

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

На правах рукописи

ДИДУХ-ШАДРИНА СВЕТЛАНА ЛЕОНИДОВНА

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ ПОЛИАМИНАМИ И СУЛЬФО- И КАРБОКСИ-
ПРОИЗВОДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ, ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ,
КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ**

1.4.2. Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
доктора химических наук

Научный консультант:
доктор химических наук,
профессор Лосев В.Н.

Красноярск - 2023

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	8
Глава 1 Неорганические оксиды как основа для синтеза сорбентов (литературный обзор).....	18
1.1 Химия поверхности неорганических оксидов.....	19
1.2 Способы модифицирования поверхности неорганических оксидов	25
Заключение к главе 1.....	36
Глава 2 Закономерности закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов	38
2.1 Закономерности модифицирования поверхности неорганических оксидов полиаминами.....	39
2.2 Устойчивость закрепленных полиаминов на поверхности кремнеземов.....	43
2.3 Влияние текстурных характеристик неорганических оксидов на извлечение полиаминов.....	47
2.4 Физико-химические характеристики неорганических оксидов, модифицированных полиаминами.....	51
Заключение к главе 2.....	64
Глава 3 Закономерности модифицирования аминированной поверхности неорганических оксидов сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов.....	65
3.1 Выбор комплексообразующих органических реагентов для модифицирования аминированных неорганических оксидов.....	65
3.2 Закономерности закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ.....	70
3.2.1 Закономерности закрепления производных N-гетероциклических оснований..	70
3.2.2 Закономерности закрепления N,O-содержащих органических реагентов.....	75
3.2.3 Закономерности закрепления O,O-содержащих органических реагентов.....	81
3.2.4 Закономерности закрепления S-содержащих органических реагентов.....	90
3.2.5 Влияние количества сульфогрупп органических реагентов на закономерности их закрепления кремнеземом, модифицированным ПГМГ.....	92

3.3 Влияние природы и количества закрепленных полиаминов на сорбционное извлечение органических реагентов	94
3.4 Влияние природы неорганических оксидов на закономерности закрепления органических реагентов.....	97
3.4.1 Закономерности закрепления производных триазина и нитрозоафтаолов на поверхности аминированных неорганических оксидов	98
3.4.2 Закономерности закрепления ализаринового красного С на поверхности оксидов алюминия и циркония, модифицированных ПГМГ.....	100
3.4.3 Закономерности закрепления Феррона на поверхности оксида алюминия, модифицированного полиаминами.....	104
3.4.4 Влияние текстурных характеристик кремнезема на сорбционную емкость аминированных неорганических оксидов.....	106
3.5 Устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности аминированных кремнезёмов к воздействию высокосолевых и кислых сред.....	107
Заключение к главе 3.....	111
Глава 4 Концентрирование ионов элементов кремнеземами, модифицированными полиаминами.....	112
4.1 Закономерности извлечения кислородсодержащих анионных форм химических элементов.....	112
4.1.1 Концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) кремнезёмом, модифицированным полиаминами, в статическом режиме.....	113
4.1.2 Динамическое концентрирование Cr(VI), As(V), Se(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами.....	122
4.2 Концентрирование хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) кремнезёмом, модифицированным ПДДА.....	125
4.3 Концентрирование унитиольных комплексов Pd(II) и As(III).....	131
4.4 Концентрирование катионов металлов аминированными кремнеземами.....	134
Заключение к главе 4.....	140
Глава 5 Закономерности концентрирования ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и комплексообразующими сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов	141

5.1. Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными N-гетероциклическими основаниями.....	141
5.1.1 Концентрирование Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами Феррозина и Ферен С.....	142
5.1.2 Концентрирование Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты.....	150
5.1.3 Концентрирование Cu(I), Cu(II) неорганическими оксидами с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты.....	154
5.1.4 Концентрирование Fe(II), Tb(III), Eu(III) кремнеземом с функциональными группами 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты	157
5.1.5 Концентрирование Cu(I) и Cu(II) кремнеземом с функциональными группами 2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты.....	161
5.2 Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и N,O-содержащими органическими комплексообразующими реагентами.....	163
5.2.1 Концентрирование Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pd(II) сорбентами с функциональными группами сульфопроизводных нитрозоафтолов.....	163
5.2.2 Групповое концентрирование Fe(III), Al(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) кремнеземом с функциональными группами нитрозоафтолов.....	181
5.2.3 Закономерности концентрирования Fe(III), Zn(II) и Cd(II) кремнеземом с функциональными группами 7-иод-8-оксихинолина.....	184
5.2.4 Групповое концентрирование Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) кремнеземом, модифицированным сульфопроизводными 8-оксихинолина.....	190
5.3. Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и O,O-содержащими органическими комплексообразующими реагентами.....	193
5.3.1 Концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(II), Tb(III), Ge(IV) сорбентом с функциональными группами Тайрона.....	193
5.3.2 Сорбция Fe(III) кремнеземом с функциональными группами	

сульфосалициловой кислоты.....	204
5.3.3 Сорбция Fe(III), Cr(III) кремнеземом с функциональными группами хромотроповой кислоты и Арсеназо I.....	207
5.3.4 Групповое концентрирование Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) кремнеземами с функциональными группами О,О-содержащих органических реагентов.....	209
5.4 Концентрирование Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином и меркаптобензимидазолом	219
Заключение к главе 5.....	224
Глава 6 Методики сорбционно-спектроскопического определения элементов и с использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов.....	225
6.1 Сорбционно-фотометрическое определение ионов металлов в варианте спектроскопии диффузного отражения	226
6.1.1 Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения элементов.....	226
6.1.2 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II)	234
6.1.3 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(III)	239
6.1.4 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(I) и Cu(II).....	241
6.1.5 Сорбционно-фотометрическое определение Ni(II)	244
6.1.6 Сорбционно-фотометрическое определение Co(III).....	246
6.1.7 Сорбционно-фотометрическое определение Pd(II)	251
6.2 Тест-системы на основе неорганических оксидов, нековалентно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов.....	253
6.2.1 Метод цветовых шкал, влияние различных факторов на метрологические характеристики тест-методик.....	254
6.2.2 Тест-определение Pd(II) в варианте цветовой шкалы с использованием сорбента SiO ₂ -ПГМГ-НПС.....	259
6.2.3 Тест-определение Fe(II, III) с использованием цветовых шкал	260
6.2.4 Влияние различных факторов на тест-определение элементов в варианте	

индикаторных трубок.....	263
6.2.5 Тест-определение Cu(I) в варианте индикаторных трубок с использованием сорбента Al ₂ O ₃ -ПГМГ-БКС.....	265
6.2.6 Тест-определение Co(III) в варианте индикаторных трубок с использованием SiO ₂ -ПГМГ-НПС и SiO ₂ -ПГМГ-ННС.....	267
6.2.7 Тест-определение Fe(II, III) в варианте индикаторных трубок с использованием сорбентов SiO ₂ -ПГМГ-БФС и SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон.....	269
6.3 Сорбционно-люминесцентное определение ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами.....	271
6.3.1 Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов.....	273
6.3.2 Сорбционно-люминесцентное определение Zn(II) и Cd(II) с использованием кремнезема с функциональными группами Феррона.....	277
6.3.3 Сорбционно-люминесцентное определение Tb(III) и Eu(III) с применением сорбентов с функциональными группами Тайрона и ДипК.....	280
6.3.4 Сорбционно-люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) с использованием сорбента SiO ₂ -ПГМГ-МБИ.....	282
6.4 Сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами.....	284
6.4.1 Выбор десорбирующих растворов.....	287
6.4.2 Коэффициент концентрирования ионов металлов и пределы их обнаружения атомно-спектроскопическими методами.....	290
6.4.3 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Mn после их концентрирования в виде комплексов с 8-оксихинолином....	292
6.4.4 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Ir, Pd и Pt с использованием сорбента SiO ₂ -ПДДА.....	293
6.4.5 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами и	

сульфопроизводными нитрозоафтолов.....	294
6.4.6 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Mn, Ni, Cd с использованием кремнеземов, модифицированных Ферроном, Тайроном и ализариновым красным С.....	297
6.4.7 Сорбционно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение Zn, Cd, Ni, Pb, Cr с использованием оксида алюминия, модифицированного полибреном и ализарин-комплексом.....	299
6.4.8 Разделение группы ионов металлов Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II) и их последующее АЭС-ИСП определение с использованием кремнеземов, модифицированных О,О-содержащими органическими реагентами.	304
6.5 Разделение Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I) и их АЭС-ИСП и МС-ИСП определение.....	307
6.5.1 Сорбционное разделение и определение Cr(VI) и Cr(III)	308
6.5.2 Сорбционное разделение и определение As(V) и As(III)	314
6.5.3 Сорбционное разделение и определение Se(VI) и Se(IV)	322
6.5.4 Сорбционное разделение и последующее определение Fe(III) и Fe(II) с использованием сорбента SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон.....	326
6.5.5 Сорбционное разделение и определение Cu(II) и Cu(I)	330
Заключение к главе 6.....	333
ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ.....	335
ВЫВОДЫ.....	337
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	340
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	341

