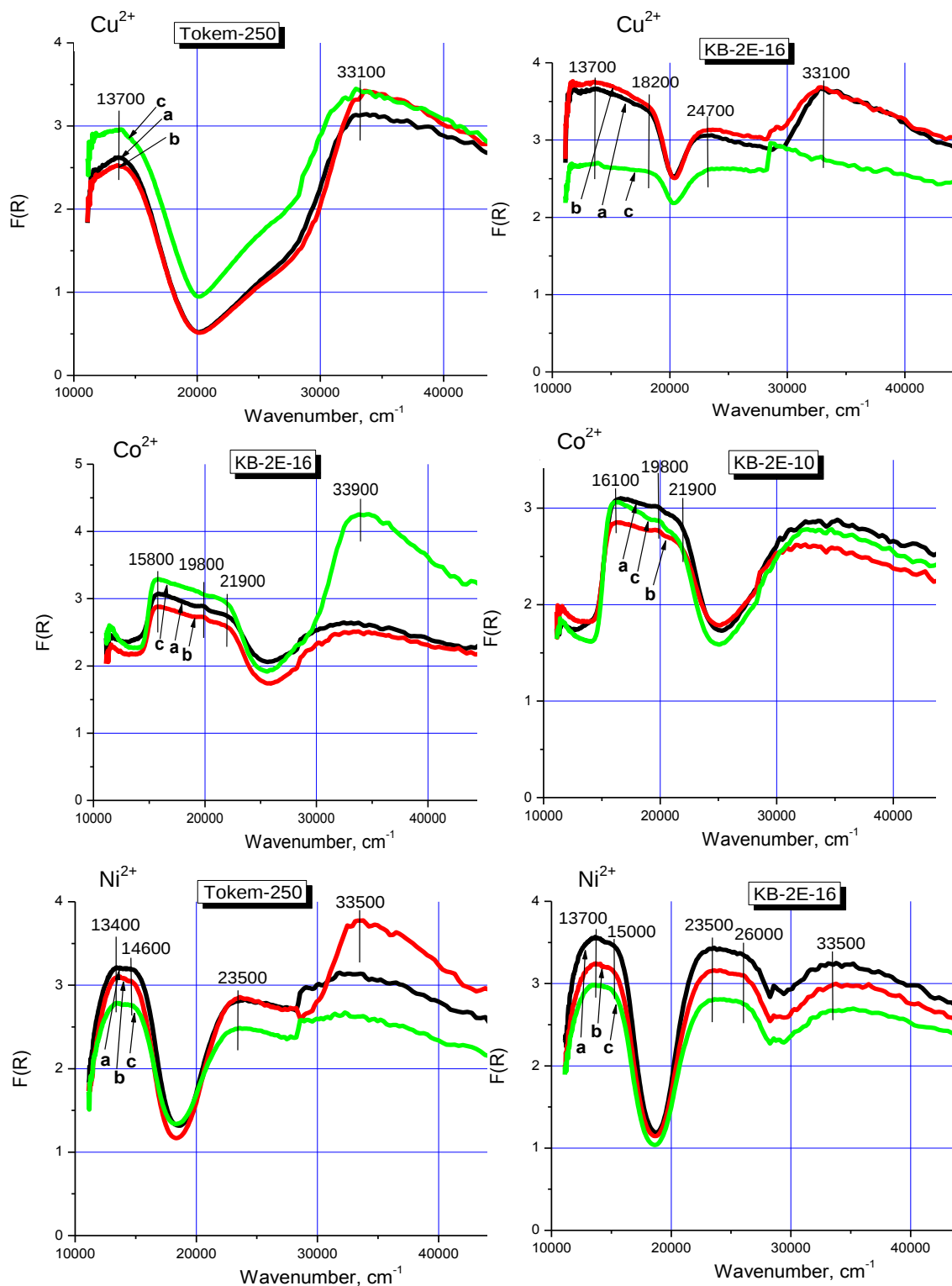


Рисунок 18 – Спектры ЭСДО Cu-, Co-, Ni-форм образцов катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16. Сорбция из растворов с ионной силой (NaNO_3): а – 0,1, б – 1,0, с – 2,0

Отнесение максимумов полос поглощения в спектрах ЭСДО ионов Cu^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} представлено в табл. 18.

Таблица 18 – Отнесение максимумов полос поглощения (см^{-1}) Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , стабилизированных в фазе ионитов

Ионы	Cu ²⁺		Co ²⁺		Ni ²⁺	
Переходы						
Ионит	<i>d-d</i>	ППЗ	<i>d-d</i>	ППЗ	<i>d-d</i>	ППЗ
Токем-250	13700	33100	16100	—	13400	33500
КБ-2Э-10	13700 18200 24700		19800 21900		14600 23500	
КБ-2Э-16			15800 19800 21900	33900	13700 15000 23500 2600	

Согласно данным табл. 18, положение максимумов полос поглощения соответствует октаэдрической координации ионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} по кислороду. В медьсодержащих образцах ионитов КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16, помимо характеристической полосы поглощения в области 13700 см^{-1} , наблюдается плечо при 18200 см^{-1} , обусловленное проявлением сильного тетрагонального искажения октаэдра вокруг ионов Cu^{2+} . Наличие широкой п.п. 24700 см^{-1} можно объяснить образованием димеров Cu^{2+} с плоско-квадратной координацией по кислороду, подобно кластерам CuO . Вероятно, ионы меди(II) образуют два типа различных по структуре комплексов, из которых плоско-квадратные обладают большей устойчивостью. В результате, повышение ионной силы раствора слабо влияет на показатели сорбции Cu^{2+} .

В случае ионов Co^{2+} и Ni^{2+} тетрагональное искажение октаэдра меньше по сравнению Cu^{2+} , что соответствует более низкой устойчивости ионитных комплексов и, как следствие, к более заметному влиянию ионной силы раствора на показатели сорбции.

Спектры поглощения катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , стабилизированных в фазе катионитов в присутствии фоновых ионов – Mg^{2+} , Ca^{2+} , представлены на рис. 19.

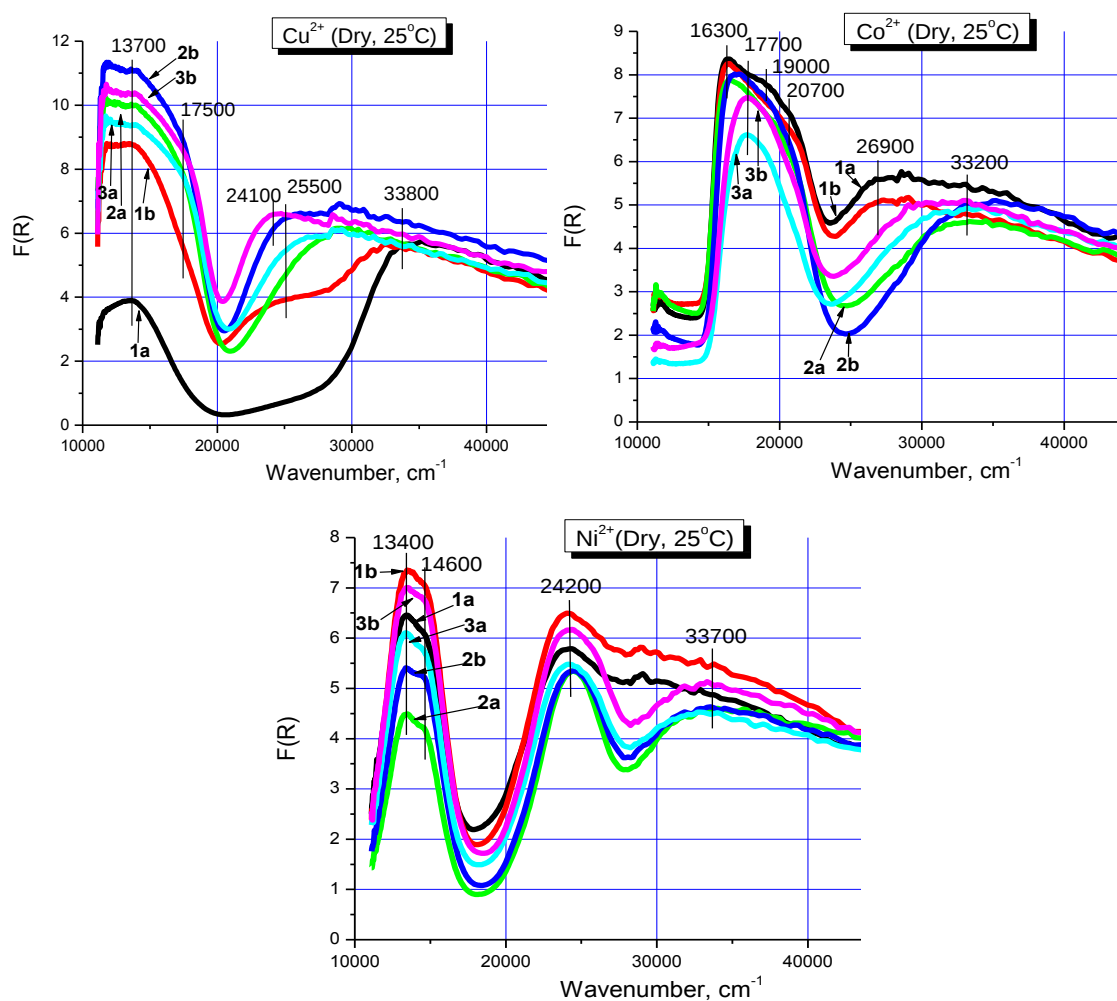


Рисунок 19 – Спектры ЭСДО катионов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , стабилизированных в фазе воздушно-сухих катионитов Токем-250 (1), КБ-2Э-10 (2), КБ-2Э-16 (3) в присутствии фоновых ионов: а – Ca^{2+} , б – Mg^{2+}

Как видно из рис. 19, форма спектров и основные максимумы полос поглощения сходны со спектрами образцов ионитных комплексов Cu^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} в присутствии Na^+ . В спектрах всех образцов катионитов наблюдаются как $d-d$ -переходы в октаэдрической координации по кислороду, так и ППЗ лиганд-металл. Подробное их описание приведено в разделе 3.4. Анализ спектров ЭСДО катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} , стабилизированных в катионитах КБ-2Э и Токем-250 показал, что присутствие ионов Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} в образцах не вносит существенных изменений в образование октаэдрических комплексов ионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} с кислородом. Наблюдаемое расщепление полос поглощения Cu^{2+} и Co^{2+} в видимой области спектра ЭСДО, вероятно, обусловлено тетрагональным искажением октаэдра вокруг катионов. Для ионов

Ni^{2+} такое искажение практически отсутствует, что может быть причиной более низкой устойчивости ионитных комплексов и, как следствие, уменьшением показателей сорбции. Зависимость интенсивности полос поглощения от природы фонового иона хорошо согласуются с сорбционными показателями R и K_k , представленными в табл. 10.

Для дополнительного исследования особенностей структуры ионитных комплексов Cu^{2+} в сорбентах был привлечен метод ЭПР.

Спектры ЭПР медьсодержащих форм катионита КБ-2Э, полученных сорбцией Cu^{2+} из растворов с различной ионной силой (NaNO_3) представлены на рис. 20. Установлено, что форма спектров не зависит от типа сорбента, и температуры регистрации спектра (77 и 295 К). Спектры оказались одинаково изотропными с параметрами $g_0=2.15$ и шириной линии $\Delta H = 240\text{-}245\text{ G}$. Точно определить параметры ЭПР изолированных катионов Cu^{2+} , их координацию в образцах сорбентов невозможно в силу перекрывания анизотропного сигнала изолированных катионов Cu^{2+} и синглетного сигнала ЭПР ассоциированных катионов Cu^{2+} .

Спектры ЭПР медьсодержащих образцов катионитом КБ-2Э-10 получены при сорбции Cu^{2+} из растворов с ионной силой равной 0,1, 1,0 и 2,0.

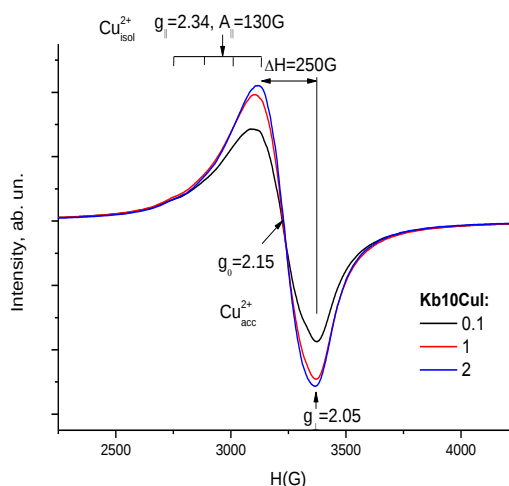


Рисунок 20 – Спектры ЭПР воздушно-сухих образцов катионита КБ-2Э-10 и его комплексов с катионом Cu^{2+} при ионной силе 0,1, 1 и 2 (NaNO_3)

При повышении ионной силы раствора в 10 раз (от 0,1 до 1,0) форма спектра ЭПР не изменяется, увеличивается интенсивность сигнала спектра (30%) и доля изолированных катионов Cu^{2+} . Дальнейшее повышение ионной силы (до 2,0) к существенным изменениям не приводит.

Спектры ЭПР медьсодержащих образцов катионитов Токем-250, КБ-2Э-16 и КБ-2Э-10, полученных сорбцией из растворов в присутствии фоновых ионов Mg^{2+} или Ca^{2+} , практически идентичны спектрам ЭПР показанным на рис. 21. Единственным отличием является несколько меньшая ширина изотропного сигнала, составляющая $\Delta H = 220 \text{ G}$ для катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16 и 200 G для катионита КБ-2Э-10.

