

На правах рукописи

В. Марин

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**

02.00.02 – Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Томск – 2016

Работа выполнена на кафедре неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский государственный университет»

Научный руководитель: кандидат химических наук, доцент
Бобкова Людмила Александровна

Официальные оппоненты: Гавриленко Михаил Алексеевич
доктор химических наук, доцент
ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Томский
политехнический университет», кафедра
технологии органических веществ и
полимерных материалов, доцент

Беляева Оксана Владимировна
кандидат химических наук, доцент
ФГБОУ ВО «Кемеровский
технологический институт пищевой
промышленности (университет)», кафедра
аналитической химии и экологии, доцент

Ведущая организация: ФГАОУ ВО «Сибирский федеральный
университет» (г. Красноярск)

Защита состоится «27» декабря 2016 г. в 16.30 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.04 при ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, дом 43, 301 аудитория.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, ул. Белинского, 55 на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>.

Автореферат разослан « _____ » 2016 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.04



Т.М. Гиндуллина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 мг/л 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 внелaborаторных условиях (on-site). Тест-методы являются основой современной методологии анализа объектов окружающей среды, о которой неоднократно упоминается в работах академика Ю.А. Золотова. 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 сильнoshiтые 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.

Работа выполнена в соответствии с научным направлением кафедры неорганической химии НИ ТГУ «Создание физико-химических принципов для целенаправленного синтеза и модифицирования композиционных и наноструктурных полифункциональных материалов» в рамках работы по темплану НИР ТГУ № 1.29.09. (2008–2013 г.); в рамках государственного задания Минобрнауки России (задание №11.801 2014/К) по теме «Создание фундаментальных основ получения нанокристаллических и стеклообразных

материалов для катализа и биомедицины методами «мягкой химии»; при поддержке Фонда содействия развитию малых форм предприятий в научно-технической сфере (программа «УМНИК») в рамках проекта «Разработка лабораторного макета тест-индикаторной трубки на основе макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э для определения примесей Cu^{2+} и Co^{2+} в водно-солевых растворах» контракт № 10710p/16926 от 13 августа 2012 г.; при финансовой поддержке РФФИ грант № 16-33-00374-мол_а.

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 целесообразным исследование 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 методик и проведены испытания на реальных объектах.

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

✓ 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) сильносшитыми карбоксильными катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250. Установлено увеличение избирательности поглощения ионов в ряду $\text{Ni}^{2+} \leq \text{Co}^{2+} < \text{Mn}^{2+} < \text{Cu}^{2+}$.

✓ 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 работы 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 работы

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 питьевых 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 $\text{Cu}^{2+} - 0,04$ мг/л, $\text{Mn}^{2+} - 0,003$ мг/л, $\text{Co}^{2+} - 0,14$ мг/л и относительным стандартным отклонением $10 \div 30\%$. Новизна разработки одного из способов подтверждена патентом РФ (№ 2556199).

Реализация работы. Способ тест-определения ионов Cu^{2+} , представленный в диссертационной работе, апробирован на предприятии ООО «Золотарь», в лабораторно-аналитическом центре Сибирского научно-исследовательского института сельского хозяйства и торфа (акты прилагаются).

Апробация работы. По результатам исследований сделаны доклады на следующих всероссийских и международных конференциях: Химия и химическая технология: материалы I Международ. Российско-Казахстанск. конф. (Томск, 2011 г.); 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 Всероссийской конференции Кемерово (2012 г.); Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции. Материалы 2-ой Российской конференции с международным 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.).

На защиту выносятся:

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: $Ni^{2+} \leq Co^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+}$, 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.

Структура и объем диссертации. Работа состоит из введения, пяти глав, выводов, списка литературы из 135 наименований и 2 приложений. Диссертация изложена на 122 страницах, содержит 35 таблиц и 32 рисунка.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 25 печатных работ, включая 5 статей в журналах из перечня ВАК, 1 патент РФ на изобретение.

Благодарности. Автор выражает благодарность:

– заведующему кафедрой неорганической химии ХФ НИ ТГУ, д.т.н., профессору В.В. Козику за поддержку и помощь в планировании диссертационной работы.

– сотруднику консультационного центра Института катализа им. Г.К. Борескова в.н.с., д.х.н., В.Ф. Ануфриенко за руководство и помощь в выполнении проекта РФФИ № 15-33-51045 мол_нр; сотрудникам лаборатории кислотно-основного катализа (д.х.н., профессор Е.А. Паукштис; к.ф.-м.н., н.с. Т.В. Ларина) за помощь в исследовании методом ЭСДО электронного состояния ионов Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , стабилизированных в фазе сорбентов, и обсуждении полученных результатов эксперимента и лаборатории экологического катализа (к.х.н, с.н.с. С.А. Яшник) за помощь в исследовании методом ЭПР катионитов в медной форме.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность проблемы массового анализа, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе рассмотрены данные о содержании ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в природных водах, воздействии ионов, включая их токсичность, на организм человека и окружающую среду. Приведены предельно допустимые концентрации ионов в поверхностных и питьевых водах. Рассмотрены и обобщены сорбционные методы концентрирования Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} при их определении в различных объектах. Показаны достоинства (избирательность, эффективность концентрирования, простота процессов сорбции и десорбции) ионообменных методов с применением комплексообразующих карбоксильных катионитов различных марок для концентрирования микроэлементов из природных вод в равновесных и динамических условиях. Проведен анализ результатов практического использования карбоксильных катионитов в разработке тест-методов. Обоснована необходимость исследования свойств сильносшитых карбоксильных катионитов с целью дальнейшего применения для концентрирования, выделения и тест-определения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} в объектах окружающей среды.