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Для повышения селективности и снижения пределов обнаружения элементов в аналитической практике широко применяется сорбционное концентрирование. Извлечение микрокомпонента из больших объемов растворов на относительно небольшой массе сорбента и возможность автоматизации процесса делает сорбционное концентрирование одним из наиболее востребованных. Среди широкого перечня сорбентов различной природы наиболее перспективными являются сорбенты на основе неорганических оксидов, в частности SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , основными преимуществами которых являются: доступность, широкий выбор матриц с различными поверхностными характеристиками и отсутствие набухания в водных растворах. Неорганические оксиды как матрицы для сорбентов обладают высокой механической прочностью частиц, относительно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах. Отсутствие собственной окраски и люминесценции позволяет использовать неорганические оксиды не только для фотометрического и люминесцентного определения компонентов непосредственно в фазе сорбента, но и исследовать закономерности взаимодействия извлекаемого компонента с функциональными группами сорбентов. Для придания неорганическим оксидам селективных свойств их поверхность химически или нековалентно модифицируют различными реагентами. Основным преимуществом химически модифицированных неорганических оксидов является достаточно высокая устойчивость привитых функциональных групп в разбавленных растворах неорганических кислот, однако сложность синтеза делает данные сорбенты малодоступными. Закрепление органических реагентов за счет слабых физических взаимодействий (импрегнирование) приводит к десорбции реагентов при сорбционном извлечении химических элементов из водных растворов, особенно в динамическом режиме концентрирования.

Несмотря на значительное количество предлагаемых сорбентов и способов их получения, закрепление широкого класса сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на поверхности неорганических оксидов практически невозможно из-за взаимного отталкивания сульфогрупп реагентов и депротонированных поверхностных гидроксильных групп.

Разработка нового простого способа получения сорбентов с прогнозируемыми сорбционными и аналитическими характеристиками с использованием доступных

матриц и реагентов является актуальной задачей. Решение этой задачи заключается в последовательном закреплении функциональных органических слоев на поверхности неорганических оксидных матриц. При данном подходе поверхность неорганического оксида рассматривается как макромолекула с большим количеством гидроксильных групп, а первым функциональным органическим слоем, закрепленным на его поверхности, являются полимерные полиамины, прочно удерживающиеся за счет образования многоцентровых связей между их положительно заряженными аминогруппами и поверхностными отрицательно заряженными депротонированными гидроксогруппами. Неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, являются универсальной платформой для создания широкого круга сорбентов путем закрепления на их поверхности большого класса водорастворимых сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов, являющихся в данном случае вторым функциональным слоем сорбентов.

Степень разработанности темы исследования. Сорбционное концентрирование значительно расширяет возможности современных спектроскопических методов анализа: повышение селективности определения связано с отделением определяемых элементов от матричных, а повышение чувствительности – с их концентрированием. Для концентрирования элементов предложен обширный ассортимент сорбентов различной природы на основе органических и неорганических матриц. Несмотря на широкий круг предлагаемых сорбентов, наиболее эффективные из них малодоступны, а ряд перспективных сорбентов не вышел за рамки химических лабораторий. Синтез химически модифицированных сорбентов отличается сложностью, длительностью и использованием токсичных органических растворителей. В этой связи актуальной является разработка простого синтеза сорбентов с использованием доступных матриц и реагентов. Предлагаемый способ получения сорбентов последовательной обработкой поверхности неорганических оксидов водными растворами полимерных полиаминов и сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих реагентов (включая реагенты, положительно зарекомендовавшие себя при спектроскопическом, преимущественно фотометрическом, определении элементов, или их экстракционном концентрировании) позволяет синтезировать широкий класс различных сорбентов. Специфические или селективные свойства сорбентов по отношению к выделяемым элементам определяются природой функциональных групп органического реагента, закрепленного на

поверхности. При этом образование на поверхности сорбентов соединений элементов, имеющих окраску и/или люминесценцию, может использоваться при разработке методик их сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического или тест определения.

Одной из проблем современной аналитической химии является разделение и определение форм химических элементов в природных объектах. Для этих целей используются различные по природе сорбенты. В данном случае для разделения форм химических элементов предлагается использование одной матрицы – неорганического оксида, модифицированного полиаминами, обладающего высоким сродством к анионным формам Cr(VI), As(V) и Se(VI). А его последующее модифицирование сульфо- или карбоксипроизводными органических реагентов позволяет создать сорбенты, селективные к элементам в низших степенях окисления, или пригодные для разделения катионов металлов в различных степенях окисления, например, Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I).

Применение данных сорбентов позволило разработать высокочувствительные и высокоселективные методики сорбционно-спектроскопического определения химических элементов и решить задачи разделения и определения ионов металлов, находящихся в различных степенях окисления, и химических форм элементов с использованием двухколоночной системы концентрирования.

Цель работы. Разработка нового подхода к синтезу сорбентов методом нековалентного последовательного модифицирования поверхности неорганических оксидов полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов для разделения, концентрирования и определения химических элементов.

Достижение цели предусматривало решение следующих задач:

- определение оптимальных условий извлечения и устойчивости закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на предварительно аминированной поверхности неорганических оксидов;
- исследование характеристик сорбентов физико-химическими методами исследования;

- исследование возможности использования неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, в качестве анионообменников на примере сорбционного концентрирования анионных форм Cr(VI), As(V) и Se(VI), хлоридных анионных комплексов платиновых металлов и анионных комплексов химических элементов с органическими реагентами;

- исследование закономерностей сорбционного концентрирования ионов цветных, тяжелых и благородных металлов, а также их форм неорганическими оксидами, нековалентно модифицированными полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов, в статическом и динамическом режимах;

- разработка комплекса методик сорбционно-молекулярно-спектроскопического (спектроскопия диффузного отражения и люминесценция), сорбционно-атомно- и сорбционно-масс-спектрометрического определения химических элементов, а также методик тест-определения ионов металлов в вариантах цветовых шкал и индикаторных трубок.

Научная новизна. Предложен новый способ получения сорбентов на основе неорганических оксидов путем последовательной обработки их поверхности водными растворами полимерных полиаминов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов.

Определены физико-химические характеристики неорганических оксидов, модифицированных полимерными полиаминами. Исследована прочность закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов. Показано, что закрепленный на поверхности кремнезема полигексаметиленгуанидин не десорбируется с его поверхности обработкой горячей (50°C) 6 М HCl.

Определено влияние строения молекулы комплексообразующего органического реагента, природы и количества кислотных групп в его составе на условия закрепления на поверхности предварительно аминированных неорганических оксидов. Показано, что увеличение количества сульфогрупп в молекуле реагента приводит к увеличению диапазона pH и устойчивости его закрепления на поверхности аминированных неорганических оксидов. Наличие в составе молекулы реагента гидроксо- и аминогрупп приводит к уширению диапазона pH его количественного извлечения и увеличению прочности закрепления реагента за счет образования дополнительных водородных

связей с аминогруппами полиаминов, закрепленных на поверхности неорганических оксидов.

Показано, что в процессе закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов сохраняются их комплексообразующие и хромофорные свойства.

Установлены закономерности сорбционного концентрирования ионов химических элементов неорганическими оксидами, как модифицированными только полимерными полиаминами, так и последовательно модифицированными полимерными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными N-, N,O-, O-, S-содержащих комплексообразующих органических реагентов в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы полимерного полиамина и его поверхностной концентрации, природы органического реагента и его поверхностной концентрации, природы и степени окисления иона металла, кислотности среды, температуры, времени контакта фаз.

На основании исследованных закономерностей закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов, сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов, сорбционного концентрирования различных ионов элементов сформулированы критерии прогнозирования сорбционных и аналитических свойств модифицированных неорганических оксидов.

Впервые методом ЭПР установлено, что при сорбции Fe(III) и Fe(II) на поверхности сорбентов с функциональными группами тайрона образуются комплексы Fe(III), а на поверхности сорбентов с функциональными группами сульфопроизводных нитрозоафтолов - комплексы Fe(II).

Определено влияние природы неорганических оксидов, поверхностной концентрации функциональных групп, массы сорбента на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбентов, а также тест-определения элементов.

Для внутригруппового разделения ионов металлов и химических форм элементов (Cr, As, Se, Fe, Cu) предложена двухколоночная система.

Новизна предложенного подхода к синтезу сорбентов и разработанных методик определения химических элементов подтверждается 13 патентами РФ.