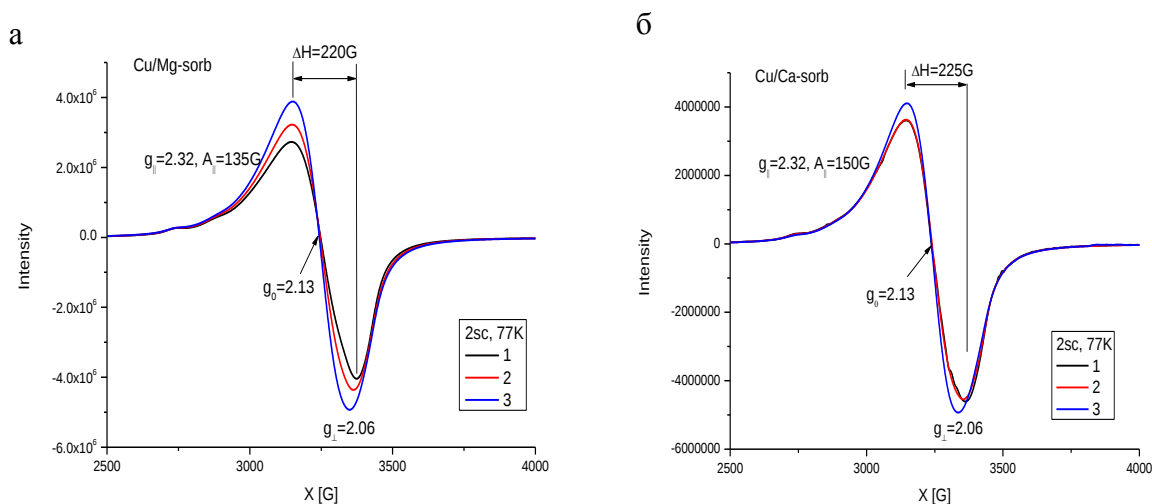


Рисунок 21 – Спектры ЭПР катионов Cu^{2+} (при 77K) стабилизированные в фазе катионитов Токем-250 (1), КБ-2Э-16 (2), КБ-2Э-10 (3) в присутствии фоновых ионов: а – Mg^{2+} , б – Ca^{2+} (Образцы высушены при 25°C).

Спектры ЭПР являются практически изотропными с параметром $g_0=2.13$. Незначительная асимметрия спектра обусловлена спектром ЭПР изолированных катионов Cu^{2+} , присутствующих в образцах в незначительном количестве.

Таким образом, метод ЭПР так же подтверждает слабое влияние состава и концентрации фонового электролита на состояние катионов Cu^{2+} в сорбенте.

ГЛАВА 4. СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} КАРБОКСИЛЬНЫМИ КАТИОНИТАМИ КБ-2Э И ТОКЕМ-250 В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

4.1 Динамика сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами Токем-250 и КБ-2Э-16

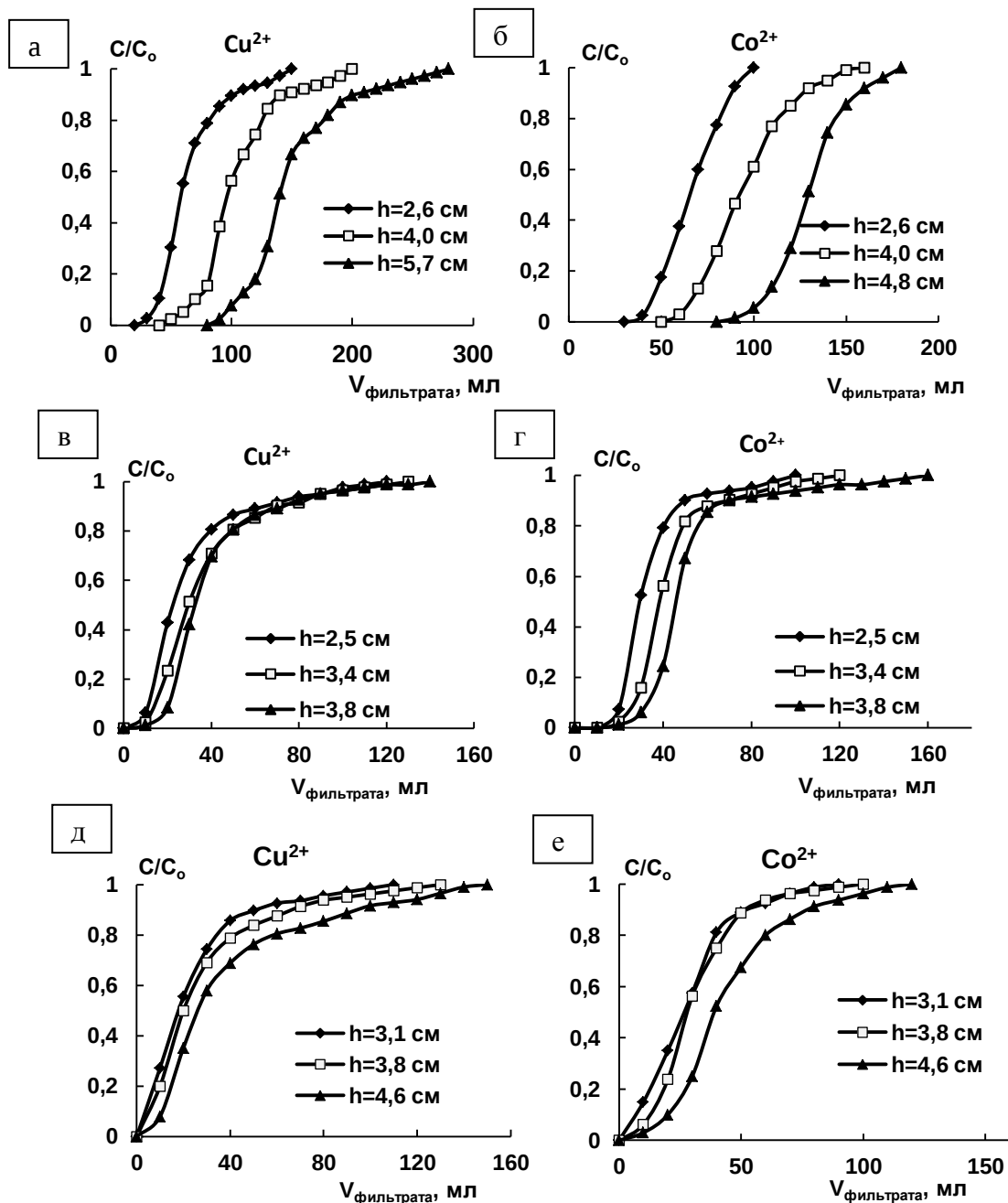
Выбор катионита в качестве наполнителя тест-индикаторных трубок для определения содержания Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} основан не только на избирательности их поглощения в статических условиях, но и динамике сорбции. Динамический режим позволяет получить стационарный хроматографический фронт ионов. Существенно, чтобы ширина фронта была достаточно узкой. В этом случае можно получить зависимость между концентрацией ионов в слое сорбента и высотой заполненного слоя.

Для установления высоты слоя катионитов КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250, на которой формируется стационарный фронт, были получены выходные кривые сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в колонках различной длины. Методика построения выходных кривых и расчета параметров колонки изложена в разделе 2.3.5.

Сорбцию проводили на Na-форме катионитов из растворов нитратов Cu^{2+} и Co^{2+} с концентрацией 0,02 моль/л и ионной силой 0,1 ($NaNO_3$) при постоянной скорости пропускания раствора 1 мл/мин. Выходные кривые и рассчитанные по ним параметры (объемная ширина хроматографического фронта $\Delta V_{0,15-0,85}$, линейная скорость движения средней точки фронта $\omega_{0,5}$, полная динамическая обменная емкость ПДОЕ) приведены на рис. 22 и в табл. 19.

Как видно из рисунка, выходные кривые Co^{2+} имеют более пологий ход по сравнению с кривыми Cu^{2+} и отличаются меньшим размытием участков в начальной и, особенно в завершающей стадии процесса. Это может быть связано с отличиями в кинетике процессов и характере формирования сорбционных фронтов ионов. Размывание конечного участка выходных кривых, видимо, обусловлено замедлением диффузии ионов внутри зерен

катионита, вызванным уменьшением объема гранул с ростом степени их насыщения ионами Me^{2+} , что способствует уменьшению скорости внутренней диффузии.



$I = 0,1$ (фон - NaNO_3); $F=1$ мл/мин

Рисунок 22 – Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} при различной высоте слоя катионитов КБ-2Э-10 (а, б), КБ-2Э-16 (в, г), Токем-250 (д, е)

Результаты эксперимента показывают, что стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя катионита - 2,5 – 3,1 см. Этот вывод подтверждается незначимостью различия значений скорости движения средней

точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты. Формирование стационарного фронта согласуется с высокой избирательностью сорбции целевых ионов. В случае макросетчатого катионита КБ-2Э-16 ширина хроматографического фронта меньше по сравнению с макропористым Токем-250. Расширение фронта сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} на ионите макропористой структуры может быть связано с увеличением вклада внутренней диффузии ионов из-за большего размера зерен (r_z (Токем-250) $\sim 0,03$ см; r_z (КБ-2Э) $\sim 0,02$ см).

В близких условиях опыта ПДОЕ ионитов КБ-2Э ниже, чем Токем-250. Вероятно, пористая структура макросетчатого ионита облегчает проницаемость ионов вглубь зерна сорбента.

Таблица 19 – Параметры динамического процесса сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами КБ-2Э-16, КБ-2Э-10 и Токем-250 в колонках различной высоты

Катионит	$h_{\text{кол.}}$, см	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$V_{\text{нас}}$, мл	$\omega_{0,5}$, см/мин	ПДОЕ, ммоль- экв/г
КБ-2Э-16	Cu^{2+}				
	2,5	34	120	0,10	6,40
	3,4	35	120	0,11	5,92
	3,8	34	140	0,10	5,87
КБ-2Э-10	2,6	48	150	0,04	8,00
	4,0	50	200	0,04	7,90
	5,7	65	280	0,04	8,14
Токем-250	3,1	35	110	0,17	4,82
	3,8	44	130	0,18	4,64
	4,6	62	150	0,18	5,52
КБ-2Э-16	Co^{2+}				
	2,5	21	100	0,09	7,44
	3,4	22	120	0,09	7,60
	3,8	24	160	0,08	7,96
КБ-2Э-10	2,6	35	100	0,04	8,16
	4,0	38	150	0,04	7,12
	4,8	40	180	0,04	8,34
Токем-250	3,1	33	90	0,12	5,88
	3,8	30	100	0,12	5,34
	4,6	42	120	0,12	6,58

Ширина хроматографического фронта ионов зависит от состава раствора. В работе исследовали влияние ионной силы раствора на динамику поглощения Co^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э и Токем-250. Выходные кривые сорбции ионов из растворов с различной ионной силой и рассчитанные динамические характеристики процесса приведены на рис. 23 и в табл. 20.

Согласно данным эксперимента, с ростом концентрации фонового электролита наблюдается расширение хроматографического фронта ионов Co^{2+} и сужение в случае Cu^{2+} . Данный факт можно объяснить уменьшением плотности гидратных оболочек ионов Cu^{2+} , что облегчает их диффузию в зерна катионитов.

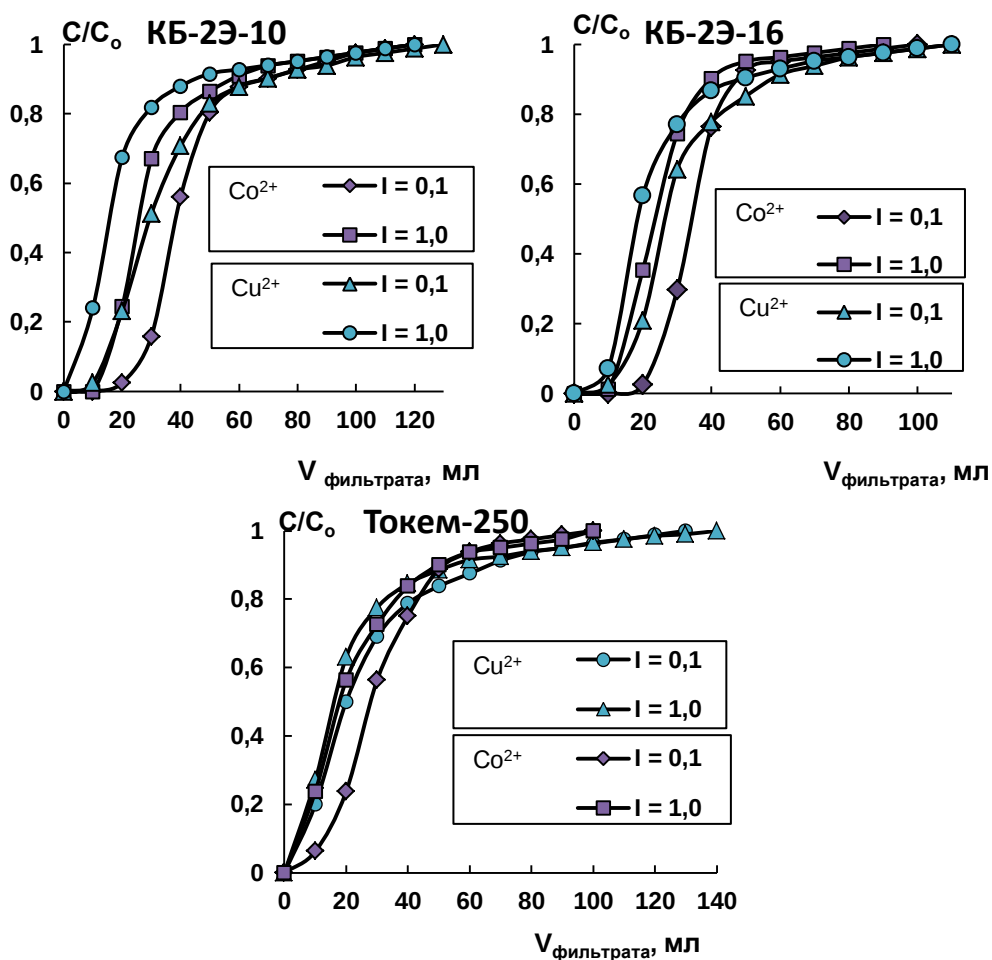


Рисунок 23 – Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами: КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 из растворов с различной ионной силой

С повышением концентрации ионов фона полная динамическая обменная емкость катионитов КБ-2Э по ионам Co^{2+} и Cu^{2+} уменьшается в 1,5 – 2 раза по сравнению с Токем-250. Вероятно, увеличение ионной силы раствора, снижает подвижность полимерного каркаса макросетчатого катионита и усиливается экранирующее действие фоновых ионов на поверхностные функциональные группы сорбента.