Во второй главе дана характеристика макросетчатых карбоксильных катионитов КБ-2Э с различным содержанием сшивающего агента (~ 10% и 16%) и макропористого – Токем-250, синтезированных Кемеровским ООО ПО «ТОКЕМ». Приведены методы и методики исследования свойств сорбентов.

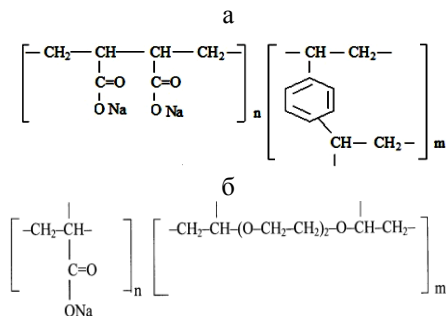


Рисунок 1 – Структура элементарных звеньев катионитов Токем-250 (а) и КБ-2Э (б)

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 «ЛЕКІ SS2107UV». Динамика сорбции ионов исследована методом фронтальной хроматографии в стеклянных колонках с регулированием скорости пропускания раствора перистальтическим насосом ВТ100-2J фирмы «Longerpump». ИК-спектры ионных форм катионитов регистрировали на спектрометре Nicolet 6700 с Фурье-преобразованием, электронные спектры диффузного отражения – спектрофотометре UV-2501 РС фирмы «Shimadzu», спектры электронного парамагнитного резонанса – спектрометре «Bruker» EMX EPR, находящимся в ЦКП Кемеровского научного центра. Идентификацию ионных форм катионитов осуществляли на основании литературных данных.

В третьей главе приводятся результаты исследования физико-химических свойств и избирательности сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} сильносшитыми карбоксильными катионитами КБ-2Э и Токем-250 в равновесных условиях.

Показано, что сорбционная емкость (СЕ) катионитов КБ-2Э и Токем-250 по ионам Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} находится в интервале от 5,9 до 7,8 ммоль-экв/г (табл. 1). Значения СЕ для катионита макропористой структуры Токем-250 составляет ~ 80 % от полной обменной емкости (ПОЕ), а для макросетчатого катионита КБ-2Э ~ 85% – 70%, т. е. функциональные группы сорбента КБ-2Э более доступны для участия в сорбционном процессе. Набухаемость (W, %) Na-формы катионитов КБ-2Э больше, чем Токем-250, что свидетельствует о повышенной пористости макросетчатого сорбента.

Таблица 1 – Характеристики физико-химических свойств катионитов

Катионит	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	56,3

Рабочий диапазон рН катионитов был установлен по кривым потенциометрического титрования, представленным на рис. 2. Значения эффективных констант ионизации функциональных групп (pK_a) катионитов рассчитаны по уравнению Гендерсона-Гассельбаха:

$$pH = pK_a - n \lg(1-\alpha)/\alpha \quad (1),$$

где α – степень нейтрализации ионита;

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

Рабочий диапазон рН катионитов находится в слабокислой области, т.е. за пределами рН осаждения гидроксидов изучаемых металлов. Кислотные

свойства сорбентов макросетчатой – КБ-2Э-10 и макропористой – Токем-250 структуры с близкой степенью сшитости (табл. 2) сопоставимы.

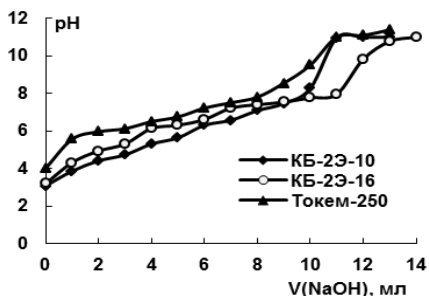


Рисунок 2 – Кривые титрования Н-формы катионитов раствором NaOH (0,1 М)

Таблица 2 – Значения эффективных констант ионизации (pK_a) функциональных групп

Ионит	pK_a	n
КБ-2Э-10	5,99	2,72
КБ-2Э-16	6,7	2,40
Токем-250	6,59	1,29

Исследование избирательности поглощения ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 в Na-форме в равновесных условиях проводили методом построения изотерм сорбции (рис. 3).