Теоретическая и практическая значимость. Сформулирована методология получения сорбентов на основе неорганических оксидов с заданными физико-химическими и аналитическими характеристиками последовательным модифицированием их поверхности полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов. Теоретическая значимость работы определяется также установлением различий в модифицировании поверхности оксидов кремния и оксидов металлов (алюминия, циркония и титана), как полимерными полиаминами, так и сульфопроизводными органических реагентов, в первую очередь, кислородсодержащими комплексообразующими реагентами. Показано влияние поверхностной концентрации реагента на сорбционную емкость сорбентов и метрологические характеристики разработанных сорбционно-фотометрических и сорбционно-люминесцентных методик определения химических элементов непосредственно в фазе сорбентов. На основании проведенных исследований предложены подходы к синтезу и использованию неорганических оксидов, модифицированных полимерными полиаминами, и неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфопроизводными комплексообразующих органических реагентов, для разделения и последующего определения форм химических элементов.

Предложены сорбенты на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов для разделения, концентрирования и определения элементов и их форм.

Сформулированы рекомендации по выбору неорганических оксидов, полимерных полиаминов, сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов, условий их закрепления для получения сорбентов с заданными сорбционными и аналитическими свойствами.

Разработан комплекс методик сорбционно-спектроскопического определения элементов с молекулярно- и атомно-спектроскопическими окончаниями:

- методики сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II) и сорбционно-люминесцентного определения Au(I), Ag(I), Cu(I),

Pt(II), Eu(III), Tb(III), Zn(II), Cd(II) с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-3}$ мкг на 0,1 г сорбента;

- методики тест-определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Co(II), Pd(II) с пределами визуального обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-1}$ - $n \cdot 10^{-2}$ мкг на 0,1 г сорбента;

- методики сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического (с индуктивно связанной плазмой) определения Fe, Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Pd, Pt, Ir в природных водах с пределами обнаружения на уровне 1-10 нг/л;

- методики разделения, концентрирования и определения химических форм элементов (Fe, Cr, Se, As, Cu), с использованием двухколоночного варианта динамического концентрирования с последующим их атомно-эмиссионным и масс-спектрометрическим с индуктивно связанной плазмой определением в десорбирующих растворах.

Методология и методы диссертационного исследования. При разработке методологии синтеза сорбентов исходили из факта о невозможности закрепления сульфопроизводных органических реагентов на поверхности неорганических оксидов из-за взаимного отталкивания сульфогрупп реагентов и депротонированных поверхностных гидроксогрупп. Устранение этого явления возможно предварительным закреплением на поверхности неорганических оксидов промежуточного слоя, который бы придавал поверхности положительный заряд, обеспечивающий дальнейшее закрепление сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов. В качестве промежуточного слоя предложены полимерные полиамины, эффективно закрепляющиеся на поверхности неорганических оксидов и придающие поверхности положительный заряд. На предварительно аминированной поверхности происходит эффективное закрепление сульфо- и карбоксипроизводных производных органических реагентов, которые выступают в качестве функциональных групп сорбентов. Выбор органических реагентов, специфических или селективных к определенным ионам элементов, позволяет создавать соответствующие специфические и селективные сорбенты. Нежесткое закрепление сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов позволяет сохранить их хромофорные и комплексообразующие свойства. Высокие константы устойчивости ионов металлов с закрепленными на поверхности органическими реагентами обеспечивают высокие степени их извлечения, а различие в константах устойчивости

позволяет осуществить внутригрупповое разделение ионов металлов. Неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, выступают как анионообменники и позволяют эффективно концентрировать анионные формы химических элементов: анионы кислородсодержащих кислот, хлоридные комплексы платиновых металлов, анионные комплексы химических элементов с органическими реагентами. Аминированные кремнеземы позволяют концентрировать Cr(VI), As(V), Se(VI) и отделить их от Cr(III), As(III) и Se(IV). Для последующего концентрирования As(III) и Se(IV) использована их сорбция в виде анионных комплексов с унитолом. А для извлечения Cr(III) - кремнезем, последовательно модифицированным полиаминами и Арсеназо I.

Положения, выносимые на защиту:

- обоснование выбора неорганических оксидов, полимерных полиаминов и сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов для синтеза сорбентов;

- результаты исследования закономерностей закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов, закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов;

- результаты исследования закономерностей сорбционного концентрирования ионов химических элементов неорганическими оксидами, модифицированными только полимерными полиаминами и последовательно модифицированными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными органическими реагентами;

- комплекс методик сорбционно-фотометрического, сорбционно-люминесцентного, тест-определения элементов в фазе сорбентов, а также сорбционно-атомно-эмиссионного и сорбционно-масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой определения элементов и их форм.

Степень достоверности результатов и апробация работы. Достоверность представленных результатов обеспечена комплексным подходом с использованием физико-химических методов исследования и анализа и современного оборудования: термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, элементного анализа для определения количества закрепленного полиамина, рентгенофазового анализа для определения фазового состава образцов, электронной микроскопии с

системой микроанализа для определения морфологии поверхности и ее элементного состава, ИК-спектроскопии для подтверждения закрепления полиаминов на поверхности неорганических оксидов и сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов, а также образования соединений на поверхности сорбентов, атомно-абсорбционной, атомно-эмиссионной и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой для определения распределения химических элементов между сорбентами и растворами, спектроскопии диффузного отражения и люминесценции для определения состава поверхностных комплексных соединений ионов металлов с функциональными группами сорбентов. Используются методы определения удельной поверхности и пористости синтезированных сорбентов по низкотемпературной адсорбции азота.

Правильность полученных результатов по определению содержания химических элементов в образцах различного вещественного состава и агрегатного состояния подтверждена анализом стандартных образцов состава природных вод, сопоставлением с результатами, полученными другими независимыми методами анализа и использованием метода «введено-найдено».

Основные результаты работы представлены на VIII, IX и X научных конференциях «Аналитика Сибири и Дальнего востока» (Томск, 2008, Красноярск, 2012, Барнаул, 2016), VIII Украинской научной конференции по аналитической химии (Киев, 2008), VII, VIII, IX, X и XI Всероссийских конференциях по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика» (Йошкар-Ола, 2009, Архангельск, 2011, Светлогорск, 2014, Углич, 2016, Пермь, 2019), III Всероссийской конференции «Аналитика России» с международным участием (Краснодар, 2009), II Международной Казахстанско-Российской конференции по химии и химической технологии (Караганда, 2012), Втором, Третьем и Четвертом съездах аналитиков России (Москва, 2013, 2017, 2022), XX Международной Черняевской конференции по химии, аналитике и технологии платиновых металлов (Красноярск, 2013), IV Всероссийской конференции с международным участием «Актуальные вопросы химической технологии и защиты окружающей среды» (Чебоксары, 2014), 4-th International Conference New Functional Materials and High Technology (Тиват, Черногория, 2016), 7-ом Международном симпозиуме «Химия и химическое образование» (Владивосток, 2017), 27-th International Chugaev Conference on Coordination Chemistry (Нижний Новгород, 2017), 3

Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (д. Кузьминка, Костром. обл., 2018), V Всероссийском симпозиуме с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2018), 17-th International conference on chemistry and the environment (Салоники, Греция, 2019), 4-th International Caparica Christmas Conference on Sample Treatment (Капарика, Португалия, 2020), XVIII Международной научно-практической конференции «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2022).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 32 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень ВАК, базы цитирования РИНЦ, Scopus и Web of Science, получено 13 патентов РФ.

Вклад автора в работы, выполненные в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в формировании основных направлений исследований, общей постановке проблем, разработке подходов и методологии исследований, решении основных задач, непосредственном участии во всех этапах исследования от постановки задач, экспериментальной работы до анализа, обсуждения и систематизации полученных данных. Диссертационная работа представляет собой обобщение результатов исследований, полученных автором лично и совместно с аспирантами А.С. Мухиной и А.С. Оробьёвой, студентами и магистрантами кафедр физической и неорганической химии, органической и аналитической химии Сибирского федерального университета при непосредственном участии автора. В постановке тематики и формировании выбора направления исследований принимал участие д.х.н., профессор В.Н. Лосев.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 385 страницах машинописного текста, содержит 238 рисунков и 82 таблиц. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы из 454 наименований.

ГЛАВА 1 НЕОРГАНИЧЕСКИЕ ОКСИДЫ КАК ОСНОВА ДЛЯ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР)

Применение предварительного сорбционного концентрирования элементов перед их последующим определением расширяет возможности современных физико-химических методов анализа, как по чувствительности, так и по селективности [1-8]. Предложен широкий ассортимент сорбентов на основе активных углей и глины [9,10] целлюлозы [9, 11-13], полимерных материалов [14-18], углеродных нанотрубок [19, 20], магнитных частиц и магнитно-композитных материалов [21, 22], кремнеземов [23-27] и ряда других матриц, обладающих хорошей сорбционной способностью и избирательностью по отношению к выделяемым элементам, различающихся функциональным группам и способам их закрепления.