Таблица 20 – Параметры динамического процесса сорбции Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 из растворов с различной ионной силой (фоновый электролит – NaNO_3 , $I = 0,1 \div 1,0$)

Ионит	I	Cu^{2+}			Co^{2+}		
		$V_{\text{нас}}$	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	ПДОЕ, ммоль- экв/г	$V_{\text{нас}}$	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	ПДОЕ, ммоль-экв/г
КБ-2Э-10	0,1	110	32	5,22	100	18	6,05
	1,0	110	26	3,35	90	20	3,87
Токем-250	0,1	130	44	4,64	100	30	5,34
	1,0	140	34	4,22	100	34	4,70
КБ-2Э-16	0,1	120	35	5,92	120	22	7,60
	1,0	120	27	2,68	120	29	4,86

Для оценки механизма диффузии ионов в сорбентах и расчета значений эффективных коэффициентов диффузии были построены выходные кривые при различных скоростях фильтрации раствора. Сорбцию проводили из растворов с ионной силой 0,1 в колонках с высотой слоя 3,2 – 4,8 см. Выходные кривые и рассчитанные параметры процесса приведены на рис. 24 и в табл. 21.

Как видно из рис. 24, с ростом скорости пропускания раствора от 1 до 3 мл/мин время до «проскока» ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в фильтрат уменьшается, зона сорбции размывается, снижается полная динамическая обменная емкость, но в случае Co^{2+} ее значение выше, чем для Cu^{2+} (табл. 21).

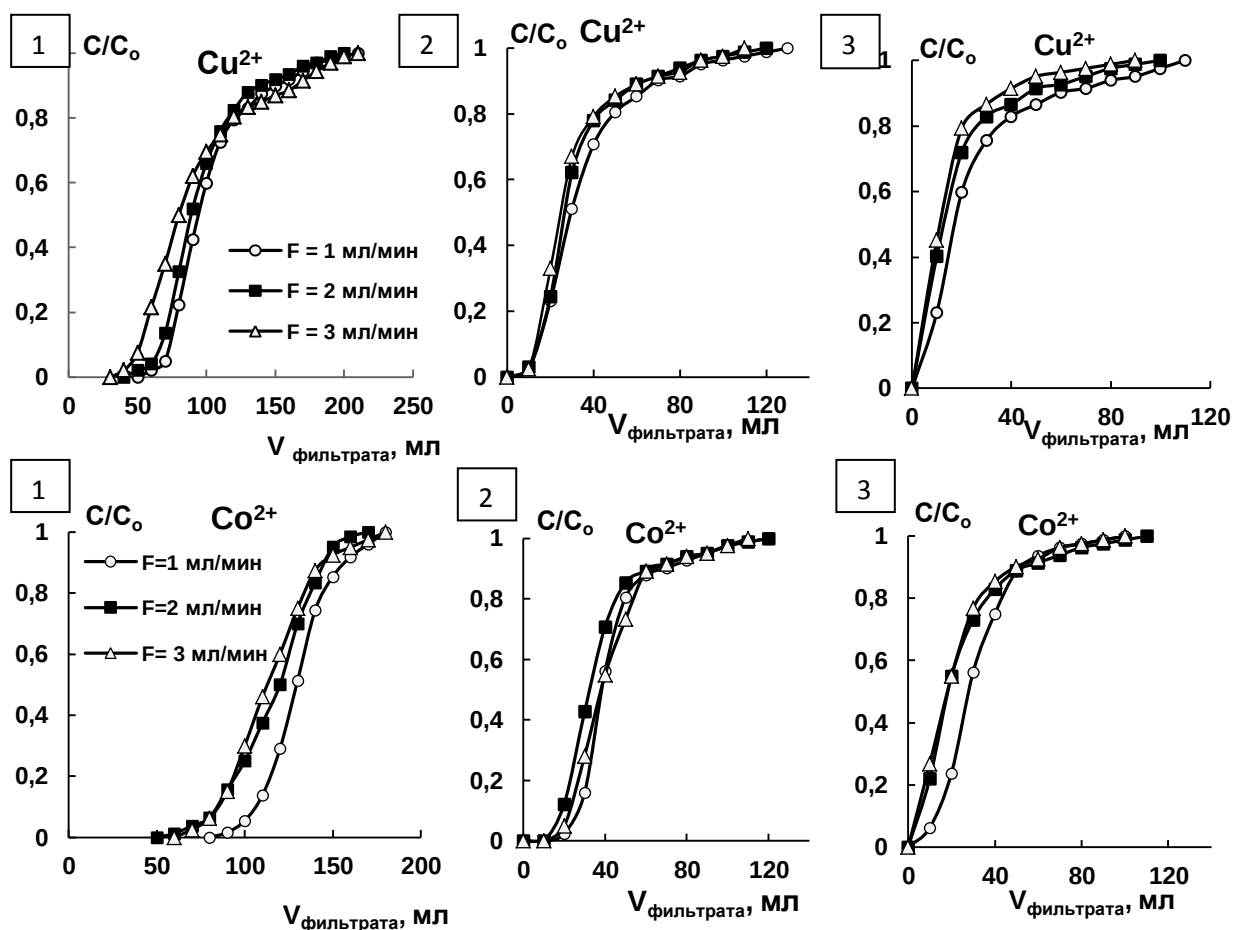


Рисунок 24 – Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами КБ-2Э-10 (1), КБ-2Э-16 (2), Токем-250 (3) при различной скорости фильтрации раствора

По результатам эксперимента были рассчитаны значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии ($D_{\text{эф}}$) ионов Co^{2+} и Cu^{2+} с использованием уравнения Туницкого [80], которое применяется в случае избирательно поглощаемых ионов, формирующих стационарный фронт сорбции.

Уравнение связывает размытие фронта сорбции во времени (τ) с коэффициентом внутренней диффузии (D_a):

$$\tau = (r^2/D_a)(1/\pi^2)[\ln(C_0/\varepsilon) + \ln(6/\pi^2)], \quad (1.19)$$

где r – средний радиус зерна ионита, см;

C_0 – начальная концентрация раствора, моль/л;

ε – минимальная «проскоковая» концентрация поглощаемого иона, моль/л.

Таблица 21 – Параметры динамического процесса сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при различных скоростях фильтрации раствора (F, мл/мин)

Катионит	F	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$V_{\text{нас}}$, мл	$\omega_{0,5}$, см/мин	ПДОЕ ммоль-экв/г
Cu^{2+}					
КБ-2Э-16	1	42	130	0,11	6,50
	2	34	120	0,25	5,76
	3	33	110	0,41	5,50
КБ-2Э-10	1	52	210	0,05	6,49
	2	54	200	0,10	6,22
	3	74	210	0,18	5,86
Токем-250	1	44	130	0,18	4,64
	2	29	100	0,59	2,92
	3	22	90	1,04	2,26
Co^{2+}					
КБ-2Э-16	1	22	120	0,09	7,60
	2	29	120	0,21	6,62
	3	32	110	0,27	7,62
КБ-2Э-10	1	40	180	0,04	8,33
	2	50	170	0,08	7,42
	3	50	180	0,13	7,29
Токем-250	1	30	100	0,12	5,34
	2	32	110	0,42	4,10
	3	34	100	0,63	3,70

Значение τ находят по зависимости величины размытия хроматографического фронта во времени - Δt от $1/F$ (F – объемная скорость фильтрации раствора через слой сорбента), которая имеет линейный характер (рис. 25).

Для нахождения Δt экспериментальные выходные кривые (рис. 30) представляли в координатах $C=f(t)$, где C – концентрация ионов в выходящем растворе, t – время протекания данного объема раствора. Ширину фронта оценивали по времени, прошедшему от появления в растворе наименьшей определяемой концентрации (концентрации «проскока»), равной в условиях опыта 3% от C_0 (в нашем случае $\varepsilon = 6 \cdot 10^{-4}$ моль/л) до достижения в растворе на выходе из колонки концентрации 97% ($C = 0,0194$ моль/л). Значения τ приведены в табл. 22.

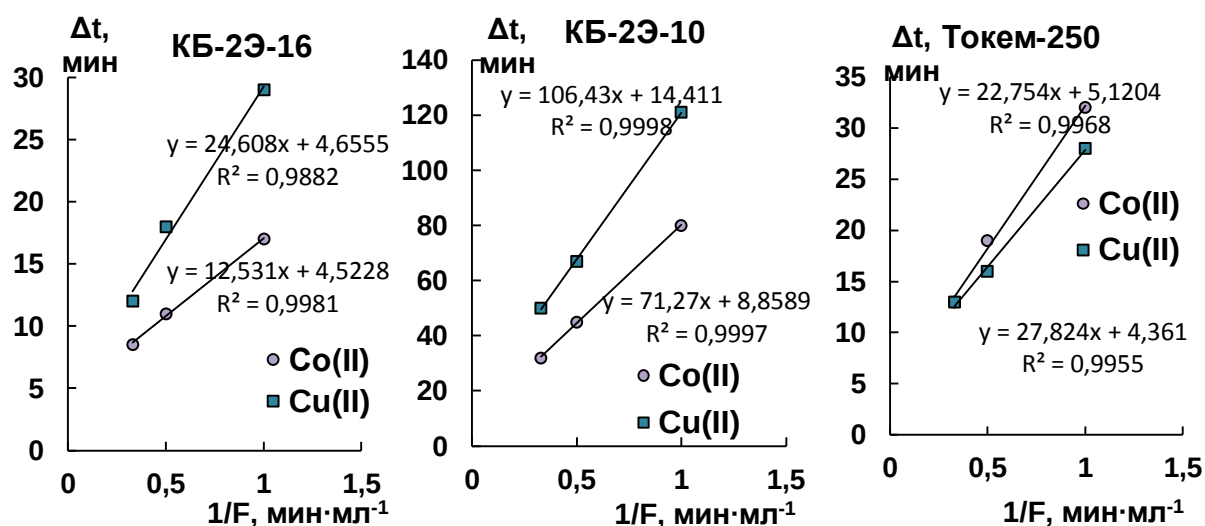


Рисунок 25 – Зависимость ширины хроматографического фронта Co^{2+} и Cu^{2+} от величины, обратной скорости фильтрации раствора

Таблица 22 – Время размытия фронта (мин) сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

Ион \ Ионит	КБ-2Э-10	КБ-2Э-16	Токем-250
Co^{2+}	8,85	4,52	4,36
Cu^{2+}	14,41	4,65	5,12

Результаты расчета D_a представлены в табл. 23.

Таблица 23 – Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

Ион	КБ-2Э-16	КБ-2Э-10	Токем-250	КБС-5,2	КБ-4Пх2
				Литературные данные	
	$D_a, \text{см}^2/\text{с}$				
Cu^{2+}	$4,25 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$ [50]	$3,34 \cdot 10^{-7}$ [82]
Co^{2+}	$4,94 \cdot 10^{-7}$	$2,83 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$	—	—
Методы исследования	Фронтальная хроматография			Метод ограниченного объема раствора	

Полученные значения коэффициентов диффузии ионов Cu^{2+} в катионитах КБ-2Э и Токем-250 удовлетворительно согласуются с литературными данными для карбоксильных катионитов макросетчатой – КБС и макропористой КБ-4П-2 структуры. Значения D_a ионов Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} , что подтверждает

различия скорости диффузии ионов в сорбентах, обусловленное характером их взаимодействия с карбоксильными группами.

Для расширения круга ионов, определяемых с помощью тест-индикаторных трубок с катионитами КБ-2Э-16 или Токем-250, была изучена динамика сорбции ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} . Как было показано при сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} , на выбранных сорбентах ионы образуют более узкий хроматографический фронт. Эксперимент проводили в колонках с высотой слоя ~ 3 см при скорости пропускания раствора 1 мл/мин (рис. 26). Полученные выходные кривые и их рассчитанные параметры представлены на рис 26 и в табл. 24.

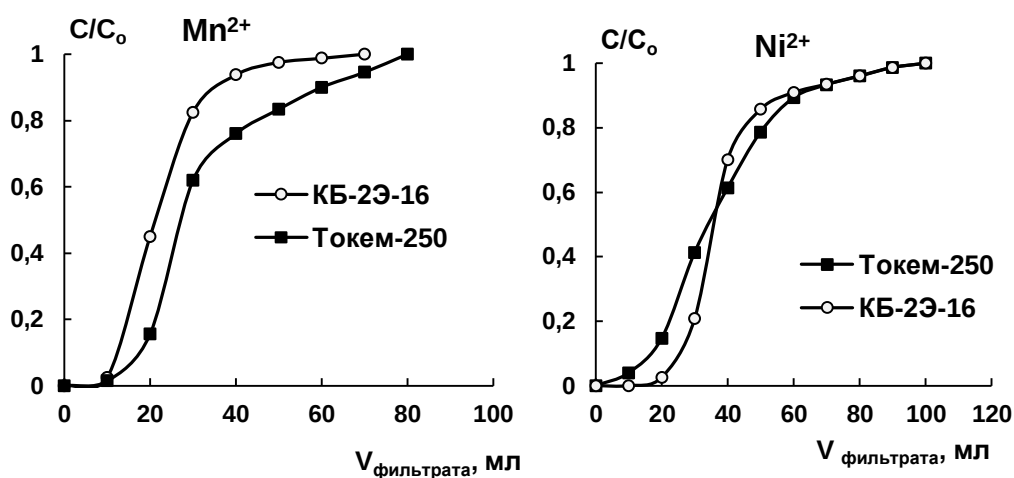


Рисунок 26 – Выходные кривые сорбции ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250

Таблица 24– Динамические характеристики процесса сорбции ионов Mn^{2+} , Ni^{2+} катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250

Катионит	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$V_{нас.}$, мл	ПДОЕ ммоль- экв/г
	Mn^{2+}		
КБ-2Э-16	17	80	5,6
Токем-250	32	90	6,7
	Ni^{2+}		
КБ-2Э-16	22	100	6,6
Токем-250	35	100	

Сравнение выходных кривых Mn^{2+} и Ni^{2+} с аналогичными кривыми ионов Co^{2+} и Cu^{2+} указывает на их сходство. Кривые в основном имеют s-образную

или близкую к ней форму с размытым передним и особенно задним фронтом. Ширина хроматографического фронта ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} достаточно узкая, как и в случае Co^{2+} и Cu^{2+} . Более узкий хроматографический фронт ионов на катионите КБ-2Э-16, по сравнению с Токем-250 (табл. 24), видимо, связан с более мелким зернением.

4.2 Влияние ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на динамику сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} катионитом КБ-2Э

Для оценки возможности разделения зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в колонке и их последующего определения тест-индикаторной трубкой из одной пробы раствора были получены выходные кривые сорбции Ca^{2+} и Mg^{2+} – фоновых ионов питьевых вод. Сорбцию проводили из индивидуальных растворов солей Ca^{2+} и Mg^{2+} с начальной концентрацией $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л, pH $\sim 4,5$, ионной силой 0,1 ($NaNO_3$) и скоростью фильтрации раствора 1 мл/мин. Выходные кривые ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} представлены на рис. 27, для сравнения на этом же рисунке приведены кривые ионов Cu^{2+} и Co^{2+} , полученные в аналогичных условиях.