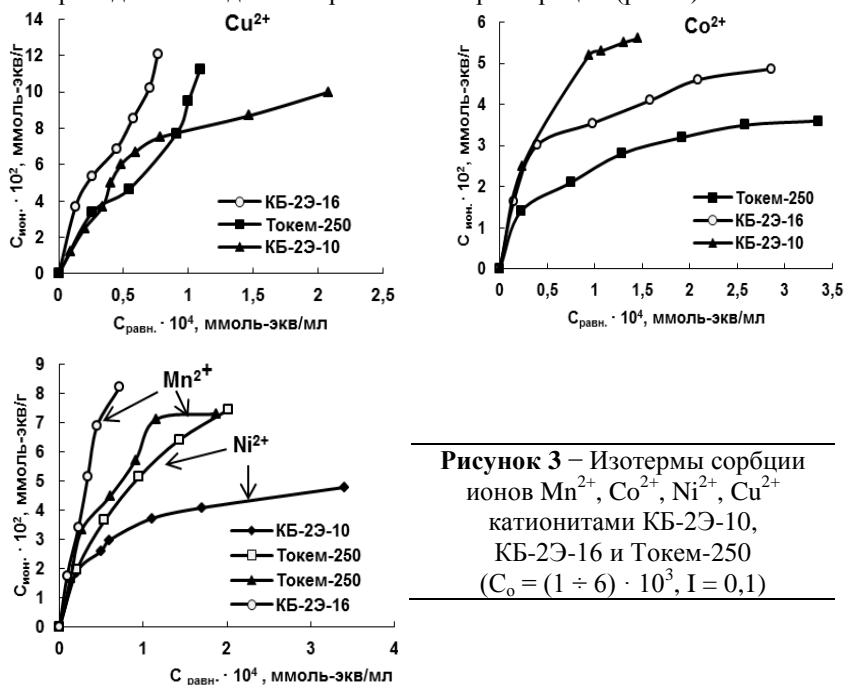


Рисунок 3 – Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 ($C_0 = (1 \div 6) \cdot 10^3$, $I = 0,1$)

Кривые изотерм Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена. В изученном интервале концентраций на изотермах отмечаются точки перегиба, хотя в некоторых случаях не очень явные. Это может быть связано с проявлением в ионитах двух типов активных центров: на поверхности зерен и в их порах.

Таблица 3 – Коэффициенты распределения (D) ионов Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} на катионитах

Катионит	Cu^{2+}	Mn^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+}
	$D, 10^3 \text{ мл/г}$			
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

Рассчитанные значения коэффициентов распределения ионов имеют один порядок – 10^3 и увеличиваются в ряду Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} (табл. 3). Это соответствует повышению избирательности сорбции в данном направлении.

Катионит макросетчатой структуры КБ-2Э-16 обладает наибольшим сродством ко всем ионам, максимальные значения D достигаются для Cu^{2+} . На макропористом сорбенте Токем-250 коэффициенты распределения ионов, кроме Ni^{2+} , ниже в 1,5-2 раза.

Избирательность сорбции связана со структурой катионитов, размерами гидратированных ионов, склонностью их к гидролизу, устойчивостью ионитных комплексов. Подвижная макросетчатая структура катионитов КБ-2Э, по сравнению с макропористой – Токем-250, способствует образованию более устойчивых ионитных комплексов. Увеличение избирательности в ряду $Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Cu^{2+}$ согласуется с рядом Ирвинга-Уильямса. Комплексы Cu^{2+} имеют сильно искаженную геометрию, что предсказывает их наибольшую устойчивость в фазе сорбента.

В ряду Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} увеличивается кристаллографический радиус ионов, Å – 0,74, 0,78, 0,80, 0,91 соответственно, а размеры гидратированных ионов уменьшаются в этом направлении. Согласно данным Н.А. Измайлова, ионы Mn^{2+} в данном ряду имеют наименьшую энергию гидратации, что в совокупности с небольшим радиусом гидратированных ионов обуславливает высокую избирательность их поглощения по сравнению с Ni^{2+} и Co^{2+} .

Для объяснения различий в избирательности сорбции ионов были зарегистрированы ЭСДО, ЭПР и ИК-спектры металлсодержащих образцов катионитов Токем-250 и КБ-2Э. Данные о структуре ионитных комплексов переходных металлов в карбоксильных катионитах, полученные методом ЭСДО, в литературе практически отсутствуют. На рис. 4 приведены спектры ЭСДО ионов Ni^{2+} и Cu^{2+} , для которых установлено наибольшее различие в избирательности сорбции.

Во всех ЭСДО образцов катионитов наблюдаются характеристические полосы поглощения $d-d$ -переходов Ni^{2+} и Cu^{2+} в октаэдрической кислородной координации (табл. 4).

В медьсодержащих образцах присутствие полосы поглощения в области 25000 см^{-1} позволяет предположить наличие плоско-квадратных кластеров Cu^{2+} . Для образцов с наибольшим содержанием Cu^{2+} (рис. 4, кривая d) полосы поглощения в видимой области спектров ЭСДО расщепляются на два максимума, что вероятно обусловлено тетрагональным искажением октаэдра вокруг катионов Cu^{2+} .

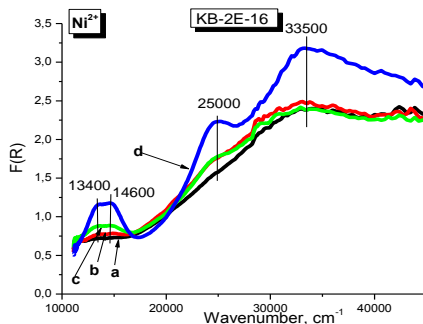
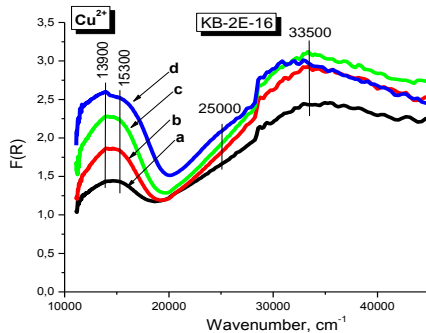
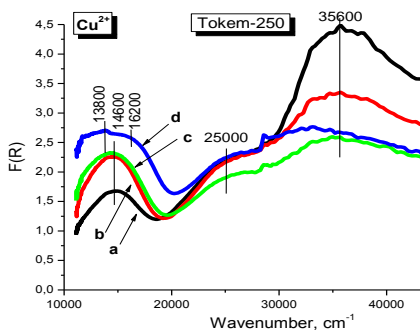


Рисунок 4 – Спектры ЭСДО ионов Cu^{2+} и Ni^{2+} в катионитах Токем-250, КБ-2Э-16.