При выборе сорбента для концентрирования и последующего определения элементов необходимо учитывать ряд факторов: природу функциональных групп сорбента, природу и форму нахождения элемента в растворе, применимость сорбента для статического или динамического режимов концентрирования элемента, сочетание с методом последующего определения элемента (непосредственно в фазе сорбента или в растворе после десорбции), доступность сорбента.

При рассмотрении сорбентов различной природы с учетом вышеперечисленных факторов для концентрирования и определения химических элементов наибольшее преимущество имеют сорбенты на основе неорганических оксидов.

Неорганические оксиды в отличие от полимерных органических матриц не требуют специальной обработки сорбентов перед проведением операции сорбционного концентрирования и последующего определения. Механическая прочность частиц обеспечивает отсутствие явления их истирания в процессе интенсивного перемешивания в статическом режиме и уплотнения при проведении сорбции в динамическом режиме. Отсутствие собственной окраски и люминесценции неорганических оксидов позволяет использовать методы твердофазной спектрофотометрии и люминесценции не только при разработке методик сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов, но и при исследовании процессов взаимодействия извлекаемых ионов металлов с функциональными группами сорбентов. Поверхностное расположение функциональных

групп обеспечивает высокие скорости установления сорбционного равновесия и легкость элюирования сорбированных элементов, что является основополагающим при разработке комбинированных методик определения элементов с атомно-спектроскопическими окончаниями.

1.1 Химия поверхности неорганических оксидов

Среди неорганических оксидов в качестве основы сорбентов наибольшее распространение получили оксиды кремния (кремнеземы), алюминия, титана и циркония. Данные неорганические оксиды широко доступны, а в случае необходимости легко могут быть получены в лаборатории гидролизом соответствующих солей элементов. Свойства неорганических оксидов определяются наличием на их поверхности активных гидроксильных групп, количество которых зависит от природы неорганического оксида и способа его получения.

Кремнеземы. Наличие большого выбора кремнеземных материалов, имеющих разную пористость, размер частиц и высокую реакционноспособную поверхность, обуславливает его широкое применение в качестве сорбентов [23-32]. Возможности модифицирования поверхности различными функциональными группами посвящен ряд монографий [23, 33-37]. Сорбционные свойства кремнезема определяются поверхностными силанольными (ОН-) группами, обеспечивающими гидрофильность поверхности кремнезема. Поверхностные ОН-группы подразделяются на:

- изолированные (одиночные силанолы) отдельно стоящие ОН-группы (рис. 1.1а),
- близнецовые группы ОН (геминальные силанолы), связанные с одним атомом кремния (рис. 1.1б),
- вицинальные группы ОН, связанные между собой водородной связью (одинарные силанолы с Н-связями, геминальные группы с Н-связями и их комбинации с Н-связями) (рис. 1.1в).

На поверхности SiO_2 присутствуют поверхностные силоксановые группы (рис. 1.1г) - дегидратированные оксиды или мостики с атомами кислорода на поверхности, а также молекулы воды, связанные водородными связями с поверхностными силанольными группами (рис. 1.1д) [38].

Силанольные группы могут служить как центрами адсорбции при их специфическом взаимодействии с адсорбатами, так и центрами, способными к химическому взаимодействию [37, 38].

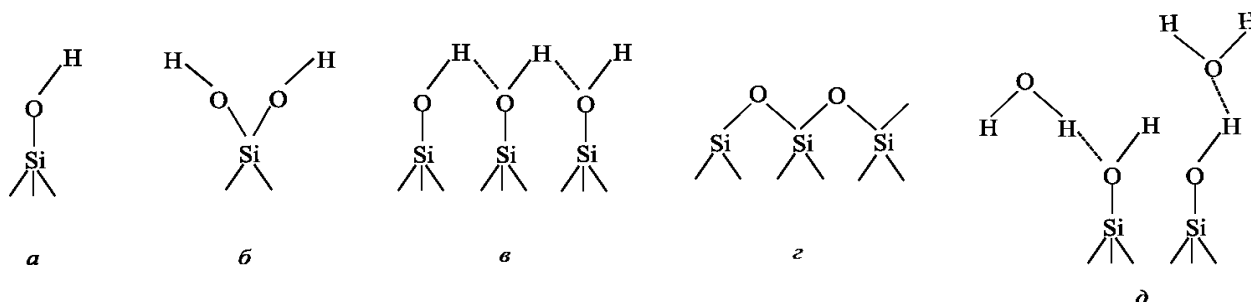


Рисунок 1.1. Типы поверхностных групп кремнезема [38]

Поверхность кремнезема является слабой кислотой за счет OH- групп, способных вступать в реакции обмена. В работах [32, 39, 40] показано, что парные геминальные OH-группы обладают большей кислотностью по сравнению с одиночными. Протон этих гидроксидов является обменным при взаимодействии с катионами. Изолированные свободные OH-группы кислотными свойствам не обладают.

Существенные различия в механизмах взаимодействия силанольных групп обнаружены при модифицировании поверхности кремнезема реакциями с алкилхлорсиланом, этерификации или галоидированием [32]. При галоидировании происходит обмен анионного (одиночного силанола) гидроксила OH^- на анион галогена. При этом слабокислотные гидроксилы в этой реакции не участвуют. Обработка силикагеля спиртами происходит путем замещения катионного гидроксила. Модифицирование силикагеля такими реагентами, как триметилхлорсилан, происходит одновременно по двум активным центрам: анион хлора замещает одиночный силанол, а катионная группа трихлорсилана замещает протон слабокислотного гидроксила.

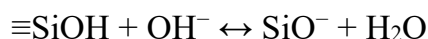
Соотношение количества силанольных и силоксановых групп на поверхности кремнезема в зависимости от степени гидроксирования поверхности может сильно изменяться. В работе [38] на основании рассмотрения более 100 различных образцов силикагеля показано, что количество поверхностных силанольных групп, определенное методом обмена дейтерием, полностью гидроксированного кремнезема, находится в интервале 4,2–6,1 OH-групп/нм².

При нагревании кремнезема количество всех типов силанольных групп поверхности снижается, и при 900 °С на поверхности регистрируются только одиночные

ОН-группы, а полное дегидроксилирование поверхности происходит в интервале 1100-1250 °С. Удаление гидроксильных групп с поверхности кремнезема приводит к увеличению его гидрофобности [33, 38].

Поверхностный заряд оксида кремния зависит от рН и влияет на адсорбцию ионных частиц из раствора. В литературе представлено множество различных данных о величине точки нулевого заряда (ТНЗ) кремнезема, полученных различными методами [41-43]. Значение ТНЗ оксида кремния варьируются от 1,9 (для SiO₂ фирмы Sukgung AT) до 4,3 (SiO₂ фирмы Sigma-Aldrich). Для одних и тех же кремнезёмов значения ТНЗ в разных источниках отличаются в зависимости от способа определения и от марки кремнезема. Например, ТНЗ кремнезема Silica gel 60 фирмы Fluka равна 2, а фирмы Merck равна 6. Большое влияние на ТНЗ оказывают примеси в кремнеземах, попадающие туда в процессе производства [43].

При рН больше ТНЗ начинается диссоциация протонов силанольных групп на поверхности кремнезема, что приводит к увеличению отрицательного заряда поверхности [44]:



В щелочных средах при рН > 9,46, когда рН раствора больше рK_a кремниевой кислоты, наблюдается растворение оксида кремния:



Отрицательный заряд кремнезема экспоненциально увеличивается при рН > 8,5.

Оксиды алюминия, титана и циркония также используются в качестве сорбента [45-53] и основы для получения сорбционных материалов [54-61]. Более редкое их применение связано с меньшей, чем у кремнезема, вариабельностью размеров пор и величин удельной поверхности, которое снижается при переходе от Al₂O₃ к ZrO₂ и TiO₂. Отличительной особенностью данных неорганических оксидов от кремнезёмов является наличие на их поверхности активных центров (кислотных центров Льюиса), обуславливающих неконтролируемые превращения органических модификаторов, и почти нейтральная точка нулевого заряда.

Оксид алюминия. На полностью гидроксильной поверхности оксида алюминия присутствуют пять типов гидроксильных групп в зависимости от координации металла – октаэдрической или тетраэдрической (рис. 1.2) [62].