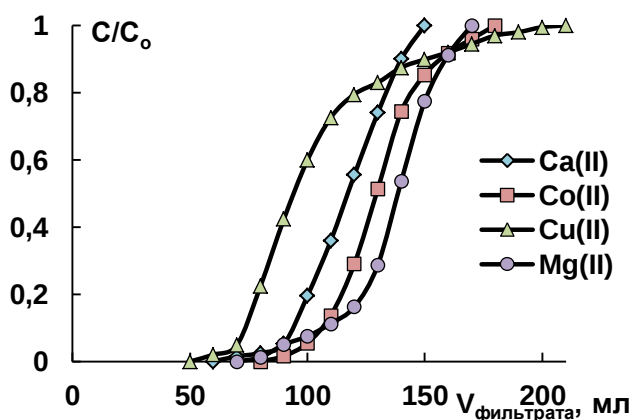


Рисунок 27 – Выходные кривые сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} и Mg^{2+} на катионите КБ-2Э-10

Как видно из рис. 27, выходная кривая ионов Mg^{2+} расположена после кривых Cu^{2+} и Co^{2+} , а кривая ионов Ca^{2+} – между ними, но «проскок» ионов Mg^{2+} в раствор наступает раньше, чем Co^{2+} . Эксперимент показывает, что порядок следования зон ионов в колонке соответствует избирательности поглощения. Так, при пропускании раствора Cu^{2+} и Co^{2+} через колонку верхний

слой сорбента при контакте с раствором сначала окрашивается в голубой цвет, а потом в розовый.

В то же время объем раствора до «проскока» Cu^{2+} меньше, чем Co^{2+} (рис. 27), что связано с различием механизма кинетики сорбции. Проскок ионов Mg^{2+} и Ca^{2+} в первые порции фильтрата наступает позже, чем Cu^{2+} , но раньше чем ионов Co^{2+} . Это может быть связано с более высокой избирательностью сорбции ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} по сравнению с Co^{2+} . Коэффициенты распределения, рассчитанные по начальным участкам выходных кривых (табл. 25) свидетельствуют об уменьшении избирательности в данных условиях в ряду: Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} .

Таблица 25 – Коэффициенты распределения (D , мл/г) ионов Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} на катионите КБ-2Э-10

Cu^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Co^{2+}
303	166	132	86

На практике при сорбции из одной пробы раствора наблюдается четкое разделение зон окрашенных ионов Cu^{2+} и Co^{2+} , за счет поглощения неокрашенных Ca^{2+} и Mg^{2+} . В отсутствие Ca^{2+} и Mg^{2+} хроматографические зоны Cu^{2+} и Co^{2+} фактически перекрываются.

Таким образом, катиониты КБ-2Э и Токем-250 можно использовать в качестве наполнителей тест-индикаторных трубок. Это определяется формированием стационарного фронта сорбции ионов небольшой ширины, что дает возможность проводить не только тестовую, но и количественную оценку содержания ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} и Ni^{2+} в растворе. Тест-трубки с катионитами можно применять при анализе вод с различной степенью минерализации, так как ионная сила раствора оказывает слабое влияние на сорбцию ионов. Разделение окрашенных зон ионов Co^{2+} и Cu^{2+} в присутствии фоновых ионов питьевых вод – Ca^{2+} и Mg^{2+} дает возможность определять два иона из одной пробы раствора.

ГЛАВА 5. СПОСОБЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} В ВОДЕ ТЕСТ-ИНДИКАТОРНОЙ ТРУБКОЙ НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНОГО КАТИОНИТА КБ-2Э

Одним из направлений развития экспресс-анализа природных и сточных вод на содержание тяжелых металлов является гибридные тест-методы, в которых стадия ионообменного концентрирования сочетается с определением примесей в твердой фазе сорбента. Их применение позволяет провести анализ вод в два этапа. На первом этапе можно исключить пробы, в которых содержание тяжелых металлов ниже предельно допустимой концентрации (ПДК). Пробы воды с повышенным содержанием определяемого компонента анализируются на втором этапе более точными методами. Это значительно сокращает время анализа и его стоимость.

Нами показано, что эффективным материалом для создания тест-средств являются карбоксильные катиониты КБ-2Э. Это обусловлено, прежде всего, их повышенной избирательностью к ионам переходных металлов. Катионит обладает так же высокими значениями полной обменной и сорбционной емкости по отношению к ионам d -металлов, что позволяет использовать для их концентрирования и выделения небольшие навески сорбента без дополнительных комплексообразующих реагентов. Макросетчатая структура ионитов обуславливает хорошие кинетические свойства и формирование четких хроматографических зон ионов при проведении процессов в динамических условиях. Отсутствие собственной окраски катионитов позволяет использовать их при разработке индикаторных трубок для определения окрашенных ионов. Катиониты легко регенерируются 2 М HCl , что обуславливает возможность их повторного использования. Разработка тест-средств занимает важное место среди направлений аналитической химии [110], наравне с разработкой высокочувствительных методик.

Оптимизация условий сорбции. Выбор оптимальных условий сорбции для последующего визуального полуколичественного тест-определения Co^{2+} и Cu^{2+} индикаторной трубкой на основе катионитов КБ-2Э включал: скорость

пропускания раствора, высоту слоя катионита, диаметр колонки, подбор состава и концентрации фонового электролита, обеспечивающих разделение определяемых ионов.

Выбор высоты слоя и массы навески катионитов проводился по данным выходных кривых ионов Co^{2+} и Cu^{2+} на катионитах КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 с различной высотой слоя (глава 4). При выборе учитывалась возможность количественного извлечения ионов. Степень сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} вычисляли по формуле:

$$R = \frac{C_o V_{\text{нас.}} - \sum C_i V_i}{C_o V_{\text{нас.}}} \cdot 100\%, \quad (1.20)$$

где $V_{\text{нас.}}$ – объем фильтрата при концентрации, равной C_o ;

$C_i \cdot V_i$ – количество ммоль-экв иона Me^{2+} , не поглощенного сорбентом, в каждой порции фильтрата;

R – степень извлечения, %.

По полученным результатам строили график зависимости степени извлечения от массы сорбента, и выбирали ее оптимальную величину (рис. 28).

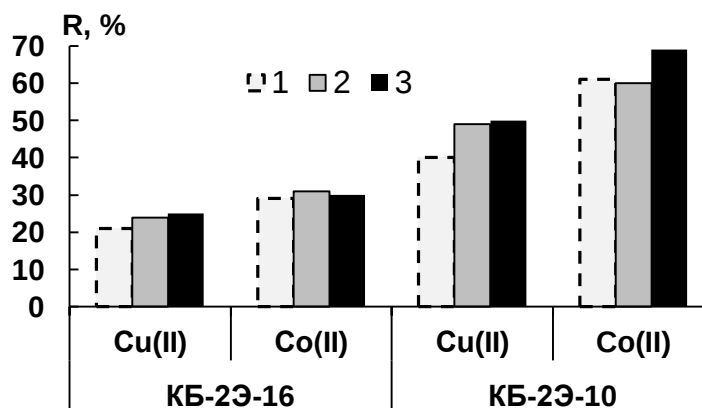


Рисунок 28 – Зависимость степени извлечения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} от массы катионитов КБ-2Э-16: 1 – 0,16 г; 2 – 0,2 г; 3 – 0,24 г;

КБ-2Э-10: 1 – 0,3 г; 2 – 0,5 г; 3 – 0,7 г

Как видно из диаграмм, представленных на рис. 28, степень сорбции возрастает с увеличением массы навески катионитов. В близких условиях опыта количественное извлечение ионов происходит на небольшой навеске сорбентов КБ-2Э-10 – 0,3 г, КБ-2Э-16 – 0,16 г, что соответствует высоте слоя

катионита 2,6 и 2,5 см соответственно. Однако, такая высота слоя сорбента сужает диапазон определяемых содержаний и при концентрации Cu^{2+} и $\text{Co}^{2+} \sim 3 - 4$ мг/л слой катионита окрашивается полностью, что затруднит определение ионов по длине зоны. В связи с этим была выбрана высота слоя КБ-2Э-10 4 см, КБ-2Э-16 – 3,4 см.

Скорость пропускания раствора устанавливалась по данным выходных кривых ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на катионитах КБ-2Э-10 и КБ-2Э-16 полученных при различных скоростях фильтрации раствора. Зависимость степени извлечения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} от скорости пропускания раствора показана на рис. 29.

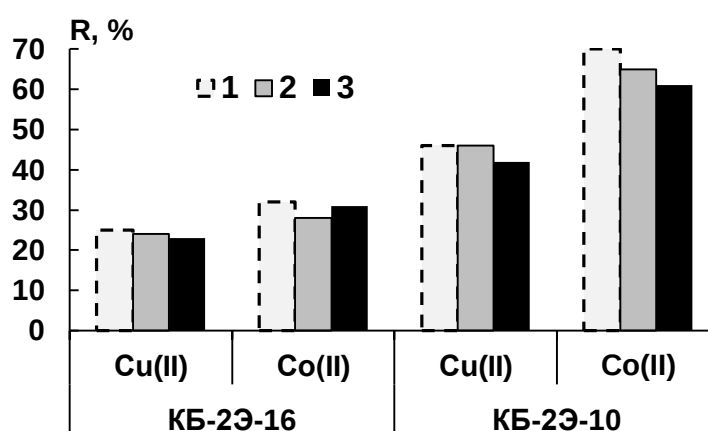


Рисунок 29 – Степень извлечения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами КБ-2Э-16, КБ-2Э-10 при различной скорости фильтрации раствора:

1 – 1 мл/мин; 2 – 2 мл/мин; 3 – 3 мл/мин

Видно, что с ростом скорости от 1 до 3 мл/мин степень сорбции уменьшается, причем для Co^{2+} этот показатель изменяется сильнее по сравнению с Cu^{2+} , что может быть связано с отличиями в кинетике поглощения ионов. Максимальная степень извлечения достигается при скорости фильтрации 1мл/мин для обоих ионов. Поэтому скорость 1 мл/мин можно считать оптимальной.

Так как в реальных объектах концентрация примесей Cu^{2+} и Co^{2+} ниже, чем 0,02 моль/л, дальнейшие исследования проводились в растворах с концентрацией ионов близкой к ПДК.

Существенное влияние на формирование зон ионов могут оказывать фоновые электролиты. В качестве ионов фона были выбраны добавки кальция и магния. Состав и концентрации растворов указаны в таблице.

Таблица 26 – Состав растворов для разделения зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} на катионите КБ-2Э-10 ($h_{\text{слоя}} = 4$ см; $\text{pH} \sim 4,5$)

Исходные концентрации ионов в растворе, моль/л				Общая ионная сила (NaNO_3)	Наличие разделения зон ионов
Cu^{2+}	Co^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}		
$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—	—	0,1	—
		0,01	—	0,1	$\pm$
				0,5	+
$1,5 \cdot 10^{-4}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,01	—	0,5	+
			0,01		+
		—	0,01		+

На единичное определение Cu^{2+} или Co^{2+} не оказывает влияния присутствие ионов фона в концентрации $\sim 0,01 - 1$ моль/л. Установлено, что зоны Cu^{2+} и Co^{2+} в отсутствие ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} фактически перекрываются, а эффект разделения появляется при их добавлении. Таким образом, показано, что главные ионы природных вод играют роль разделяющих ионов. Повышение ионной силы раствора способствует уменьшению набухаемости и тем самым формированию контрастных зон ионов.

Влияние диаметра колонки на разделение зон ионов Cu^{2+} и Co^{2+} изучали при сорбцию из растворов с концентрацией Cu^{2+} и $\text{Co}^{2+} - 5 \cdot 10^{-4} \text{ М}$; $\text{Ca}^{2+} - 0,01 \text{ М}$, ионной силой 0,5 (NaNO_3), $\text{pH} \sim 4,5$ скорость пропускания раствора 1 мл/мин. Наиболее четкое разделение зон происходит на колонке диаметром 5 мм. Дальнейшее уменьшение ширины повышается роль гидродинамических факторов.

Таким образом, наиболее четкое разделение хроматографических зон ионов происходит в колонке диаметром 5 мм с высотой слоя сорбента $\sim 3,4 - 4$ см при скорости пропускания раствора 1 мл/мин и наличии ионов $\text{Na}^+ \sim 0,5$ моль/л, Ca^{2+} или $\text{Mg}^{2+} \sim 0,01$ моль/л. Среда растворов должна соответствовать $\text{pH} \sim 4,5$ для предотвращения гидролиза Cu^{2+} .

5.1 Способ определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора

Многие индикаторные системы на основе катионитов позволяют определять только один ион из раствора, при этом сорбент предварительно модифицируется реагентами, что ведет к дополнительным расходам. Определение из одной пробы раствора таких ионов, как Cu^{2+} и Co^{2+} , затруднено из-за отсутствия селективных аналитических реагентов. Если дополнительный реагент избирателен к обоим ионам, то возникает необходимость маскировки одного из них перед определением другого.

В предлагаемой нами методике тест-определения Cu^{2+} и Co^{2+} в качестве тест-системы используется стеклянная трубка с внутренним диаметром 0,5 см, заполненная Na-формой катионита КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16 на высоту слоя 3,5 – 4 см. Содержание ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в растворе должно быть $\sim 0,1$ мг/л, суммарная концентрация ионов фона Na^+ и $\text{Ca}^{2+} \sim 1$ моль/л; pH $\sim 4,5$. При пропускании раствора через трубку происходит разделение хроматографических зон ионов. Верхний слой сорбента окрашивается в синий цвет, характерный для ионов Cu^{2+} , а нижний слой – в розовый цвет, характерный для Co^{2+} . Полуколичественная оценка содержания примесей проводится визуально по длине окрашенного слоя катионита.

Построение градуировочных графиков. Для построения градуировочного графика к 25 мл аликвоты стандартного раствора Co^{2+} и Cu^{2+} (pH $\sim 4,5$) заданной концентрации добавляли 2,125 г NaNO_3 и 0,059 г $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Значение pH раствора довели до 4,5 добавлением азотной кислоты или гидроксида натрия. Раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин через стеклянную трубку, заполненную катионитом КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16. После сорбции измеряли длину окрашенных зон ионов в слое катионита. По полученным данным строили градуировочные графики (рис. 30).