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

Интенсивность полос поглощения в спектрах ЭСДО увеличивается от Ni^{2+} к Cu^{2+} , что согласуется с повышением избирательности сорбции.

Таблица 4 – Полосы поглощения (cm^{-1}) $d-d$ -переходов Me^{2+} в октаэдрической координации по кислороду

Токем-250	КБ-2Э-16	
Cu^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
13800	13900	13400
14600	15300	14600
16200	–	25000

сорбционные показатели по сравнению с ионами Mg^{2+} .

Анализ медьсодержащих образцов катионитов Токем-250 и КБ-2Э-16 методом ЭПР показал наличие анизотропного сигнала ЭПР с расщепленной сверхтонкой структурой, параметры которого приведены на рис. 5 ($g_{\parallel}=2.32$, $A_{\parallel}=150\text{G}$, $g_{\perp}=2.06$, $A_{\perp}=25\text{G}$).

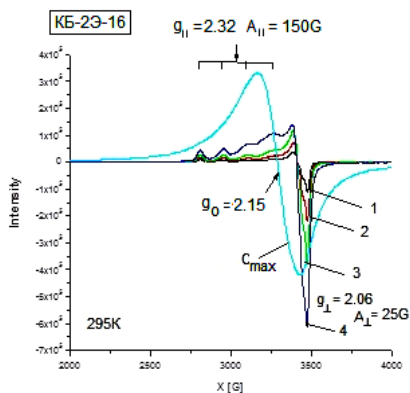


Рисунок 5 – Спектры ЭПР Cu^{2+} в катионите КБ-2Э-16. Сорбция Cu^{2+} из растворов (C_0 , моль/л):
 1 – $1 \cdot 10^{-4}$; 2 – $2 \cdot 10^{-4}$; 3 – $3 \cdot 10^{-4}$;
 4 – $1 \cdot 10^{-3}$ ($C_{\text{max}} = 0,02$)

ионов Cu^{2+} начинает проявляться изотропный сигнал неупорядоченных ассоциированных катионов с $g_0 = 2.15$. При максимальной концентрации Cu^{2+} в сорбенте ассоциированные ионы являются преобладающим состоянием.

Таким образом, согласно данным ЭСДО и ЭПР для ионов Cu^{2+} , в отличие от Ni^{2+} , характерно тетрагональное искажение октаэдрической координации, что оказывает положительное влияние на устойчивость ионитных комплексов.

Образование донорно-акцепторных связей ионов металлов с карбоксильными группами сорбентов отражается в расщеплении полос поглощения $\text{C}=\text{O}$ в карбоксилат-ионе в ИК-спектрах катионитов (табл. 5).

Таблица 5 – Частоты полос поглощения COO^- -иона в ИК-спектрах солевых форм катионитов

Форма ионита	КБ-2Э-16			Токем-250			КБ-2Э-10		
	$\nu_{\text{ас.}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{с.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu_{\text{ас.}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{с.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, см^{-1}	$\nu_{\text{ас.}}$, см^{-1}	$\nu_{\text{с.}}$, см^{-1}	$\Delta\nu$, 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

Анализ ИК-спектров показал, что в Na-форме макросетчатых КБ-2Э и макропористого Токем-250 катионитов максимумы полос поглощения в области асимметричных ($\nu_{\text{ас.}} \sim 1556 - 1557 \text{ см}^{-1}$) и симметричных ($\nu_{\text{с.}} \sim 1403 - 1408 \text{ см}^{-1}$) валентных колебаний $\text{C}=\text{O}$ практически совпадают. В ИК-спектрах медьсодержащих образцов катионита КБ-2Э-16 наблюдается расщепление полосы поглощения $\nu_{\text{ас.}}$ на 1606 см^{-1} и 1553 см^{-1} и КБ-2Э-10 – 1595 см^{-1} и

Такие параметры соответствуют изолированным катионам Cu^{2+} в псевдооктаэдрической (вытянутый октаэдр) координации с сильным тетрагональным искажением (за счет комплексообразующих свойств карбоксильных групп ионитов). Катионы Cu^{2+} координированы четырьмя кислородсодержащими лигандами через две ионные и две донорно-акцепторные связи от двух COO^- групп. Указанные параметры сигнала наблюдаются как для Токем-250, так и КБ-2Э-16.

По мере увеличения концентрации Cu^{2+} в сорбенте на фоне сигнала ЭПР изолированных

1544 см⁻¹. В ИК-спектрах Mn-, Co-, Ni-форм отсутствует ее расщепление, наблюдается незначительное уширение полосы.

Согласно литературным данным, по разности характеристических частот $\Delta\nu = \nu_{ac} - \nu_c$ можно предположить структуру ионитных комплексов. С учетом значений $\Delta\nu$ в макропористом катионите Токем-250 формируются комплексы Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ мостиковой структуры. В макросетчатых катионитах КБ-2Э такую же структуру имеют комплексы Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺, а ионы Cu²⁺ образуют бидентатно-мостиковые структуры.

Данные ИК-спектроскопии, как и данные методов ЭСДО и ЭПР объясняют повышенную избирательность сорбции ионов Cu²⁺ на сильноштитых карбоксильных катионитах разной структуры.