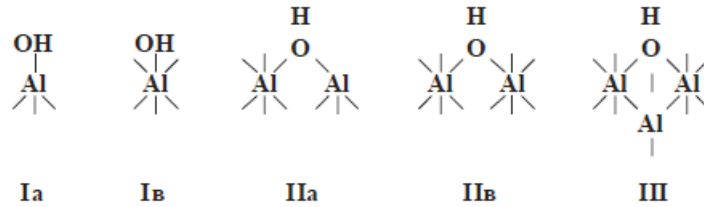
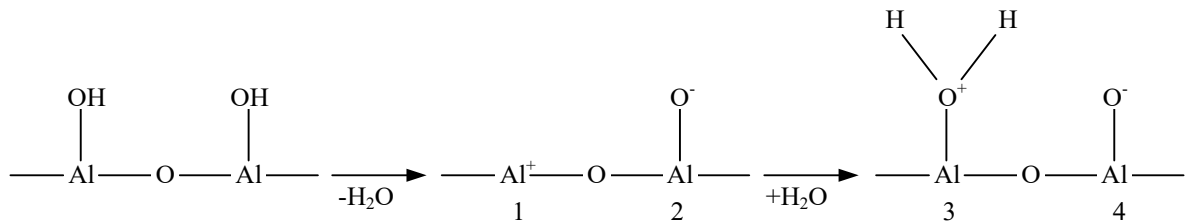


Рисунок 1.2. Строение гидроксильных групп поверхности Al_2O_3 по модели Кнойзингера-Ратнасами [62]

Гидроксильные группы I типа являются структурными, связаны с одним атомом алюминия решетки и обладают основными свойствами. Внеклеточные OH -группы, входящие в состав этих центров, также обладают основными свойствами. Структурные гидроксилы II типа связаны с двумя катионами алюминия решетки и обладают амфотерными свойствами. Структурные гидроксилы III типа связаны с тремя катионами алюминия решетки и обладают кислотными свойствами.

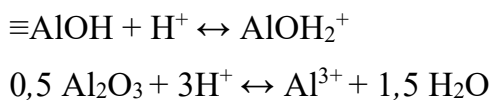
Если два соседних иона OH^- объединяются с образованием молекулы воды, то на поверхности образуются кислотный и основной центры Льюиса [37]:



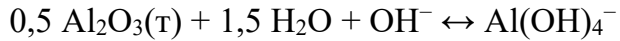
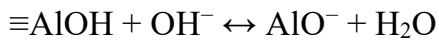
1 – льюисовский кислотный центр; 2,4 – основные центры; 3 – брэндстедовский центр

Количество OH -групп на поверхности Al_2O_3 , определенное различными методами варьируется от 8,5 OH -групп/ nm^2 до 25 OH -групп/ nm^2 [63-65]. Увеличение температуры прокалывания приводит к снижению количества гидроксильных групп: при 300°C γ - Al_2O_3 содержит 2,46 ммоль $\text{OH}/\text{г}$, а при 600°C - 0,4 ммоль $\text{OH}/\text{г}$ [63].

На поверхности оксида алюминия в кислой и щелочной средах происходят реакции, приводящие как к изменению поверхностного заряда, так и к его растворению [44, 66]. В кислой среде происходит протонирование и и/или растворение оксида алюминия:



При более высоком pH (> 6) происходит диссоциация протона и/или растворение оксида алюминия:



Значения рН ТНЗ оксидов алюминия варьируются в широких пределах (от рН 5 до рН 9,6), но преимущественно равно 6,8 для γ -оксида алюминия и 6,3-6,9 для α -оксида алюминия.

Диоксид титана существует в виде трех кристаллических минеральных структур (анатаз, рутил и брукит), водного оксида титана, различных коммерчески доступных форм (промышленный или лабораторный синтез). На поверхности TiO_2 также, как и на поверхности Al_2O_3 , находится одно-, двух- и трехкоординированный атом кислорода: TiO , Ti_2O , Ti_3O , которые имеют эффективный заряд $-1,33$, $-0,67$ и 0 , соответственно [67]. Трехкоординированный атом кислорода неактивный и не протонируется в диапазоне рН 3–12. Рассчитанная константа ионизации для однокоординированного атома кислорода имеет высокие значения ($-\log K = -18,41$ [67]), что свидетельствует о его высоком сродстве к протону и при контакте с водой группа TiO достаточно быстро переходит в группу TiOH . Кроме того, однокоординированный кислород способен образовывать две акцепторные водородные связи с молекулами воды в кислой среде (рис. 1.3). Таким образом, на поверхности диоксида титана существует два типа гидроксильных групп - терминальные OH -группы и мостиковые OH -группы. При этом атомы Ti в решетке TiO_2 действуют как кислотные центры Льюиса и делают возможной адсорбцию гидроксильных групп, тогда как кислород в решетке мостиков притягивает протоны и действует, таким образом, как основание Льюиса.

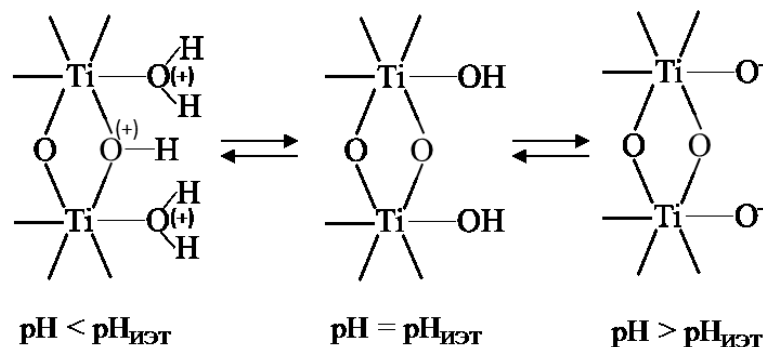
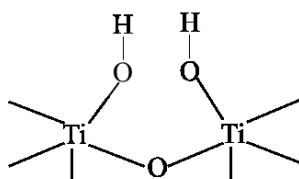


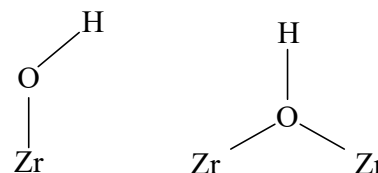
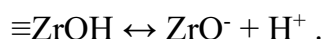
Рисунок 1.3. Упрощенная схема протонирования и депротонирования гидроксильной поверхности TiO_2 [67]

Концентрация OH -групп на поверхности оксидов титана составляет в среднем порядка 8 групп/ nm^2 [37]. Значение рН ТНЗ TiO_2 , определенной различными методами,

варьируется в диапазоне 5,8–7,5 и зависит от наличия примесей в оксиде и температуры раствора [67-70]. При повышении температуры до 40°C рН точка нулевого заряда смещается к меньшим значениям, что связано с десорбцией протонов с поверхности неорганических оксидов. Обработка поверхности TiO_2 растворами, содержащими SO_4^{2-} или PO_4^{3-} приводит к образованию дополнительных Бренstedовских и Льюисовских кислотных центров [71]. Воздействие на TiO_2 высококонцентрированной NaOH снижает количество активных Льюисовских центров из-за поверхностного гидролиза, приводящего к разрыву связи $\text{Ti}-\text{O}-\text{Ti}$ и образованию двух связей $\text{Ti}-\text{OH}$:



Диоксид циркония. Поверхность диоксида циркония содержит как кислотные, так и основные центры, но природа и количество этих активных центров зависят от структуры ZrO_2 , способа получения, включая такие параметры, как температура, давление или состав газовой фазы [72]. На поверхности ZrO_2 в различных соотношениях находятся: физически связанная вода, терминальные и мостиковые ОН-группы, которые могут протонироваться или депротонироваться, определяя заряд поверхности [37, 73]:



Типы гидроксильных групп ZrO_2

Поверхность диоксида циркония имеет, в целом, основной характер, pK_a для групп $\text{Zr}-\text{OH}$ и Zr_2-OH составляет 11 и 13 соответственно [37]. Содержание ОН-групп на поверхности оксидов циркония составляет порядка 13 групп/ nm^2 .

Отличие оксида циркония от других неорганических оксидов наблюдается в устойчивости гидроксильного покрова к восстановлению. Гидроксильный покров оксидов циркония полностью восстанавливается при обработке дегидроксилированных при 500-600°C поверхностей парами воды. Однако при прокаливании при более высоких температурах (800°C) дегидроксилирование протекает необратимо, и гидроксильный

покров таких поверхностей восстанавливается лишь частично даже после длительной обработки водой. ТНЗ диоксида циркония, определенная электрофоретическим и потенциометрическим методами, при комнатной температуре соответствует рН 5,5–6,4 [74, 75].

Таким образом, на поверхности неорганических оксидов имеются Бренстедовские и Льюисовские кислотно-основные центры, определяющие её кислотно-основные свойства. При рН > 6–7 поверхность Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 заряжена отрицательно, а для большинства кремнеземов отрицательный заряд поверхности наблюдается в диапазоне рН 3–9.

1.2 Способы модифицирования поверхности неорганических оксидов

Немодифицированные SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 используются в качестве сорбентов для концентрирования ионов металлов, однако они не обладают избирательностью. Для придания неорганическим оксидам селективных свойств по отношению к извлекаемым ионам металлов, их поверхность химически или нековалентно модифицируют различными реагентами. В первом способе закрепление функциональных групп происходит за счет образования химических связей между группами реагента-модификатора и поверхностными гидроксильными группами. Во втором - иммобилизация реагента на поверхности неорганического оксида за счет образования водородной связи, электростатического или другого типа физического взаимодействия между группами органического реагента и поверхностными гидроксильными группами неорганических оксидов [35-37, 76-79].