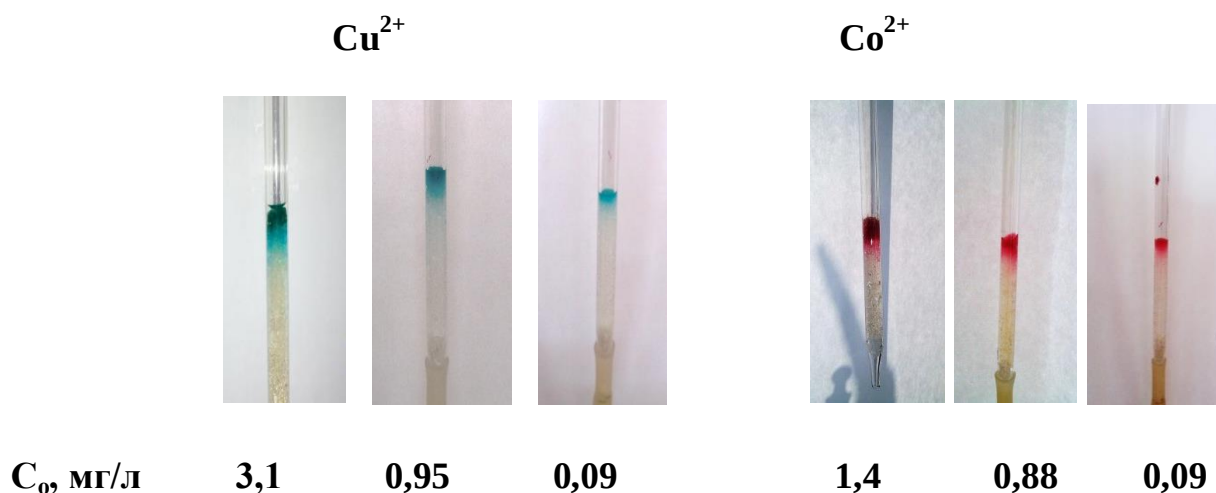


Рисунок 30 – Изменение длины окрашенной зоны ионов Cu^{2+} или Co^{2+} в слое катионита КБ-2Э с увеличением их концентрации в сорбенте

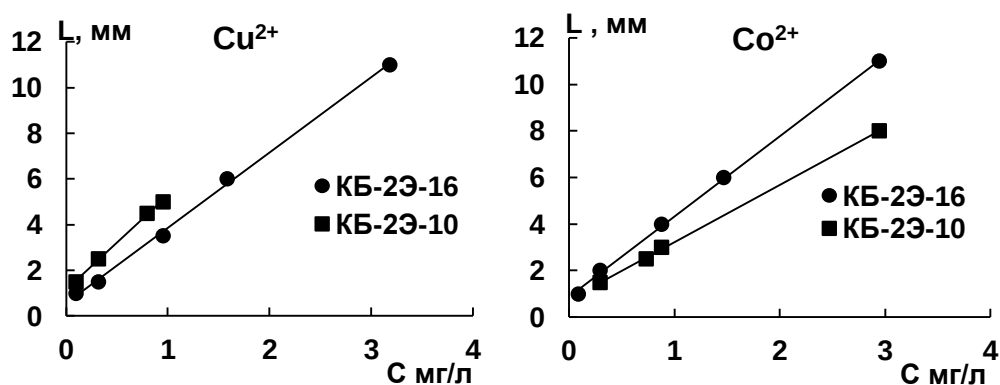


Рисунок 31 – Градуировочные зависимости для определения концентрации ионов Cu^{2+} и Co^{2+}

Уравнения, аппроксимирующие градуировочные прямые, получены методом наименьших квадратов с помощью компьютерной программы Microsoft Excel:

- для Cu^{2+} КБ-2Э-16: $y = 3,30x + 0,56$
 - КБ-2Э-10: $y = 4,11x + 1,15$
 - для Co^{2+} КБ-2Э-16: $y = 3,45x + 0,88$
 - КБ-2Э-10: $y = 2,45x + 0,77$
- $\left. \begin{array}{l} \text{для } \text{Cu}^{2+} \\ \text{для } \text{Co}^{2+} \end{array} \right\} R^2 = 0,99$

где y – это длина окрашенной зоны катионита в мм, x – концентрация ионов Me^{2+} в анализируемом растворе в мг/л, R^2 – коэффициент корреляции.

Таким образом, линейность градуировочных графиков соблюдается в интервале концентраций (мг/л): $3,1 \div 0,09$ (Cu^{2+}); $2,9 \div 0,09$ (Co^{2+}) с коэффициентами корреляции близкими к 1. При совместном определении ионов Co^{2+} и Cu^{2+} градуировочные зависимости сохраняются.

Аналитические характеристики, проверка правильности и воспроизводимости способа тест-определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из одной пробы раствора. Важной характеристикой аналитической методики является предел обнаружения примеси. Предел обнаружения ионов рассчитывали как отношение утроенного стандартного отклонения, найденного по методу наименьших квадратов для минимально определяемой концентрации, к тангенсу угла наклона градуировочной прямой. Согласно расчету, предел обнаружения ионов ниже для тест-трубки на основе КБ-2Э-16 и составляет для меди(II) – 0,016 мг/л, для кобальта(II) – 0,045 мг/л (табл. 27).

Таблица 27 – Аналитические характеристики определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} с помощью тест-индикаторной трубки на основе катионита КБ-2Э

(n = 3, P = 0,95)

Катионит	Ион	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
КБ-2Э-10	Cu^{2+}	0,09 – 1,0	0,03
	Co^{2+}	0,29 – 2,95	0,06
КБ-2Э-16	Cu^{2+}	0,09 – 3,18	0,016
	Co^{2+}	0,09 – 2,95	0,045

При изучении мешающего влияния посторонних ионов к 25 мл аликвоты стандартного раствора Co^{2+} и Cu^{2+} (рН ~ 4,5) добавляли мешающий компонент в количестве, сопоставимом с содержанием определяемого иона. Полученный раствор пропускали через индикаторную трубку с катионитом КБ-2Э. После проводили определение содержания ионов Co^{2+} и Cu^{2+} по длине окрашенных зон. При отсутствии размытия окрашенных зон проделывали новый эксперимент с увеличением концентрации мешающего компонента. За порог мешающего влияния принимали такую концентрацию постороннего иона, при которой длина окрашенной зоны размывалась не более чем на 0,5 мм.

Допустимое количественное соотношение посторонних ионов при определении Cu^{2+} и Co^{2+} ($C_0 = 6 \cdot 10^{-4} \text{ М}$) по предлагаемой нами методике показано в табл. 28. Видно, что для обоих сорбентов допустим 10-кратный и более избыток ионов натрия, магния(II), кальция(II), бария(II), стронция(II). Ионы никеля(II), марганца(II), алюминия(III) оказывают большее мешающее влияние. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} при содержании более 0,05 мг/л необходимо маскировать 0,1М NaF.

Таблица 28 – Допустимые соотношения посторонних ионов при определении Cu^{2+} и Co^{2+} (погрешность не превышает 30%)

Определяемые ионы	Посторонние ионы								
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}
Cu^{2+}	1:2000	1:150		1:10	1:20	1:10	1:20	1:20	1:3
Co^{2+}	1:2000	1:100		1:3	1:10	1:10	1:10	1:15	1:2

Для проверки воспроизводимости результатов определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} тест-индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э сорбцию проводили из водно-солевых модельных растворов. Эксперимент повторяли 3-5 раз. Результаты представлены в табл. 29.

Таблица 29 – Результаты определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в растворах индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э

($h_{\text{слоя}} \sim 3 - 4 \text{ см}$; $C_0(\text{Ca}^{2+}) = 0,01 \text{ М}$; $I = 0,5(\text{NaNO}_3)$; $\text{pH} \sim 4,5$) $n = 5$, $P = 0,95$

Определяемый ион	Введено	Найдено	Относительное стандартное отклонение ($S_r = S_x/C_{cp.}$)	R, %
	мг/л			
Катионит КБ-2Э-10				
Cu ²⁺	0,79	0,73 ± 0,19	0,10	92,4
Co ²⁺	0,74	0,70 ± 0,17	0,10	94,6
Катионит КБ-2Э-16				
Cu ²⁺	0,32	0,33 ± 0,10	0,11	103,1
Co ²⁺	0,88	0,87 ± 0,20	0,10	98,9

Правильность определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из одной пробы раствора подтверждали методом «введено-найденно». Для ее характеристики

использовали процентную меру правильности (R, %), рассчитанную как отношение найденной концентрации к введенной в пробу [130].

Анализ данных таблицы показывает, что различия введенных и найденных содержаний ионов находятся в пределах погрешности опыта. Процентная мера правильности при определении ионов из одной пробы модельного раствора составила 92 – 103 %. Относительное стандартное отклонение, характеризующее точность и воспроизводимость анализа, не превышает 0,11. Таким образом, способ определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} тест-индикаторной трубкой на основе катионита КБ-2Э в модельных водно-солевых растворах можно считать воспроизводимым и правильным.

Определение массового содержания примесей ионов меди(II) и кобальта(II) с помощью тест-индикаторной трубки в реальных объектах. Разработанный способ определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} тест-индикаторной трубкой на основе катионита КБ-2Э был апробирован на водах г. Томска и минеральных водах. Состав и типы анализируемых вод приведен в табл. 30.

Таблица 30 – Состав анализируемых питьевых и минеральных вод

Реальный объект	Содержание ионов, мг/л			
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Na и K	Гидрокарбонаты
Вода различного типа г. Томска				
Водопроводная	18 – 30	50 – 70	–	–
Минеральные воды				
«Дупленская»	8 – 60	10 – 60	300 – 1700	90 – 450
«Bon aqua»	<50	<80	<20	<150
«Карачинская»	<50	<25	500 – 800	800 – 1100
«Ессентуки 4»	>100	>150	2000 – 3000	3400 – 4800

Ход определения. В анализируемый объем (25 мл) водопроводной воды добавляли навески NaNO_3 и $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ для создания ионной силы 1. Доводили pH до ~ 4,5 добавками NaOH или HNO_3 . При пропускании раствора через слой катионита КБ-2Э-10 окрашивания сорбента в индикаторной трубке не наблюдалось, что можно объяснить содержанием ионов Cu^{2+} и Co^{2+} ниже уровня минимально определяемой концентрации. Для проверки методики в анализируемый объем (25 мл) водопроводной воды вводили добавки

стандартных растворов Cu^{2+} и Co^{2+} и фоновые компоненты. Введенная концентрация Cu^{2+} составляла 0,32 и 0,95 мг/л, Co^{2+} – 0,88 мг/л. Раствор пропускали через индикаторную трубку, в результате происходило окрашивание слоя катионита в характерные для Cu^{2+} и Co^{2+} цвета. Концентрацию ионов в растворе рассчитывали по градуировочным графикам (рис. 31).

Анализ воды из скважины и минеральных вод проводили аналогично анализу водопроводной воды г. Томска. Правильность определения доказывали методом «введено-найденно» (табл. 31).

Таблица 31 – Результаты проверки правильности определения Cu^{2+} и Co^{2+} в реальных объектах индикаторными трубками с катионитами КБ-2Э

(n = 3, P = 0,95)

Реальный объект	Ион	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S _r	R, %
Катионит КБ-2Э-10					
Водопроводная (г. Томск)	Cu^{2+}	0,95	$0,98 \pm 0,26$	0,06	103,1
	Co^{2+}	0,88	$0,80 \pm 0,13$	0,17	90,9
Минеральная («Дупленская»)	Cu^{2+}	0,95	$1,05 \pm 0,10$	0,13	110,5
	Co^{2+}	0,88	$0,71 \pm 0,20$	0,28	80,7
Минеральная («Ессентуки 4»)	Cu^{2+}	0,95	$0,93 \pm 0,12$	0,10	97,9
	Co^{2+}	0,88	$0,94 \pm 0,08$	0,09	106,8
Катионит КБ-2Э-16					
Вода различного типа г. Томска					
Водопроводная	Cu^{2+}	0,32	$0,34 \pm 0,05$	0,11	109,4
	Co^{2+}	0,88	$0,90 \pm 0,10$	0,02	102,3
Скважина	Cu^{2+}	0,32	$0,35 \pm 0,17$	0,11	109,4
	Co^{2+}	0,88	$0,90 \pm 0,10$	0,06	102,3
Минеральные воды					
«Вон aqua»	Cu^{2+}	0,32	$0,36 \pm 0,15$	0,11	112,5
	Co^{2+}	0,88	$0,92 \pm 0,17$	0,04	104,5
«Карачинская»	Cu^{2+}	0,32	$0,37 \pm 0,21$	0,13	115,6
	Co^{2+}	0,88	$0,93 \pm 0,24$	0,10	105,6
«Ессентуки 4»	Cu^{2+}	0,32	$0,30 \pm 0,19$	0,15	93,7
	Co^{2+}	0,88	$0,94 \pm 0,34$	0,09	108,8

Процентна мера правильности определения ионов в реальных объектах имеет большие отклонения от 100% по сравнению с модельными растворами.

Это может быть связано с влиянием фоновых ионов в реальных объектах на определение ионов. Однако, результат определения Cu^{2+} и Co^{2+} тест-трубкой с катионитом КБ-2Э из одной пробы раствора можно считать воспроизводимым (S_r не более 0,28) и правильным. Методика позволяет определять два иона из одной пробы раствора, характеризуется простотой определения, воспроизводимостью и точностью анализа, сопоставимой с литературными данными [131 – 134].

5.2 Способ определения ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора тест-индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э-16

Высокая избирательность поглощения Mn^{2+} и Cu^{2+} , формирование четких хроматографических зон позволили использовать катионит КБ-2Э-16 в качестве наполнителя тест-индикаторной трубки при разработке способа определения Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора.

В качестве трубки использовали стеклянную колонку диаметром 0,5 см, заполненную катионитом КБ-2Э-16 на высоту 3,5 см. Через слой сорбента пропускали со скоростью 1 мл/мин 25 мл анализируемого раствора, содержащего ионы Mn^{2+} и Cu^{2+} . Слой сорбента окрашивался в синий цвет в результате поглощения Cu^{2+} . Далее измеряли длину окрашенного слоя и по уравнению градуировочного графика рассчитывали содержание ионов Cu^{2+} в анализируемом растворе (рис. 32). Затем к сорбенту прибавляли 2-3 капли раствора формальдоксима с концентрацией, используемой при фотоколориметрическом определении Mn^{2+} , и 3-4 капли 2 М раствора NaOH. В течение 5 минут синяя окраска исчезала, а слой сорбента окрашивался в красно-коричневый цвет, характерный для комплексов Mn^{2+} с формальдоксимом. Содержание ионов Mn^{2+} определяли аналогично Cu^{2+} .