Выбор сорбента для создания тест-систем, таких как индикаторная трубка, основывается на избирательности сорбции ионов и способности катионита формировать четкие хроматографические зоны в динамических условиях. В этом случае возможно получение линейной зависимости между длиной окрашенного слоя сорбента и концентрацией поглощаемых ионов. Образование зон связано с формированием стационарного фронта сорбции, поэтому его установление явилось одной из первых задач динамических исследований.

В четвертой главе представлены результаты динамики сорбции ионов Mn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ катионитами Токем-250 и КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 методом построения выходных кривых. Ход кривых на примере ионов Cu²⁺ и Co²⁺ показан на рис. 6.

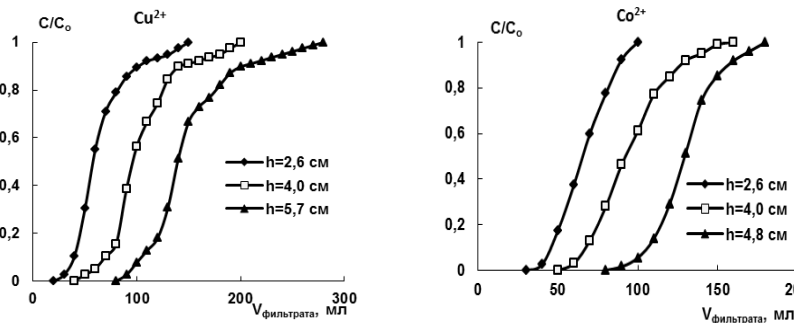


Рисунок 6 – Выходные кривые сорбции ионов Cu²⁺ и Co²⁺ при различной высоте слоя катионита КБ-2Э-10

Результаты эксперимента показывают, что стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя катионита - 2,5 – 3,1 см. Этот вывод подтверждается незначительностью различия значений скорости движения средней точки фронта ($\omega_{0,5}$) в колонках различной высоты (табл. 6) и соответствует избирательной сорбции. Расширение фронта сорбции Cu²⁺ и Co²⁺ на ионите макропористой структуры может быть связано с увеличением вклада внутренней диффузии ионов из-за большего размера зерен (r_3 (Токем-250) ~ 0,03 см; r_3 (КБ-2Э) ~ 0,02 см).

Таблица 6 – Динамические характеристики сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 при различной высоте слоя (фоновый электролит – NaNO_3 , $I = 0,1$, скорость фильтрации раствора $F=1$ мл/мин)

Катионит	Cu^{2+}			Co^{2+}		
	$h_{\text{кол.}}$, см	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$\omega_{0,5}$, см/мин	$h_{\text{кол.}}$, см	$\Delta V_{0,15-0,85}$, мл	$\omega_{0,5}$, см/мин
КБ-2Э-16	2,5	34	0,10	2,5	21	0,09
	3,4	37	0,11	3,4	22	0,09
	3,8	34	0,10	3,8	24	0,08
КБ-2Э-10	2,6	48	0,04	2,6	35	0,04
	4,0	50	0,04	4,0	38	0,04
	5,7	65	0,04	4,8	40	0,04
Токем-250	3,1	35	0,17	3,1	33	0,12
	3,8	44	0,18	3,8	30	0,12
	4,6	62	0,18	4,6	42	0,12

Выходные кривые сорбции Co^{2+} и Cu^{2+} катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 при различной скорости пропускания раствора приведены на рис. 7. Видно, что форма выходных зависит от скорости фильтрации раствора. Можно предположить, что процесс поглощения Co^{2+} и Cu^{2+} лимитируется смешанной диффузией.

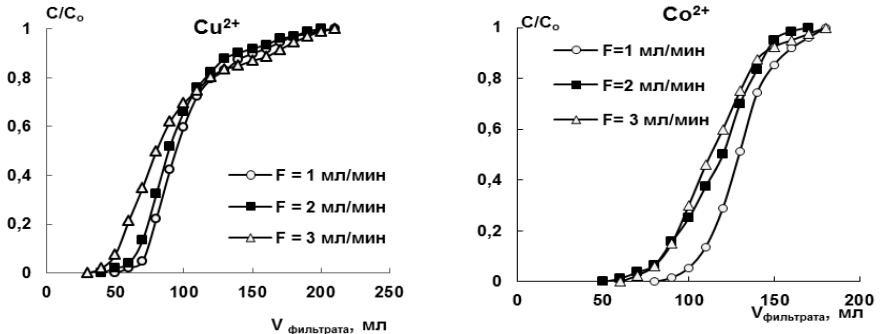


Рисунок 7 – Выходные кривые сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} катионитом КБ-2Э-10 при различной скорости фильтрации раствора

По данным выходных кривых были рассчитаны значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии (D_a) ионов Cu^{2+} и Co^{2+} (табл. 7). Для расчета использовали уравнение Туницкого (2), которое связывает размытие фронта сорбции во времени (τ) с кинетическими (D_a) характеристиками процесса:

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

где r – средний радиус зерна ионита, см; C_0 – начальная концентрация раствора, моль/л; ε – минимальная «проскоковая» концентрация поглощаемого иона, моль/л.

Значение τ находили по линейной зависимости величины размытия хроматографического фронта во времени - Δt от $1/F$ (F – объемная скорость фильтрации раствора через слой сорбента).