Химическое модифицирование поверхности неорганических оксидов функциональными группами является достаточно прочным, образующиеся химические связи не разрушаются в разбавленных растворах неорганических кислот [35-37, 80].

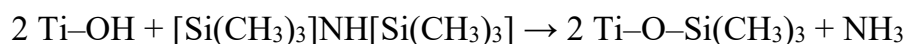
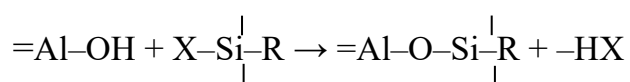
Среди химически модифицированных неорганических оксидов наибольшее распространение получили химически модифицированные кремнеземы (ХМК). К основным способам химического модифицирования кремнеземов относится одностадийная прививка, метод поверхностной сборки и метод получения модификатора в растворе перед его последующим закреплением на поверхности. В последнее время наблюдается интерес к получению сорбентов на основе

неорганических оксидов за счет полимеризации или поликонденсации мономеров на их поверхности.

Одностадийная прививка - это непосредственное химическое закрепление готового модификатора к поверхности кремнезема в одну стадию. Основным преимуществом одностадийного процесса является простота, значительное количество привитого целевого вещества, однородность сорбционных центров и использование широко распространенных коммерческих модификаторов [35, 81]. В качестве модификаторов подходят органофункциональные силаны [33, 37], обладающие уникальной способностью конкурировать с водой за гидроксильированные поверхности. Применение хлорсиланов состава $(\text{CH}_3)_n\text{SiCl}_{4-n}$ ($1 \leq n \leq 3$) обеспечивает наибольшую степень покрытия поверхности, однако, число функциональных групп, совместимых с хлорсилановой группировкой, ограничено.

Более широкое распространение [23-25, 76, 77] приобрели модификаторы с алкокси- и ацетоксисилильными группировками. Для аминирования минеральных носителей наиболее широкое распространение в качестве модификатора получил γ -аминопропилтриэтоксисилан: $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

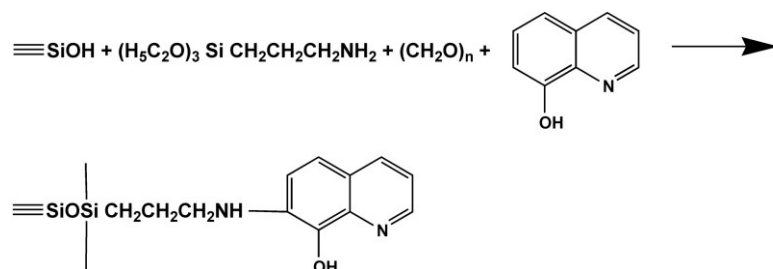
Для химического модифицирования поверхности оксидов алюминия, циркония и титана также применяют органосиланы, аналогичные используемым при модифицировании кремнезема. Взаимодействие данных оксидов с кремнийорганическими соединениями осуществляется по схеме [82, 83]:



При этом прочность образующихся связей уступает по прочности связям Si-O-Si и уменьшается в ряду: Si-O-Si > Zr-O-Si > Ti-O-Si > Al-O-Si [37]. Гидролитическая устойчивость привитых монофункциональных силанов на поверхности оксидов циркония и титана невысока. Например, промывка октадецилдиметилсилилированного диоксида циркония метанолом приводит к быстрому удалению привитого слоя с поверхности [84]. Еще одной проблемой при химическом модифицировании поверхности неорганических оксидов является взаимодействие продуктов химической реакции при прививке с Льюисовскими кислотными центрами основы [37, 83]. В работе

[83] наблюдалось взаимодействие с льюисовскими кислотными центрами оксида титана аммиака, который возможно удалить только воздействием высоких температур.

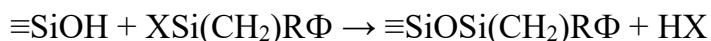
Ковалентное присоединение различных производных фенола к поверхности кремнезема с сохранением их комплексообразующих групп невозможно описанным способом. В работе [85] исследовали альтернативный подход к приготовлению сорбентов с химически связанными аналитическими реагентами, при котором иммобилизацию 4-(2-пиридилазо)резорцина, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола и 8-гидроксихинолина проводили по следующей одностадийной схеме:



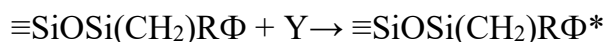
В этом случае аминотетилирование реагента протекает одновременно с конденсацией этоксисилильных групп с силанольными группами поверхности кремнезема. Количество реагентов, которые можно взять для синтеза этим методом, ограничены растворимостью.

Несмотря на ряд неоспоримых преимуществ метод одностадийного химического модифицирования ограничен узким перечнем соответствующих модификаторов. Это связано с невозможностью прививки соединений, содержащих в своем составе функциональные группы, несовместимые с якорными группировками или сами обладающие якорными свойствами ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$ и др.).

Метод поверхностной сборки основан на последовательной химической сборке функциональной группы на поверхности кремнезема. На первой стадии на поверхности кремнезема закрепляют простое соединение, содержащее кроме якорной группы и реакционноспособный фрагмент Φ , не реагирующий с поверхностью кремнезема:



В последующих стадиях синтеза этот фрагмент Φ преобразуют в требуемую функциональную группу Φ^* .



Поверхностную сборку применяют также в тех случаях, когда соединение-модификатор сложнее синтезировать в гомогенной среде, чем на поверхности, а для некоторых сложно подобрать растворитель, из которого можно осуществить модифицирование кремнезема. В качестве матрицы в методе поверхностной сборки наиболее часто используются кремнеземы с привитыми аминопропильными, галогенметильными или эпоксигруппами [23, 37, 76, 77].

Главный недостаток данного метода обусловлен тем, что не каждая реакция на поверхности кремнезема протекает до конца с высоким выходом. Получить однородно модифицированную поверхность методом сборки затруднительно, так как на поверхности оказывается несколько различных функциональных групп, число которых возрастает пропорционально числу стадий синтеза. А модифицирование поверхности оксидов алюминия, циркония и титана данным способом приводит к неконтролируемым химическим реакциям на поверхности. Второй недостаток данного метода состоит в том, что вследствие не слишком высокой стабильности связей, фиксирующих привитое соединение, приходится избегать поверхностных реакций, осуществляемых в жестких условиях.

Всю сложность многостадийной процедуры синтеза можно продемонстрировать на примере получения кремнезема с функциональной группой карбоксигидразона последовательной реакцией силикагеля с дибромбутаном, малоновым эфиром и гидразином в различных средах (рис. 1.4)

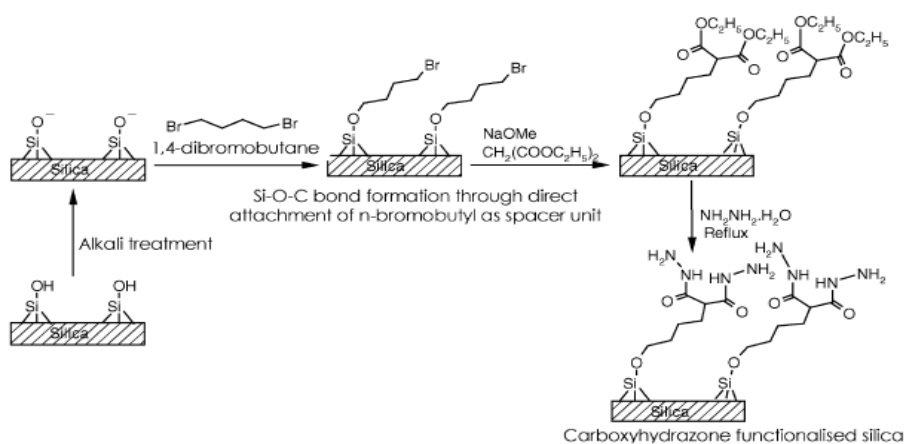


Рисунок 1.4. Схематичное изображение синтеза кремнезема с функциональными группами карбоксигидразона [78]

Еще одним способом получения сорбентов относят полимеризацию и поликонденсацию мономеров на поверхности неорганических оксидов. Полимеризация мономера на поверхности под действием излучения приводит к образованию полимерной пленки, которая может иметь очень маленькую толщину. Смыть обычными растворителями такую пленку невозможно, и частица носителя оказывается как бы в полимерной рубашке [86].