Преимущество способа заключается в возможности определения меди(II) и марганца(II) из одной пробы раствора за 20 минут без использования дорогостоящих реагентов.

Построение градуировочных графиков. Для построения градуировочного графика к 25 мл аликвоты стандартного раствора Mn^{2+} и Cu^{2+} заданной концентрации довели значение pH до 4,5 добавлением гидроксидов солянокислого или гидроксида натрия, ионную силу поддерживали постоянной 0,1 (NaNO_3). Полученный раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин через индикаторную трубку, заполненную Na-формой катионита КБ-2Э-16. При пропускании раствора слой ионита окрашивался в синий цвет за счет ионов Cu^{2+} . Измеряли длину окрашенной зоны катионита. После этого к сорбенту прибавляли 2-3 капли 0,04% раствора формальдоксима и 0,8% NaOH. В течение 5 минут синяя окраска слоя исчезала, и появлялся красно-коричневый цвет, характерный для комплексных ионов Mn^{2+} с формальдоксимом. Содержание Mn^{2+} и Cu^{2+} в анализируемом растворе рассчитывали по уравнениям градуировочных графиков.

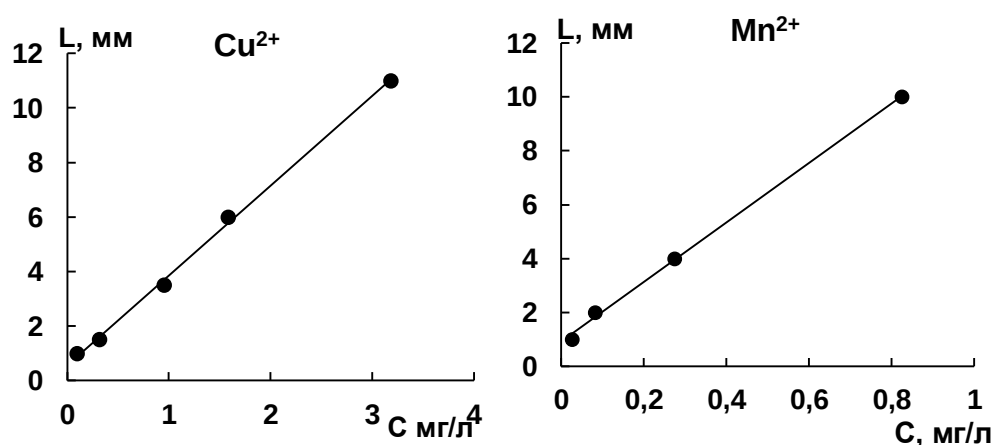


Рисунок 32 – Градуировочные зависимости для определения Mn^{2+} и Cu^{2+}

- для Cu^{2+} : $y = 3,29 + 0,56 (R^2 = 0,99)$
- для Mn^{2+} : $y = 11,07x + 0,90 (R^2 = 0,99)$

Аналитические характеристики и результаты проверки правильности, воспроизводимости способа тест-определения ионов Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора. Аналитические характеристики методик определения Cu^{2+} и Mn^{2+} из одной пробы раствора индикаторной трубкой на основе КБ-2Э-16 приведены в табл. 32. Видно, что зависимость длины окрашенной зоны от концентрации ионов в растворе линейна в диапазоне: для

Cu^{2+} – (0,095 – 3,18) мг/л, а для Mn^{2+} – (0,03 – 0,82) мг/л (рис. 38). Линейность подтверждается коэффициентами корреляции близкими к единице. Предел обнаружения ионов Cu^{2+} составляет 0,016 мг/л, а Mn^{2+} – 0,003 мг/л. Время проведения анализа ~ 20 минут.

Таблица 32 – Аналитические характеристики методик определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} с помощью индикаторной трубки на основе катионита КБ-2Э-16
(n = 3, P = 0,95)

Ион	Диапазон определяемых содержаний, мг/л	Предел обнаружения, мг/л
Cu^{2+}	0,095 – 3,18	0,016
Mn^{2+}	0,03 – 0,82	0,003

Мешающее влияние посторонних ионов на определение Cu^{2+} и Mn^{2+} изучали согласно описанию в разделе 5.1, результаты исследования приведены в табл. 33. Установлено, что наибольшее мешающее влияние на определение меди(II) и марганца(II) из одной пробы раствора оказывают ионы никеля(II), и алюминия. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} при содержании более 0,05 мг/л маскируются 0,1М NaF.

Таблица 33 – Допустимые соотношения посторонних ионов при определении Cu^{2+} и Mn^{2+}

Определяемые ионы	Посторонние ионы								
	Na^+	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ni^{2+}	Mn^{2+}	Zn^{2+}	Ba^{2+}	Sr^{2+}	Al^{3+}
Cu^{2+}	1:2000	1:150		1:10	1:20	1:10	1:20	1:20	1:3
Mn^{2+}	1:2000	1:10		–	–	–	1:10	1:15	

Для проверки воспроизводимости результатов определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} тест-трубкой с катионитом КБ-2Э-16 из одной пробы модельного раствора проводили 3-5 определений. По полученным данным рассчитывали абсолютное и относительное стандартное отклонение. Правильность определения Cu^{2+} и Mn^{2+} доказывали методом «введено-найдено» и оценивали по процентной мере правильности. Результаты представлены в табл. 34.

Таблица 34 – Результаты проверки воспроизводимости и правильности определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э-16 ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ион	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	$S_{\text{г.}}$	R, %
Модельный раствор				
Cu^{2+}	0,32	$0,33 \pm 0,10$	0,11	103,1
Mn^{2+}	0,27	$0,28 \pm 0,03$	0,04	103,7

Согласно данным табл. 27 различия введенных и найденных содержаний ионов находятся в пределах погрешности опыта. Относительное стандартное отклонение не выше $\sim 0,11$ и сопоставимо с литературными данными [102, 119, 135]. Процентная мера правильности определения введенных добавок ионов составила $\sim 103\%$.

Определение Cu^{2+} и Mn^{2+} тест-индикаторной трубкой в реальных объектах. Разработанный способ определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} тест-индикаторной трубкой на основе катионита КБ-2Э был апробирован на водах г. Томска и минеральных водах.

В анализируемый объем (25 мл) водопроводной воды добавляли гидроксиламмин солянокислый до $\text{pH} \sim 4,5$. При пропускании раствора через слой катионита КБ-2Э-16 в индикаторной трубке окрашивание сорбента в синий цвет не наблюдалось, что можно объяснить содержанием ионов Cu^{2+} ниже уровня минимально определяемой концентрации. После добавления 2-3 капель формальдоксима и NaOH к сорбенту появлялась красно-коричневая окраска слоя сорбента, что свидетельствовало о наличии ионов Mn^{2+} в воде. Содержание ионов рассчитывали по уравнениям градуировочных графиков. Для проверки правильности методики в анализируемый объем (25 мл) водопроводной воды добавляли известный объем стандартных растворов Cu^{2+} и Mn^{2+} . Введенная концентрация Cu^{2+} составляла 0,32 мг/л, Mn^{2+} – 0,28 мг/л. Полученный раствор пропускали через тест-трубку, и далее, с добавлением всех перечисленных выше компонентов, определяли ионы Cu^{2+} и Mn^{2+} в сорбенте. Концентрацию Cu^{2+} и Mn^{2+} в растворе рассчитывали по градуировочным графикам (рис. 32). Анализ воды из скважины и минеральных

вод проводили аналогично анализу водопроводной воды. Правильность методики устанавливали методом «введено-найденно». Данные представлены в табл. 35.

Таблица 35 – Результаты определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} в водопроводной и минеральной воде индикаторной трубкой на основе катионита КБ-2Э-16
($n = 3$, $P = 0,95$)

Реальный объект	Ион	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r	R, %
Вода различного типа г. Томска					
Водопроводная	Cu^{2+}	0,32	$0,35 \pm 0,21$	0,18	109,4
	Mn^{2+}	0,27	$0,29 \pm 0,06$	0,07	107,4
Скважина	Cu^{2+}	0,32	$0,35 \pm 0,30$	0,22	109,4
	Mn^{2+}	0,27	$0,30 \pm 0,09$	0,10	111,1
Минеральные воды					
«Карачинская»	Cu^{2+}	0,32	$0,38 \pm 0,18$	0,18	118,7
	Mn^{2+}	0,27	$0,31 \pm 0,14$	0,10	114,8
«Есентуки 4»	Cu^{2+}	0,32	$0,30 \pm 0,19$	0,15	93,7
	Mn^{2+}	0,27	$0,32 \pm 0,14$	0,10	118,5

Согласно данным табл. 35, различия введенных и найденных содержаний ионов находятся в пределах погрешности опыта. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,3. Величина процентной меры правильности зависит не от типа определяемого иона, а от состава раствора. Определение Cu^{2+} и Mn^{2+} из одной пробы анализируемых вод показало, что разработанный способ является правильным ($R = 93 - 118\%$).

Полученные данные подтверждают пригодность предложенных индикаторных трубок для тестового полуколичественного определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} в питьевых водах.

ВЫВОДЫ

1. Исследована избирательность сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Nd^{3+} катионитами макросетчатой КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и макропористой Токем-250 структуры в статических условиях. Установлено повышение избирательности поглощения ионов сильноосшитыми сорбентами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 в ряду: $Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+}$; Токем-250 - $Co^{2+} < Ni^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+} < Nd^{3+}$. Коэффициенты распределения ионов на макросетчатых сорбентах на 1-2 порядка больше, чем на макропористом. Различия в избирательности, согласно ИК, ЭСДО, ЭПР-спектрам солевых форм катионитов, связаны со структурой формирующихся ионитных комплексов металлов.
2. Присутствие фоновых ионов – Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} при сорбции катионов Co^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 уменьшает степень извлечения и коэффициент концентрирования катионов d -металлов. Ионы Ca^{2+} оказывают большее влияние на сорбционные показатели по сравнению с ионами Mg^{2+} . Методом ЭСДО установлено, что ионы фона Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^{+} не оказывают существенного влияния на октаэдрическую координацию d -металлов по кислороду.
3. В спектрах ЭПР катионов Cu^{2+} , сорбированных из растворов в присутствии Na^{+} , Mg^{2+} или Ca^{2+} , отмечается наличие изолированных и ассоциированных катионов Cu^{2+} .
4. По данным выходных кривых сорбции Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} и Nd^{3+} катионитами КБ-2Э и Токем-250 в зависимости от высоты слоя сорбента, концентрации фонового электролита, скорости пропускания раствора показано, что хроматографические зоны ионов с более четкими границами формируются на катионитах макросетчатой структуры на высоте слоя ~ 3 см.
5. Эффективным наполнителем индикаторных трубок для визуального полуколичественного и скринингово анализа соленых и пресных вод на содержание ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора является катионит КБ-2Э-16, на котором формируются более четкие границы зон ионов.

6. На катионитах марки КБ-2Э получено разделение хроматографических зон ионов Co^{2+} и Cu^{2+} при их совместном присутствии в растворе подбором состава и концентрации фоновых ионов (Na^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+}), Mn^{2+} и Cu^{2+} – за счет выбора аналитического реагента. Увеличение ионной силы раствора от 0,1 до 1 оказывает слабое влияние на разделение зон и степень размывания их границ.
7. Оптимизированы условия тест-определения ионов Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора. Определены метрологические характеристики методик. Наименьший предел обнаружения ионов получен на катионите КБ-2Э-16 и составляет для Cu^{2+} – 0,045 мг/л, для Co^{2+} – 0,23 мг/л, для Mn^{2+} – 0,003 мг/л. Правильность определения доказана методом «введено – найдено» и по стандартным образцам. По разработанной методике проведен анализ реальных объектов на содержание Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} .

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование для целей химического анализа / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, А.А. Моросанова, Е.И. Дмитриенко // Успехи химии. – 2005. – Т. 74, № 1. – С. 41–62.
2. Золотов Ю.А. Химические тест-методы анализа / Ю.А. Золотов, В.М. Иванов, В.Г. Амелин. – М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
3. Золотов Ю.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. / Ю.А. Золотов, Г.И. Цизин, С.Г. Дмитриенко, Е.И. Моросанова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
4. Другов Ю.С. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство / Ю.С. Другов, А.А. Родин. – М.: БИНОМ, 2009. – 855 с.
5. Садовникова Л.К. Пробоподготовка в экологическом анализе: практическое руководство. / Л.К. Садовникова, Д.С. Орлов, И.Н. Лозановская. – М.: Высшая школа, 2008. – 333 с.
6. Токсикологическая химия. Метаболизм и анализ токсикантов: учебное пособие / Под ред. проф. Н. И. Калетиной. – М.: ГЭОТАР – Медиа, 2008. – С. 832-887
7. Миркин Б.М. Экология России / Б.М. Миркин, Л.Г. Наумова. – М.: Наука, 1995. – 232 с.
8. Возная Н.Ф. Химия и микробиология воды / Н.Ф. Возная. – М.: Высшая школа, 1979. – 341 с.
9. Таубэ П.Р. Химия и микробиология воды / П.Р. Таубэ, А. Баранова – М.: Высшая школа, 1983. – 286 с.
10. Мотовилова Н.Ю. Гигиеническая оценка питьевой воды города Томска / Н.Ю. Мотовилова, Л.П. Волкотруб // Сибирский медицинский журнал. – 2012. – Т.27, №3. – С. 151–157
11. Сальникова, Е.В. Методы концентрирования и разделения микроэлементов: учебное пособие/ Е.В. Сальникова, М.Л. Мурсалимова, А.В. Стряпков А.В. – Оренбург: ГОУ ОГУ, 2005. – 157 с.