Таблица 7 – Значения эффективных коэффициентов внутренней диффузии ионов Co^{2+} и Cu^{2+}

Ион	$D_a, \text{cm}^2/\text{с}$				
	КБ-2Э-16	КБ-2Э-10	Токем-250	КБС-5,2	КБ-4П-2
Cu^{2+}	$4,25 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-7}$	$3,87 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	$3,34 \cdot 10^{-7}$
Co^{2+}	$4,94 \cdot 10^{-7}$	$2,83 \cdot 10^{-7}$	$4,58 \cdot 10^{-7}$	—	—

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

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. Зависимость объемной ширины фронта ионов от ионной силы раствора показана на диаграммах (рис. 8).

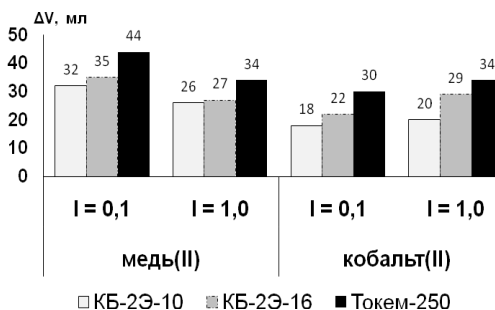


Рисунок 8 –
Зависимость ширины фронта ионов от ионной силы раствора

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.

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+} и Ni^{2+} в колонках с высотой слоя ~ 3 см (рис. 9). Сравнение выходных кривых Mn^{2+} и Ni^{2+} с аналогичными кривыми ионов Co^{2+} и Cu^{2+} указывает на их сходство. Ширина хроматографического фронта ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} достаточно узкая, как и в случае Co^{2+} и Cu^{2+} . Более узкий фронт ионов на катионите КБ-2Э-16, по сравнению с Токем-250 (табл. 8), видимо, связан с мелким зернением сорбента.

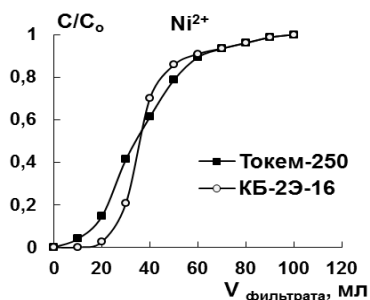
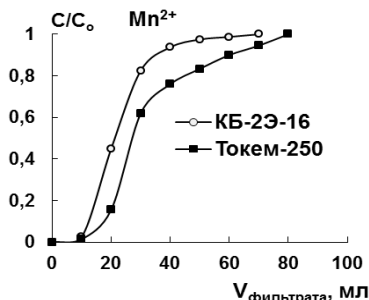


Рисунок 9 – Выходные кривые сорбции ионов Mn^{2+} и Ni^{2+} катионитами КБ-2Э-16 и Токем-250

Таблица 8 – Ширина хроматографического фронта (мл) ионов на катионитах

Ион	КБ-2Э-16	Токем-250
Mn^{2+}	17	32
Ni^{2+}	22	35

катионитом КБ-2Э-10, а в табл. 9 – рассчитанные по начальным участкам кривых значения эффективных коэффициентов распределения (D , мл/г).

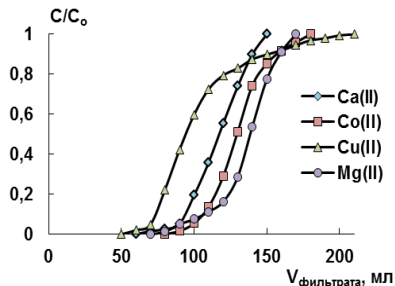


Рисунок 10 – Выходные кривые сорбции ионов Co^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} на катионите КБ-2Э-10 ($h = 4,8$ см, $I = 0,1$)

Значения D свидетельствуют об уменьшении избирательности поглощения ионов в ряду: Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Co^{2+} . На практике при сорбции окрашенных ионов Cu^{2+} и Co^{2+} из одной пробы раствора наблюдается четкое разделение их хроматографических зон за счет поглощения неокрашенных Ca^{2+} и Mg^{2+} , что в свою очередь, позволяет проводить одновременное определение Cu^{2+} и Co^{2+} в слое катионита.

Таким образом, катиониты КБ-2Э можно использовать в качестве наполнителя тест-индикаторных трубок для разделения, концентрирования и последующего определения Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} благодаря избирательности сорбции ионов и формированию четких хроматографических зон.

В пятой главе представлены результаты разработки способов определения двух ионов Co^{2+} и Cu^{2+} или Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы растворов тест-индикаторной трубкой на основе карбоксильных катионитов КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16.

Выбор оптимальных условий сорбции ионов Cu^{2+} и Co^{2+} для тест-определения индикаторной трубкой на основе катионитов КБ-2Э включал: скорость пропускания раствора, высоту слоя катионита, диаметр колонки. Установлено, что наиболее четкое разделение зон происходит в колонке диаметром 5 мм с массой сорбента $\sim 0,2$ г (КБ-2Э-10 – 4 см, КБ-2Э-16 – 3,4 см) и скоростью пропускания раствора 1 мл/мин.