Если модифицирование неорганических оксидов силанами общей формулы RSiX_3 проводить в присутствии влаги или добавлять воду к продукту модифицирования, не удаляя избытка модификатора, можно получить поверхностно-модифицированный сорбент, содержащий на поверхности химически привитый слой силоксанового полимера (рис. 1.5)

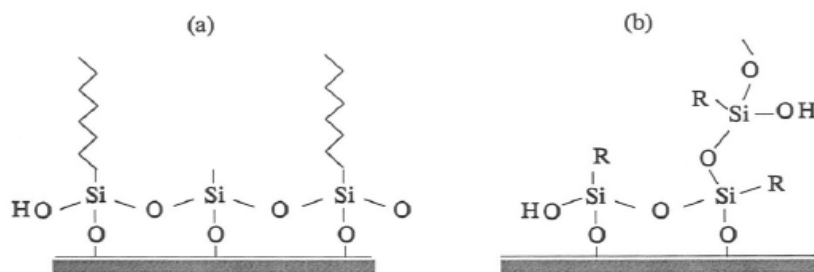


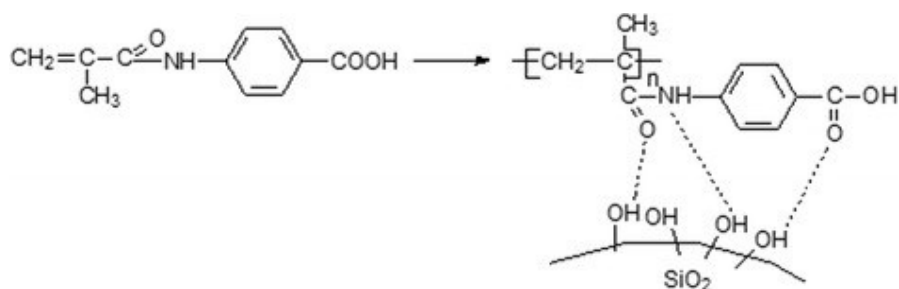
Рисунок 1.5. Горизонтальная (а) и вертикальная (б) полимеризация силанов на поверхности кремнезема [34]

Прием нанесения продуктов поликонденсации мономеров также используют для получения полимерного слоя на поверхности кремнезема. Увеличение емкости сорбентов обеспечивается увеличением толщины привитого слоя, однако, это приводит к снижению скорости установления сорбционного равновесия. Таким способом получены модифицированные материалы, содержащие на поверхности хлорпропильные, глицидоксипропильные, цианэтильные и метакрилоксипропильные группы.

Для модифицирования поверхностей полимеризующимися соединениями применяют различные физические факторы, вызывающие активацию мономера непосредственно на поверхности или вблизи нее. К таким физическим факторам относятся специальные радикальные инициаторы, ионизирующее излучение или другие иницирующие воздействия. Данный способ полимеризации позволил получать широкий набор модифицированных минеральных носителей с высоким общим

содержанием органического компонента из таких мономеров, как стирол, метакриловая кислота, метилметакрилат, акрилонитрил, винилпиридины.

Удерживание на поверхности модифицирующего слоя происходит за счет адсорбционных сил или геометрических факторов, как показано на схеме иммобилизации поли[N-(4-карбоксифенил)метакриламида] на поверхности кремнезема [87]:



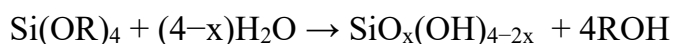
Образование гидролитически стабильных связей между полимером и поверхностью кремнезема не происходит. Обработка таких модифицированных носителей полярными растворителями приводит к вытеснению полимера с поверхности. Для получения стабильных покрытий необходимо проводить сополимеризацию указанных мономеров с бифункциональными соединениями, например дивинилбензолом.

Альтернативным путем является предварительное модифицирование носителя кремнийорганическими соединениями, способными выступать в качестве инициаторов роста полимерной цепи. При этом гарантируется образование прочной ковалентной связи полимера с носителем и достигается смягчение условий полимеризации в поверхностном слое. Винацетат [88] и винилпирролидон [89] прививались на поверхность кремнезема, предварительно модифицированную винилтриэтоксисиланом, методом свободнорадикальной полимеризации. Блок-сополимеры норборн-2-ена и 7-оксанорборн-2-ен-5,6-дикарбоксилата и другие производные были получены метатезисной полимеризацией с раскрытием цикла и использованы для получения сорбентов, обладающих хорошей рН-стабильностью [37, 90-92].

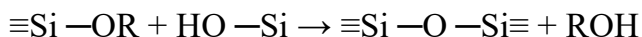
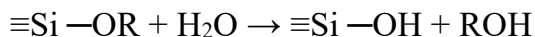
Основная сложность получения таких материалов – трудность контроля за протеканием полимеризации на поверхности и сложность получения равномерного покрытия поверхности. Лишь незначительная доля гидроксильных групп поверхности или привитых кремнийорганических соединений выступает в качестве инициаторов

роста полимерных цепей. Происходит «островковое» заполнение поверхности, и для полного ее покрытия органическим полимером требуется большое количество модификатора. При этом наблюдается непрогнозируемое изменение структурных характеристик пористых материалов: во многих случаях удельная поверхность уменьшается в 2,5–10 раз при почти таком же уменьшении удельного объема пор.

Золь-гель метод получения сорбентов на основе неорганических оксидов (оксидов кремния, алюминия, титана, циркония и их смесей) позволяет создавать широкий спектр порошкообразных материалов с контролируемой структурой, составом, морфологией, пористостью, термо- и фотостабильностью, что является одними из основных его достоинств. Процесс получения широко распространенных сорбентов на основе кремнезема по золь-гель методу, можно представить следующими химическими уравнениями, рассматривая алкоксиды кремния в качестве исходных материалов (R - может иметь самую разную природу: от простого алкильного радикала до сложного остатка комплекса переходного металла) [93]:



Реакция протекает путем гидролиза и конденсации мономерных алкоксисиланов:



Наиболее часто используемые прекурсоры - тетраметоксисилан и тетраэтоксисилан смешивают с водой и соразтворителем (этанолом или метанолом), получая гомогенный золь. Гидролиз и поликонденсацию ускоряют, используя подходящий кислотный или основной катализатор. По мере протекания реакции происходит постепенное увеличение вязкости раствора и образуется жесткий, пористый, взаимосвязанный гель. После старения и сушки при комнатной температуре получается ксерогель, который может быть дополнительно уплотнен при высоких температурах. Физико-химические свойства полученного геля зависят от параметров процесса: типа прекурсора, природы и концентрации катализатора, молярного соотношения $\text{H}_2\text{O} : \text{Si}(\text{R})_4$, pH раствора, типа соразтворителя, температуры, способа и продолжительности сушки, присутствия легирующих веществ. Даже химическая природа сосуда для гелеобразования может оказывать сильное влияние на характеристики золь-гель

материала: пористость, площадь поверхности, показатель преломления, толщину и механические свойства [93, 94].

Включение органофункциональных групп в золь-гель материалы осуществляется на различных этапах синтеза: введением органофункциональных алкоксисиланов на начальном этапе получения золь-гель материалов, содержащих алкил-, amino-, винил-, меркапто- и другие группы [94], а также добавлением органического реагента к золю [95-100].

Первый метод требует применения весьма труднодоступных модификаторов с алкоксисилильной группой. Так для синтеза аминокремнезема применяется смесь тетраэтоксисилана и 3-триметоксисилилпропилэтилендиамина, к которой после сушки добавляется раствор глутарового альдегида, а затем обрабатывается этилендиамином и NaBH_4 .

Во втором случае удержание органических реагентов осуществляется за счет механического захвата (инкапсулирование) вещества сетчатой структурой кремнезема, формируемой при гелеобразовании. Данный метод более универсален, но не применим к молекулам небольшого размера, которые могут вымываться из гелевой структуры. Были получены золь-гель пленки кремнезема, инкапсулированные моринном, эриохром цианин R [95], ксиленоловым оранжевым [96], 8-гидроксихинолин-5-сульфоновой кислотой [97], порфирином [98], (2-пиридилазо) резорцином [99-101]. Имобилизованные реагенты при этом сохраняли свои комплексообразующие свойства по отношению к выделяемому аналиту.

Иногда говорят и о третьем способе получения модифицированных золь-гель материалов, когда сначала получают пористый оксидный гель, а затем его пропитывают раствором, содержащим органический реагент [102], но этот способ относится к простой иммобилизации (импрегнирование).

Импрегнирование органических реагентов на поверхность неорганических оксидов является самым простым и доступным способом получения сорбентов. В зависимости от природы и структуры органических реагентов их закрепление на поверхности может происходить за счет физических взаимодействий путем включения в поры матрицы сорбента, процесса адгезии, электростатического, специфического (донорно-акцепторного) взаимодействия. Иммобилизация на поверхности твердых тел органических реагентов улучшает их аналитические свойства. Получению

комплексообразующих сорбентов в результате нековалентной модификации кремнеземов и силохромов комплексообразующими аналитическими реагентами и изучению их свойств посвящено большое число работ [103-108].