12. Золотов Ю.А. Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ / Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 2010. – 536 с.
13. Кузьмин, Н.М. Концентрирование следов элементов. / Н.М. Кузьмин, Ю.А. Золотов. – М.: Наука, 1988. – 268 с.
14. Золотов, Ю.А. Концентрирование микроэлементов / Ю.А. Золотов, Н.М. Кузьмин. – М.: Химия, 1982. – 284 с.
15. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л.Н. Москвин, Л.Г. Царицина. – Л.: Химия, 1991. – 256 с.
16. Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе / А. Мицуике. – М.: Химия, 1986. – 151 с.
17. Roland S. Young separation procedure in inorganic analysis / S. Roland. – N. Y.: J. Wiley, 1980. – 475 p.
18. Minczewski J. Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis / J. Minczewski, J. Chwastowska, R. Dybczynski. – N. Y.: Horwood, 1982. – 543 p.
19. Mizuike A. Enrichment techniques for in inorganic trace analysis / A. Mizuike. – N. Y.: Springer, 1983. – 144 p
20. Серебренников В.В. Химия редкоземельных элементов / В.В. Серебренников. – Томск: ТГУ, 1961. — 813 с.
21. Москвин Л.Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, О.В. Родинков. – М.: ИД Интеллект, 2012. – 352 с.
22. Тимофеев К.Л. Сорбционная технология извлечения цветных металлов из шахтных вод / К.Л. Тимофеев [и др.] // Известия ВУЗов: Цветная металлургия. – 2012. – № 6. – С. 7–10.
23. Мельчаков С.Ю. Сорбционное концентрирование и выделение РЗЭ из экстракционной фосфорной кислоты / С.Ю. Мельчаков, Р.Х. Хамизов, А.Н. Крачак, А.Н Груздева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 1 – С. 29–39;
24. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual-temperature Methods of Separation and Concentration of Elements In Ion-Exchange Columns / R.Kh.

- Khamizov, V.A. Ivanov, N.A. Tikhonov // Ion Exchange and Solvent Extraction. – 2011. – Vol. 20. – P. 182–250.
25. Диденко Т.А. Применение реагентных и сорбционных методов для очистки подземной воды / Т.А. Диденко, А.О. Богданова // Россия молодая: перед. технол. – в пром. – 2015. – №2. – С. 144–148
26. Мелихов, И.В. Механизм сорбции и прогнозирование поведения сорбентов в физико-химических системах / И.В.Мелихов, Д.Г. Бердоносова, Г.И. Сигейкин // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 2 – С. 159–175.
27. Иванов В. М. Возможности и перспективы развития цветометрического метода в аналитической химии / В. М. Иванов, О. В. Моногарова, К. В. Осколок // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, №10. – С. 1011–1025.;
28. Римская–Корсакова М. Н. Концентрирование лантанидов при анализе природных сульфидов / М. Н. Римская–Корсакова [и др.] // Вестник Московского ун-та. Химия. – 2001. – Т. 42, № 4 – С. 266–269
29. Римап В. Ионообменная хроматография в аналитической химии / В. Римап. – М.: Мир, 1973. – С.359–360.
30. Pawel Pohl. Application of ion-exchange resins to the fractionation of metals in water / Pawel Pohl // Trends in Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 25, №. 1. – P. 31–43
31. Влияние природы матрицы карбоксильных катионитов на сорбцию переходных металлов / В.Ф. Селеменев [и др.] // Конден. среды и межфаз. гран. – 2008. – Т.10, № 2. – С. 144–148,
32. Влияние температуры на набухаемость полиакрилового и полиметакрилового катионитов / Е.А. Карпюк [и др.] // Физ. хим. поперхн. явлен. – 2011. – Т.85, № 3. – С. 557–564,
33. Sorption of Copper(II) from Aqueous Solutions on Complexing Ion Exchangers and Determination of Copper by Diffuse Reflectance Spectroscopy / O.N. Kononova [et al.] // Journal of Siberian Federal University. – 2009. – №2. – P. 195–209;

34. Чугунов А.С. Сравнительное исследование некоторых промышленно выпускаемых катионитов / А.С. Чугунов, А.Ф. Нечаев // Известия СПбГТИ(ТУ). – 2014. – Т. 54, № 28. – С. 20–24.
35. Гелис, В.М. Сборник. Современные проблемы физической химии [Текст]/ В.М. Гелис, Э.А. Чувелёва, Г.Б. Маслова. – М.: Граница, 2005. – С. 633–650.
36. Ергожин Е.Е. Высокопроницаемые иониты / Е.Е. Ергожин. – Алма-ата.: Наука, Каз. ССР, 1979. – 303 с.
37. Кузнецова Л.К. Карбоксильные катиониты в биологии / Л.К. Кузнецова, Н.Н. Шатаева, Г.Э. Елькин. – Л.: Наука, 1979. – 288 с.
38. Иванов В.А. 70 лет истории производства ионообменных смол / В.А. Иванов, В.И. Горшков // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2006. – Т.6, №1. – С. 5–31
39. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. – М.: Изд-во ин.лит, 1962. – 490 с.
40. Вулих А.И. Ионообменный синтез / А.И. Вулих. – М.: Химия, 1973. – 231 с.;
41. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х частях / М. Мархол. – М.: Мир, 1985. – 261 с.
42. Зубакова Л.Б., Тевлина А.С, Даванков А.Б. Синтетические ионообменные материалы / Л.Б. Зубакова, А.С. Тевлина, А.Б. Даванков. – М.: Химия, 1978. – 184 с.
43. Хелль В.Х. Теория образования поверхностных комплексов и ее применение для описания многокомпонентных сорбционных динамических систем / В.Х. Хелль, А.И. Калиничев // Успехи химии. – 2004. – Т. 73, №4. – С. 383–403.
44. Ильина И.А. Физико-химические характеристики и устойчивость дисимметрических сорбентов, полученных на основе сшитой пектовой кислоты и ее металлосодержащих производных / И.А. Ильина, З.Г. Земскова, О.П. Миронова // наука Кубани. – 2008. – №2. – С. 9–14

45. Бобкова Л.А. Выделение и концентрирование редкоземельных элементов на макросетчатых карбоксильных катионитах и их определение в сталях и сплавах: дис.....канд. хим. наук / Л.А. Бобкова. – Томск, 1989. – 176 с.
46. Бобкова Л.А. Избирательность сорбции ионов кобальта(II), никеля(II), меди(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э из водно-солевых растворов щелочных металлов / Л.А. Бобкова, В.В. Козик, В.В. Петрова, Т.В. Односторонцева // Журнал прикладной химии. – 2012. - Т. 85, № 7. – С. 1084–1085.
47. Скворцова Л.Н. Избирательность сорбции некоторых ионов металлов макросетчатыми карбоксильными катионитами из водно-диметилформамидных сред и ее использование: дис.....канд. хим. наук / Л.Н. Скворцова. – Томск, 1989. – 171 с.
48. Наумова Л.Б. Изучение физико-химических свойств карбоксильного серосодержащего ионообменника КБС: дис..... канд. хим. наук / Л.Б. Наумова. – Томск, 1982. – 148 с.
49. Вдовина Г.П. Мощевитин А.И., Ковалева М.П. и др. Исследование физико-химических свойств макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э. // Кемерово, 1984. – Деп. В ОНИИТЭХИМ г. Черкассы 4.02.85, № 100хп-85.
50. Наумова Л.Б. Исследование механизма сорбции ионов Cu^{2+} , Hg^{2+} макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Т / Л.Б. Наумова, Л.А. Бобкова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2004. – Спецвыпуск. – С. 199–205.
51. Кислотные свойства карбоксильных катионитов / Е.И. Казанцев [и др.] // Иониты, их свойства и применение: Сб. науч. тр. / УПИ. – Свердловск, 1970. – С. 58–68.
52. Казанцев Е.И. О некоторых закономерностях сорбции ионов металлов карбоксильными катионитами в водородной форме. Теория ионного обмена и хроматографии / Е.И. Казанцев, Н.В. Сапогов под ред. В.В. Рачинского. – М.: Наука, 1968. – С. 51–55.

53. Изучение сорбции цветных металлов новым макросетчатым карбоксильным катионитом / Г.П. Вдовина [и др.] // Полимерные материалы на основе полимеризационных и поликонденсационных смол: Сб. науч. тр. / КНИИХП «Карболит». – М., 1981. – С. 82–87.
54. Теоретические основы деминерализации пресных вод / М.М. Сенявин [и др.]. – М.:Наука, 1975. – 326 с.
55. Кокотов П.П. Теоретические основы ионного обмена: сложные ионообменные системы / П.П. Кокотов, Ю.А. Золотов, Т.Э. Елькин. – Л.: Химия, 1986. – 280 с.
56. Колпакова Н.А. Термодинамика и кинетика сорбционного концентрирования / Н.А. Колпакова, Т.С. Минакова. – Томск: Изд-во ТПУ, 2011. – 201 с.
57. Минакова Т.С. Адсорбционные процессы на поверхности твердых тел / Т.С. Минакова. – Томск: Изд-во ТГУ, 2007. – 284 с.
58. Колобов П. Ю. Сорбция ионов переходных металлов карбоксильным катионитом КБ-2Э / П.Ю. Колобов, А.Н. Амелин // Сорбц. и хроматограф. процессы. – 2002. – Т. 2, № 5. – С. 559–562.
59. Колобов П.Ю. Селективность карбоксильного катионита КБ-2Э по ионам переходных металлов / П.Ю. Колобов, А.Н. Амелин // Изв. вузов. Химия и хим. технол. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 160–161.
60. Пимнева Л.А. Изотермы сорбции ионов бария, меди и иттрия на карбоксильном катионите КБ-4Пх2 / Л.А. Пимнева Е.Л. Нестерова // Современ. наукоемкие технологии. – 2008. – №4. – С. 1–5
61. Pesavento M. Solid phase extraction of copper(II) by fixed bed procedure on cation exchange complexing resins / M. Pesavento [et al.] // Journal of Chromatography A. – 2010. – Vol. 1217. – P. 1208–1218.
62. Жаркова В.В. Влияние структуры сильноосшитых карбоксильных катионитов на сорбцию ионов меди(II) и кобальта(II) из водных растворов / В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, К.А. Бектимирова, В.В. Козик // Извест. ВУЗов. Физика. – 2014. – Т. 57, №7/2. – С. 46–51.

63. Ильичева Н.С. Синтез и свойства катионообменного полимерного сорбента на основе карбоксилированного полиэтилена / Н.С. Ильичева, Н.К. Китаева, В.Р. Дуфлот // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, №2. – С. 216–222.
64. Термодинамика сорбции ионов на синтетических катионитах / Л.Г. Смирнова [и др.] // Структура и динамика молекулярных систем. – 2007. – №1. – С. 475–478.
65. Зауэр Е.А. Микрокалориметрическое исследование сорбции меди(II) на карбоксильном катионите КБ-4 / Е.А. Зауэр // Журнал физ. Хим. – 2008. – Т.82, №8. – С. 1539–1541.
66. Bobkova L.A. Ion-Exchange Separation and Concentration of Ions of Rare-Earth Elements on Fibrous Sorbents / L.A. Bobkova [et al.] // Key Engineering Materials. – 2015. – Vol. 670. – P. 270–275.
67. Competitive adsorption characteristics of Co, Ni, and Cr by IRN-77 cation exchange resin in synthesized wastewater / Kang So-Young [et al.] // Chemosphere. – 2004. – Vol. 56, №. 2. – P. 141–147.
68. Studies on adsorptive removal of Co(II), Cr(III) and Ni(II) by IRN77 cation-exchange resin / S. Rengaraj [et al.] // J. Hazardous Mater. – 2002. – Vol. 92, № 2. – P. 185–198.
69. Никифорова Т. Е. Сопоставление моделей сорбции катионов меди(II) и никеля(II) из водных растворов хлопковой целлюлозой / Т. Е. Никифорова, В. А. Козлов // Жур. физ. хим. – 2012, – Т. 86, № 10. – С. 1724–1729.
70. Акимбаева А.М. Сорбция ионов меди(II) органоминеральным катионитом на основе бентонита / А.М. Акимбаева, Е.Е. Ергожин, А.Д. Товасаров // Успехи современного естествознания. – 2006. – № 4. – С. 23–24.
71. Anirudhan T.S. Nanocellulose / nanobentonite composite anchored with multi-carboxyl functional groups as an adsorbent for the effective removal of Cobalt(II) from nuclear industry wastewater samples / T.S. Anirudhan, J.R. Deepa, J. Christa // Journal of Colloid and Interface Science. – 2016. – Vol.467. – P. 307–320.

72. Abdel-Halima E.S. Modified cellulosic adsorbent for divalent cations removal from aqueous solutions / E.S. Abdel-Halima, Salem S. Al-Deyaba // Carbohydrate Polymers. – 2012. – Vol. 87 – P. 1863–1868.
73. Р.М. Алосманов Исследование процесса сорбции ионов свинца фосфорсодержащим полимерным сорбентом / Р.М. Алосманов // Современные наукоёмкие технологии. – 2010. – №5 – С. 28–33.
74. Марков В.Ф. Исследование ионообменных свойств композиционного сорбента на основе катионита КУ-2×8 и гидроксида железа(III) по отношению к ионам меди(II) / В.Ф. Марков, Е.В. Иканина, Л.Н. Маскаева // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2010. – Т. 10, № 6. – С. 830–839.
75. Никифорова Т.Е. Физико-химические основы хемосорбции ионов d-металлов модифицированными целлюлозосодержащими материалами: дис. ...док. хим. наук / Т.Е. Никифорова. – Иваново, 2014 г. – 365 с.
76. Самуэльсон О. Применение ионного обмена в аналитической химии / О. Самуэльсон. – М.: Изд-во ин.лит, 1966. – 286 с.
77. Скворцова Л.Н., Наумова Л.Б. Практическое руководство по хроматографическим методам анализа / Л.Н. Скворцова, Л.Б. Наумова. – Томск, 2008. – 51 с.
78. Долгоносов А.М. Ионный обмен и ионная хроматография / А.М. Долгоносов, М.М. Сенявин, И.Н. Волощик. – М.: Наука, 1993. – 222 с.
79. Венецианов Е.В. Динамика сорбции из водных сред / Е.В. Венецианов, Р.Н. Рубинштейн. – М.: Наука, 1990. – 219 с.
80. Туницкий Н.Н. К теории динамики сорбции и хроматографии / Н.Н. Туницкий, Е. П. Чернева, В.И. Андреев // Ж. физ. химии. – 1954. – Т. 28, № 11. – С. 2007–2020.
81. Лопаткин А.А. Теоретические основы физической адсорбции / А.А. Лопаткин. – М.: Мир, 1990. – 260 с.
82. Пимнева Л.А. Исследование кинетики совместной сорбции ионов меди, бария и иттрия в фазе карбоксильного катионита КБ-4П-2 / Л.А. Пимнева, Е.Л.