Содержание ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в растворе должно быть не $< 0,1$ мг/л в пробах объемом 25 мл, концентрация ионов $\text{Na}^+ \sim 1$ моль/л, Ca^{2+} или $\text{Mg}^{2+} \sim 0,01$ моль/л, $\text{pH} \sim 4,5$. При пропускании такого раствора через индикаторную трубку с катионитом КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16 верхний слой сорбента окрашивается в синий цвет, характерный для ионов Cu^{2+} , а нижний слой – в розовый цвет, за счет Co^{2+} . Полуколичественную оценку содержания ионов проводили визуально по длине окрашенного слоя катионита с использованием предварительно полученных градуировочных графиков (y – длина окрашенного слоя катионита; x – концентрация определяемого иона в сорбенте):

$$\text{КБ-2Э-16 } \text{Cu}^{2+} - y = 4,11x + 1,15; \text{Co}^{2+} - y = 2,45x + 0,77; \quad (3)$$

$$\text{КБ-2Э-10 } \text{Cu}^{2+} - y = 3,30x + 0,56; \text{Co}^{2+} - y = 3,45x + 0,88 \quad (4)$$

Диапазон линейности градуировочных графиков (табл. 10) шире на катионите КБ-2Э-16, поэтому данный сорбент был выбран для разработки способа определения Mn^{2+} и Cu^{2+} из одной пробы раствора.

Способ заключался в следующем. Через индикаторную трубку с катионитом КБ-2Э-16 пропускали определенный объем анализируемого раствора, при этом слой сорбента окрашивался в синий цвет за счет ионов Cu^{2+} . Далее измеряли длину окрашенного слоя и по уравнению градуировочного графика (3) рассчитывали содержание Cu^{2+} в растворе. Затем к сорбенту прибавляли 2-3 капли раствора формальдоксима 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 по уравнению градуировочного графика: $y = 11,07x + 0,90$.

Аналитические характеристики методик определения Co^{2+} и Cu^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} из одной пробы раствора приведены в табл. 10.

Таблица 10 – Аналитические характеристики методик определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} с помощью индикаторных трубок на основе катионитов 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
	Mn^{2+}	0,03 – 0,82	0,003

Длина окрашенной зоны линейна в указанном диапазоне концентраций. Предел обнаружения ионов рассчитывали как отношение утроенного стандартного отклонения, найденного по методу наименьших квадратов для минимально определяемой концентрации, к тангенсу угла наклона градировочной прямой. Наименьший предел обнаружения ионов установлен для тест-трубки с катионитом КБ-2Э-16 и составляет для Cu^{2+} – 0,016 мг/л, Co^{2+} – 0,045 мг/л, Mn^{2+} – 0,003 мг/л.

Допустимое соотношение посторонних ионов при определении Cu^{2+} и Mn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} по предлагаемым методикам показано в табл. 11.

Таблица 11 – Допустимые мольные соотношения посторонних ионов при определении Cu^{2+} и Mn^{2+} , Cu^{2+} и Co^{2+} из одной пробы раствора

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	1:10	1:20	1:10	1:20	1:20	1:3
Co^{2+}	1:2000	1:100	1:3	1:3	1:10	1:10	1:10	1:15	1:2
Mn^{2+}	1:2000	1:10	–	–	–	–	1:10	1:15	–

Наибольшее мешающее влияние оказывают ионы никеля(II), алюминия и железа. Ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} при содержании более 0,05 мг/л необходимо маскировать 0,1 М NaF.

Проверку правильности определения Cu^{2+} и Co^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} в модельных растворах и реальных объектах проводили методом «введено-найденно». Стандартные растворы Cu^{2+} и Co^{2+} готовили из ГСО. Значимость систематической погрешности оценивали по t-критерию. Процентную меру правильности (R), согласно М. Отто, рассчитывали как отношение найденной концентрации ионов к введенной (табл. 12, 13, 14).

Таблица 14 – Результаты определения ионов Cu^{2+} и Mn^{2+} индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э-16 (n = 3, P = 0,95)

Реальный объект	Ион	Введено	Найдено	Относительное стандартное отклонение $S_r = S_x/C_{cp}$	R, %
		мг/л			
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
Вода из различных источников г. Томска					
Водопроводная вода	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

Таблица 12 – Результаты определения ионов Cu^{2+} и Co^{2+} в растворах индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э

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

Определяемый ион	Введено, мг/л	Найдено, мг/л	S_r	R, %
Катионит КБ-2Э-10				
Cu^{2+}	0,79	$0,73 \pm 0,19$	0,10	92,4
Co^{2+}	0,74	$0,70 \pm 0,17$	0,10	94,6
Катионит КБ-2Э-16				
Cu^{2+}	0,32	$0,33 \pm 0,10$	0,11	103,1
Co^{2+}	0,88	$0,87 \pm 0,20$	0,10	98,9

Таблица 13 – Результаты проверки правильности определения Cu^{2+} и Co^{2+} в реальных объектах индикаторными трубками ($n = 3$, $P = 0,95$)

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 из различных источников 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					
«Воп 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

Согласно данным табл. 12 – 14, различия введенных и найденных содержаний ионов находятся в пределах погрешности опыта. Величина относительного стандартного отклонения (S_r), которая характеризует воспроизводимость результатов определения Cu^{2+} и Co^{2+} , Cu^{2+} и Mn^{2+} тест-трубкой с катионитом КБ-2Э из одной пробы раствора, не превышает 0,28. Процентная мера правильности определения ионов в реальных объектах имеет большие отклонения от 100% по сравнению с модельными растворами. Это может быть связано с мешающим влиянием фоновых ионов в реальных объектах.

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+} катионитами макросетчатой – КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и макропористой – Токем-250 структуры в статических условиях. Установлено повышение избирательности поглощения ионов сильносшитыми сорбентами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 в ряду: $Ni^{2+} \approx Co^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+}$; Токем-250 - $Co^{2+} < Ni^{2+} < Mn^{2+} < Cu^{2+}$. 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+} 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 $\sim 2,5 - 3,1$ 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+} – 0,016 мг/л, для Co^{2+} – 0,045 мг/л, для Mn^{2+} – 0,003 мг/л. Правильность определения доказана методом «введено-найдено». По разработанной методике проведен анализ реальных объектов на содержание Co^{2+} и Cu^{2+} , Mn^{2+} и Cu^{2+} .