- Нестерова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2011. – Т.11, № 5. – С. 683–688.
83. Тимофеев К.Л. Кинетика сорбции ионов индия, железа и цинка слабокислотными катионитами / К.Л. Тимофеев, А.В. Усольцев, С.А. Краюхин, Г.И. Мальцев // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, № 5. – С. 720–728.
84. Синякова М.А. Пути сокращения загрязнения природных вод тяжёлыми металлами гальванических производств // М.А. Синякова, И.В. Вольф / Вода: Химия и Экология. – 2010. – №3. – С. 6–9.
85. Мельников И.О. Исследование механизма извлечения ионов меди(II) малогабаритными водоочистными устройствами с использованием метода электронного парамагнитного резонанса / И.О. Мельников [и др.] // Вода: Химия и экология. – 2013. – Т.57, №3. – С. 106–112.
86. Щуклин П.В. Анализ основных направлений очистки производственных сточных вод от ионов тяжелых металлов / П.В. Щуклин, Е.Ю. Ромахина // Вестник ПГТУ. Урбанистика. – 2011. – № 3. – С. 108–119.
87. Kononova O.N. Ion exchange recovery of chromium(VI) and manganese(II) from aqueous solutions / O.N. Kononova [et al.] // Arabian Journal of Chemistry. – 2015. – Vol. 10. – P. 1–8.
88. Селицкий Г.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г.А. Селицкий, Ю.А. Галкин // Metallurgy and Machine Building. – 2008. – Т.11, № 2. – С. 5–7.
89. Mendes F.D. Selective sorption of nickel and cobalt from sulphate solutions using chelating resins / F.D. Mendes, A.H. Martins // Int. J. Miner. Process. – 2004. – Vol. 74 – P. 359– 371.
90. Mendes F.D. Selective nickel and cobalt uptake from pressure sulfuric acid leach solutions using column resin sorption / F.D. Mendes, A.H. Martins // Int. J. Miner. Process. – 2005. – Vol. 77 – P. 53–63.

91. Кузьмин Д.В. Сорбция цветных металлов из пульп хелатонами // Д.В. Кузьмин, В.И. Кузьмин / Журнал Сибирского Федерального университета. – 2013. – №6. – С. 151–157.
92. Патент 2257265 Российская Федерация, МПК В01J49/00, С02F1/42 Способ регенерации слабокислотных карбоксильных катионитов / Б.И. Добрин, С.В. Петров, А.Б. Бородин; заявитель и патентообладатель ЗАО Научно-производственное предприятия «БИОТЕХПРОГРЕСС». – опубл. 27.07.2005, Бюл. №21. – 9 с.
93. Иванов В.А. Роль температуры при ионообменной очистке растворов солей щелочных металлов от щелочноземельных и переходных металлов / В.А. Иванов [и др.] // Высокочистые вещества. – 1996. – № 6. – С. 10–24.
94. Селицкий Г.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования / Г.А. Селицкий, Ю.А. Галкин // Metallurgy and machine building. – 2008. – Т.11, № 2. – С. 5–7
95. Пашков Г.Л., Макеева Л.В. Применение процесса сорбционного выщелачивания при переработке железо-кобальтовой пульпы цеха электролиза никеля никелевого завода Норильского горно-металлургического комбината / Г.Л. Пашков, Л.В. Макеева // Журнал прикладной химии. – 1999. – Т. 67, № 9. – С. 1566–1568.
96. Амелин В.Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред / В.Г. Амелин // Журнал аналитической химии. – 2000. – Т. 55, №9. – С. 902–932.
97. Pawel Pohl. Application of ion-exchange resins to the fractionation of metals in water / Pawel Pohl // Trends in Analytical Chemistry. – 2006. – Vol. 25, № 1. – P. 31–43.
98. Жерносек А. К. Использование тест-методов в фармацевтическом анализе / А.К. Жерносек, И.В. Аваряскина // Вестник фармации. – 2009. – №2. – С. 98–101.

99. Гайдук О.В. Экспрессное определение ионов меди(I,II) спомощью реактивной индикаторной бумаги / О.В. Гайдук [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 2. – С. 216–220.
100. Тест-определение меди(II) с использованием бумаг, пропитанных комплексами цинка и свинца с диэтилдитиокарбаминатом / Л.С. Егорова [и др.] // Изв. Алтайск. гос. ун-та. – 2008. – №3. – С. 57–61.
101. Иванов В. М. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение меди в водах / В.М. Иванов, Г.А. Кочелаева // Вестн. Моск. Ун-та. Химия. – 2001. – Т. 42, № 2. – С. 103–105.
102. Патент 2223488 Российская Федерация, МПК G01N31/22, G01N21/78, Индикаторный состав для определения меди(II) в водных растворах / О.Н. Кононова, Н.В. Федорова, Е.П. Колесникова, А.Н. Лукьянов, О.П. Калякина, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров; заявитель и патентообладатель Красноярский государственный университет. – опубл. 10.02.2004, Бюл. № 13. – 11 с.
103. Тест-определение кобальта(II) и железа(III) с использованием концентрирования в полимерных гелях. Возможности и перспективы практического применения / Н.Г. Новикова [и др.] // Успехи в химии и химической технологии. – 2008. – Т. 22, № 3. – С. 39–43.
104. Каталитические реакции на поверхности твердых носителей в аналитических тест-методах / Л.П. Тихонова [и др.] // Химия, физика и технология поверхности. – 2011. – Т.2, № 3. – С. 300–307.
105. Заявка 2002129681/04 Российская Федерация МПК G01N31/22 Индикаторный состав для определения кобальта(II) в водных растворах / О.П. Калякина, О.Н. Кононова, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров; заявитель Красноярский государственный университет. – заявл. 04.11.2002; опубл. 10.05.2004.
106. Патент 2267778 Российская Федерация МПК G01N31/22, G01N21/78 Индикаторный состав для определения кобальта(II) в водных растворах / О.П. Калякина, О.Н. Кононова, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров; заявитель и

патентообладатель Красноярский государственный университет. – опубл. 10.01.2006, Бюл. № 1. – 4 с.

107. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и Нитрозо-Р-Солью, для концентрирования и определения кобальта / В.Н. Лосев [и др.] // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, № 6. – С. 594–600.

108. Лосев В.Н. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов / В.Н. Лосев, С.Л. Дидух // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2010. – №3. – С. 64–72.

109. Дедкова В. П. Последовательное определение никеля(II) и циркония(IV) диметилглиоксимом и арсеназо III после сорбции на одном диске носителя / В. П. Дедкова, О. П. Швоева, С.Б. Саввин // Журнал аналитической химии. – 2014. – Т. 69, № 11. – С. 1137–1140.

110. 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.

111. Линейно-колористическое определение кобальта(II) и железа(III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях / И.М. Максимова [и др.] // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т.49, №7. – С.695–299.

112. Патент 2521368 Российская Федерация МПК G01N33/02, G01N33/18, G01N33/20, G01N33/22, G01N31/24, G01N31/02, C07C249/16, C09B50/00. Индикаторная трубка на основе хромогенных дисперсных кремнезёмов / В. М. Островская, О. А. Прокопенко, А. С. Уткин; заявитель и патентообладатель ФАУ "25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России", Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН). – опубл. 27.06.2014, Бюл. № 18. – 14 с.

113. Шварценбах Г. Комплексонометрическое титрование / Г. Шварценбах, Г. Флашка. – М.: Химия, 1970. – 249 с.
114. Лаврухина А.К. Аналитическая химия марганца / А.К. Лаврухина, Л.В. Юкина. – М.: Наука, 1974. – 220 с.
115. ГОСТ 20255.1-89 Иониты. Методы определения обменной емкости; введ. 1991-01-01. – Сб. ГОСТов. – М.: ИПК Издательство стандартов, 2002. – 5 с.
116. Полянский Н.Г. Методы исследования ионитов / Н.Г. Полянский, Г.В. Горбунов, Н.А. Полянская. – М.: Химия, 1976 – 208 с.
117. Салдадзе К.М. Комплексообразующие иониты / К.М. Салдадзе, В.Д. Копылова. – М.: Химия, 1980. – 336 с.
118. Марченко З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой области в неорганическом анализе / Марченко З. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 711 с.
119. Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Козик В.В. Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ионов марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) в природных водах. // Ж. Ползуновский вестник. – 2009. – Вып. 3. – С. 209-213.
120. Неорганическая химия. Химия переходных элементов: в 3 т. / под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Академия, 2007. – Т.3, кн.1. — 352 с.
121. Ливер Э. Электронная спектроскопия неорганических соединений / Ливер Э. – М.: Мир, 1987. – Ч. 1. – 491 с.
122. Семушин А.М. Инфракрасные спектры ионообменных материалов / А.М. Семушин, В.А. Яковлев, Е.В. Иванова – Л.: Химия, 1980. – 96 с.
123. Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений / К. Накамото – М.: Мир, 1991. – 536 с.
124. Драго Р. Физические методы в химии / Р. Драго. – М.: Мир, 1981. – Т. 2.– 456 с.

125. Шкляев А.А. Исследование взаимодействий бис-хелатов меди(II) с электронодонорными основаниями методами ЭПР и ЯМР / А.А. Шкляев, В.Ф. Ануфриенко // Журн. структ. хим.– 1975.– Т.16, № 6.– С. 1082–1096.
126. Kivelson D. Bonding in Copper Complexes / D. Kivelson, R. Neiman // J. Chem. Phys. – 1961. – V.35. – P. 149–155.
127. Исследование состояния катионов переходных металлов в цеолитах спектроскопическими методами / В.Ф. Ануфриенко [и др.] // Применение цеолитов в катализе /Под ред. акад. Г.К. Борескова, чл.-кор. Х.М. Миначева. Новосибирск: Наука, Сибирское отделение, 1977. – С.113-143.
128. Cu^{2+} -cation location and reactivity in mordenite and ZSM-5: ESR-study / A.V. Kuchеров [et al] // Zeolite. – 1985. – V.5. – P. 320–324.
129. Майстренко В.Н. Экологический мониторинг суперэкоотоксикантов / В.Н. Майстренко, Р.З. Хамитов, Г.К. Будников. – М.: Химия, 1996. – 320 с.
130. Отто М. Современные методы аналитической химии / М Отто. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
131. Скорых Т.В. Определение ионов меди(II) на натуральной матрице с использованием бензилбензимидазолилформаза / Т. В. Скорых, И.Г. Первова, Т.И. Маслакова, Т.А. Мельник, И.Н. Липунов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2009. – Т.75. – №9. – С. 12-15.
132. Новикова Н.Г. Тест-определение кобальта(II) и железа(III) 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
133. Пат. 2428686 Российская Федерация, G01N31/22, G01N31/02, Способ определения кобальта(II) с использованием полиметакрилатной матрицы / Н.А. Гавриленко, Н.В. Саранчина; заявитель и патентообладатель государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Томский государственный университет". – опубл. 10.09.2011, Бюл. № 25. – 7 с.

134. Концентрирование и определение токсичных металлов иммобилизованными на твердофазных носителях гетарилформазами. Автореферат дис. на соиск. уч. степ. канд. хим. наук / Мельник Т. А. – Воронеж. гос. ун-т, Воронеж, 2005. – С. 114
135. Патент Российская Федерация МПК 2253864, G01N31/22, G01N21/78. Индикаторный состав для совместного определения меди(II) и марганца(II) в водных растворах / О.Н. Кононова, Н.В. Федорова, А.Н. Лукьянов, С.В. Качин, А.Г. Холмогоров; заявитель и патентообладатель Красноярский государственный университет. – опубл. 10.06.2005, Бюл. № 16. – 6 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

«Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы»

СИБИРСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
СЕЛЬСКОГО ХОЗЯЙСТВА И ТОРФА - филиал
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Сибирского федерального
научного центра агробиотехнологий Российской академии наук
сокращенное наименование: СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН

ЛАБОРАТОРНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЦЕНТР

634050 г. Томск, ул. Гагарина 3
Тел. (факс) (3822)53-29-47; 53-33-90
E-mail: lac@yandex.ru



СибНИИСХиТ – филиал СФНЦА РАН
Дайбова Е.Б.
06 2016 г.

АКТ

об использовании результатов
кандидатской диссертационной работы
Жарковой Валентины Викторовны

Комиссия в составе:

Председатель:

к.х.н., заведующий лабораторно-аналитическим центром Е.Б. Дайбова.

Члены комиссии:

к.х.н., с.н.с. Н.И. Косова; с.н.с. М.Е. Кириллова.

Составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Динамическое концентрирование ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} на сильнотитруемых карбоксильных катионитах и создание тест-систем для анализа питьевых вод» использованы в работе аккредитованного лабораторно-аналитического центра при анализе водных вытяжек торфа на определение концентрации иона меди(II). Использование указанного способа определения иона меди(II) позволяет сократить трудозатраты на проведение работ, повысить эффективность и результативность производительности труда.

Председатель комиссии:

Е.Б. Дайбова

Члены комиссии:

Н.И. Косова

М.Е. Кириллова

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

«Акт об использовании результатов кандидатской диссертационной работы»



Общество с ограниченной ответственностью «Золотарь»

ИНН 7017368606 КПП 701701001 ОГРН
1157017000392
634507, г.Томск, п. Предтеченск, ул.
Мелиоративная, 5 оф.5, тс: 533-157
E-mail: zolotar.llc@mail.ru
<http://www.zolotar.info>

УТВЕРЖДАЮ

Директор ООО «Золотарь»



Бричков А.С.

Дата «17» апреля 2016 г.

АКТ

об использовании результатов кандидатской диссертационной работы Жарковой Валентины Викторовны

Комиссия в составе:

Председатель: Бричков А.С. директор ООО «Золотарь», к.т.н.,

члены комиссии: Касимова Л.В., в.н.с, к.х.н.; Рогачева А.О., инженер

составили настоящий акт о том, что результаты диссертационной работы «Динамическое концентрирование ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Nd^{3+} на сильноосшитых карбоксильных катионитах и создание тест-систем для анализа питьевых вод» использованы предприятием ООО «Золотарь» для полуколичественного определения содержания ионов Cu^{2+} в воде.

Использование способа тест-определения ионов меди(II), предложенного в диссертационной работе, позволило сократить временные и трудовые затраты при мониторинге водных объектов до и после сброса очистных сооружений. Диапазон определяемых содержаний ионов меди(II) составил 0,016 – 0,09 мг/л.

Председатель комиссии

директор, к.т.н. Бричков А.С.

Члены комиссии:

в.н.с, к.х.н. Касимова Л.В.

инженер, Рогачева А.О.