По теме диссертации опубликованы следующие работы:

Статьи в центральной печати

1. **Петрова В.В. (Жаркова В.В.)** Влияние ионной силы раствора на равновесие и динамику сорбции меди(II) и кобальта(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э / Л.А. Бобкова, В.В. Козик, **В.В. Петрова**, Т.В. Односторонцева // Ползуновский вестник. - 2011. - №4-1. – С. 83-87.

2. **Петрова В.В. (Жаркова В.В.)** 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., вып. 7. – С. 1084-1085.

3. **Жаркова В.В.** Динамика сорбции ионов меди(II) и кобальта(II) макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10 / Л.А. Бобкова, **В.В. Жаркова**, В.В. Козик // Известия Томского политехнического университета. – 2014.- №3. – С. 74-80.

4. **Жаркова В.В.** Влияние структуры сильносшитых 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 // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – Т. 57. – №7/2. – С. 46–51.

5. **Zharkova V.V.** Sorption of cobalt(II) and copper(II) ions by highly cross-linked carboxyl cation exchangers from natural waters with high salt background / **V.V. Zharkova**, L.A. Bobkova, C.A. Bektimirova and V.V. Kozik // Advanced Materials Research. – 2015. – Vol. 1085. – S. 68-74.

Патент

6. Патент 2556199 Российская Федерация, G01N 31/22, G01N 21/78. Способ экспресс-определения кобальта(II) и меди(II) в водно-солевых растворах для анализа объектов окружающей среды / **В.В. Жаркова**, Л.А. Бобкова, В.В. Козик; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО «Томский государственный университет». – опубли. 10.07.2015, Бюл. № 19. – 9 с.

Другие публикации

7. **Петрова В.В. (Жаркова В.В.)** Тест-индикаторная трубка на основе макросетчатого карбоксильного катионита КБ-2Э для определения примесей Co^{2+} и Cu^{2+} в водно-солевых растворах // Материалы XIII Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2012. – Ч. 1. – С. 269-271.

8. **Жаркова В.В.** Кинетика сорбции ионов Co^{2+} и Cu^{2+} макросетчатым карбоксильным катионитом КБ-2Э-10 / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик // Материалы Всероссийской конференции «Химия и химическая технология: достижения и перспективы». – Кемерово, 2012. – С. 279-282.

9. **Жаркова В.В.** Эффективность концентрирования ионов Co^{2+} и Cu^{2+} из водно-солевых растворов на карбоксильном катионите КБ-125П в динамических условиях / Жаркова В.В., Бектемирова К.А. // Материалы XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П.

Кулева студентов и молодых ученых с международным участием «Химия и химическая технология в XXI веке». – Томск, 2013. – Ч. 1. – С. 250-252.

10. **Жаркова В.В.** Динамическое концентрирование ионов переходных металлов из высокоминерализованных растворов на карбоксильных катионитах / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова, В.В. Козик // Материалы 2-ой Российской конференции с международным участием «Новые подходы в химической технологии минерального сырья. Применение экстракции и сорбции». – Санкт-Петербург, 2013. – Ч. 2. – С. 14-16.

11. **Жаркова В.В.** Бектимирова К.А., Бобкова Л.А. Возможности сильноштитых карбоксильных катионитов как основы тест-индикаторных систем для определения тяжелых металлов / В.В. Жаркова, К.А. Бектимирова, Л.А. Бобкова // Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2013. – С. 194-195.

12. **Жаркова В.В.** Сорбционное концентрирование кобальта(II) и меди(II) из водных растворов с использованием сильноштитых карбоксильных катионитов / В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, К.А. Бектимирова // IV Всероссийский симпозиум с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – Краснодар, 2014. – С. 45.

13. **Жаркова В.В.** Выбор карбоксильного катионита для динамического концентрирования и определения ионов кобальта(II) и меди(II) в растворах / В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, В.В. Козик // Материалы конференция с международным участием «Теоретические и практические аспекты сорбционных и мембранных процессов». – Кемерово, 2014. – С.143-145.

14. **Жаркова В.В.** Одновременное определение ионов кобальта(II) и меди(II) тест-индикаторными трубками на основе карбоксильных катионитов / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова // Материалы Всероссийской с международным участием научной конференции «Полифункциональные химические материалы и технологии». – Томск, 2015. – Т. 3. – С. 153-155.

15. **Жаркова В.В.** Определение ионов железа(III) и марганца(II) в природных водах тест-системой на основе карбоксильного катионита КБ-2Э. / В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова // Материалы I Всероссийской с международным участием научной конференции «Химический анализ и медицина». – Москва, 2015. – С. 73-74.

16. **Жаркова В.В.** Тест-индикаторная система для определения марганца(II) в природных водах / Л.А. Бобкова, В.В. Жаркова // Россия молодая: передовые технологии – в промышленность. – 2015.– №2.– С. 152-156.

17. **Жаркова В.В.** Состояние ионов меди(II) и кобальта(II) в фазе карбоксильных катионитов по данным методов ЭПР и ЭСДО / В.В. Жаркова, Л.А. Бобкова, А.В. Хромочкин // Материалы XIII международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук». – Томск, 2016. – С. 157-159.