Иммобилизацию реагентов осуществляют из полярных или неполярных растворителей. Так 8-гидроксихинолин был импрегнирован на поверхность силикагеля простым перемешиванием его раствора с предварительно активированным оксидом кремния [109] и оксидом титана [110]. В работе [111] предложено импрегнировать TiO_2 дифенилкарбазоном перемешиванием в течение 30 мин в растворе додецилсульфата натрия. Модифицирование силикагеля эриохромом черным Т осуществлялась перемешиванием смеси его этанольного раствора и силикагеля в течение 30 мин [108]. Люцигенин (бис-N-метилакридиния нитрат) был иммобилизован на поверхности кремнезема из его водного раствора для определения Fe(II) и V(IV). [112]. Гетероциклические азосоединения (4-(2-пиридилазо)резорцин, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол) были иммобилизованы на силикагелях различных марок в результате их сорбции из водных и водно-органических растворов [1068, 112, 113].

В работах [114-116] для иммобилизации различных малорастворимых в воде аналитических реагентов предложено обрабатывать поверхность силикагелей растворами этих реагентов в гексане. Таким способом получены силикагели, модифицированные 2-меркаптобензтиазолом, 2-меркаптобензимидазолом, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазолом, тионалидом, п-диметиламинобензилиденроданином, 1-нитрозо-2-нафтолом, высокомолекулярными четвертичными аммониевыми основаниями, 1,10-фенантролином, дитизоном и дитизонатом цинка, 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом. С использованием методов ЯМР и ИК-спектроскопии показано, что кроме диполь-дипольных межмолекулярных взаимодействий существенный вклад в удерживание реагентов на поверхности вносит образование водородных связей между донорными атомами реагентов и силанольными группами поверхности.

Для закрепления водорастворимых органических комплексообразующих реагентов, имеющих в своем составе кислотные группы (нитрозо-R-соль, эриохром черный Т, кальцион, титановый желтый, цинкон), поверхность кремнезема обрабатывали хлороформным экстрактом ионного ассоциата органического реагента с хлоридом метилтрикаприламмония, после обработки хлороформ удаляли при высушивании сорбента [7].

Другое направление получения сорбентов связано с импрегнированием органических реагентов на гидрофобизованных или обращено-фазовых силикагелях (СГ-С₁, СГ-С₈, СГ-С₁₈) [7, 112]. Основной вклад в удерживание реагентов на гидрофобизованных поверхностях вносит распределительный механизм, определяющий поведение реагентов в экстракционных системах: органический растворитель-вода. Как правило, с увеличением гидрофобности поверхности, например, с увеличением числа атомов в углеродной цепи С₁→С₈→С₁₈, емкость силикагелей по органическому реагенту повышается. Поэтому эффективная иммобилизация наблюдается для органических реагентов, имеющих низкую растворимость в воде, т.е. реагентов, не содержащих в своем составе кислотных групп. Лучше всего реагенты удерживаются на гидрофобизованных поверхностях в слабокислой или нейтральной средах, где доминируют молекулярные формы реагентов. Стабильность иммобилизованных реагентов достаточно высока. Сорбенты выдерживают до 30 циклов сорбция/десорбция.

Условия концентрирования ионов металлов с использованием таких сорбентов определяется природой иммобилизованного реагента и практически совпадают с условиями их взаимодействия с неиммобилизованными реагентами в водных растворах, что позволяет прогнозировать свойства сорбентов. Основным недостатком данных сорбентов является невысокая гидролитическая устойчивость физически закрепленных органических реагентов на поверхности кремнеземов [112].

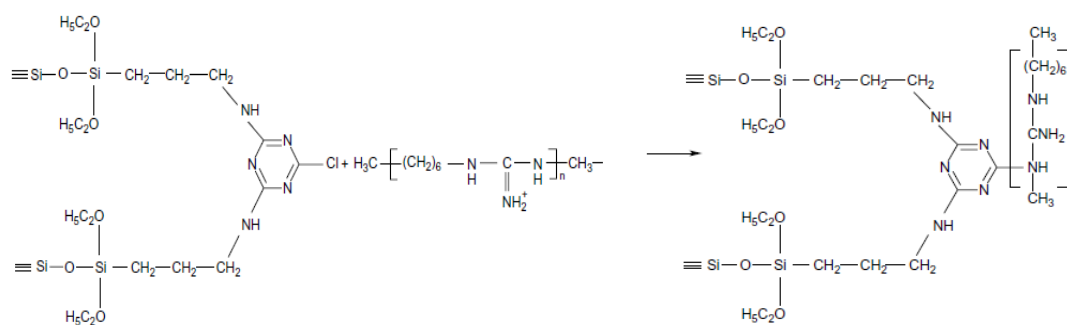
Модифицирование поверхности полимерами. Модифицированию неорганических веществ высокомолекулярными соединениями в последние годы уделяется все больше внимания, что связано с их широким применением в современных технологиях. Закрепление полимеров может происходить как за счет поверхностной сорбции реагента, так и за счет специфических взаимодействий, когда отсутствует непосредственная химическая связь модификатора с поверхностью.

Исследована адсорбция на поверхности неорганических оксидов таких полимеров, как поливинилпиридина, поли(диметиламиноэтилметакрилата), полиакриловой кислоты, полистирена, полиэтиленimina (ПЭИ) и др. [117-124]. Наиболее перспективные результаты получены при использовании последнего полиэлектролита, что связано с его высоким сродством к гидроксильной поверхности носителей.

Для повышения стабильности полиэтилениминовых покрытий применяют предварительное химическое модифицирование поверхности носителя кремнийорганическими соединениями, содержащие функциональные группы, способные к взаимодействию с ПЭИ. Эффективно введение в состав полиэтиленимина $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_3$ -групп, образующих при реакции с поверхностью прочные ковалентные связи. Описана сшивка адсорбированных молекул ПЭИ би- и полифункциональными агентами – диэпоксиды, дибромалканы и др.

Тертых, Яновская и соавторы в период 2008-2016 гг посвятили ряд работ химическому модифицированию кремнезема различными катионными полиаминами и изучению их свойств: полигексаметиленгуанидином [125-129], амидами полигексаметиленгуанидина и малеиновой или о-фталевой кислоты [130], полиионенов [125, 131].

Предложенное ими химическое связывание ПГМГ на поверхности кремнезема осуществляли в три последовательных этапа. На первом этапе химическая модификация поверхности кремнезема раствором 3-аминопропилтриэтоксисилана в толуоле приводит к образованию аминосодержащего кремнезема. На втором этапе аминосодержащую поверхность кремнезема активировали 2,4,6-трихлор-s-триазином (цианурхлоридом). На третьем этапе химическое связывание ПГМГ с активированной поверхностью кремнезема осуществляли взаимодействием иммобилизованного цианурхлорида с полимерными макромолекулами по схеме:



В последнее время, начиная с 2012 г, большое количество работ посвящено изучению физического и физико-химического взаимодействия заряженных высокомолекулярных соединений с поверхностью неорганической матрицы [132-138]. Отмечается стабильность полимерного покрытия, которая связана с многоточечным взаимодействием положительно заряженной макромолекулы полимера с поверхностью матрицы. На основании рассмотрения модифицирования поверхности кремнезема

различными полимерами и олигомерами (полиэтиленгликолем, поли-N-винилтриазолом, диэтиламиноэтилпроизводными декстрана и ПЭИ) в обзоре [139], сделано заключение о перспективности использования полимерных полиаминов. В результате закрепления часть групп полимерного полиамина остается свободной и способной к взаимодействию с различными компонентами растворов, что, в частности, было использовано для хроматографического разделения органических и биологических соединений.

Механизм адсорбции заряженных высокомолекулярных соединений на различных матрицах рассматривается как трехстадийный процесс: перенос из объема на поверхность, прикрепление к поверхности и перегруппировка в адсорбированном слое. Последний процесс довольно медленный, что может быть причиной заявляемой необратимости адсорбции полиэлектролитов [140-142]. Многоочечная фиксация полимерного материала на поверхности неорганических оксидов, несмотря на отсутствие жесткой химической связи, повышает гидролитическую стабильность материала. Модифицирование неорганических оксидов полимерами открывает широчайшие возможности для синтеза поверхностно-модифицированных сорбционных материалов различного назначения.

Заключение к главе 1

Основными преимуществами неорганических оксидов как матриц для синтеза сорбентов являются их распространенность и доступность, широкий выбор материалов отличающихся различными структурными характеристиками, относительная легкость закрепления функциональных групп на их поверхности. Химическое модифицирование позволяет прочно закрепить органические реагенты на поверхности неорганических оксидов, но характеризуется сложной процедурой синтеза и невозможностью прививки требуемой функциональной группы в одну стадию. Использование специальных кремнийорганических модификаторов также ограничивает их широкое применение.

Трудоемкость и длительность процедуры получения сорбентов по золь-гель методу, низкая устойчивость закрепления органических реагентов ограничивают использование данных сорбентов. Кроме того, значительная часть реагентов, вводимых в реакционную среду при получении сорбентов, оказываются недоступными для взаимодействия с выделяемыми элементами.

Получение сорбентов с импрегнированными реагентами посредством фиксации органических реагентов за счет их физического взаимодействия с поверхностью отличается простотой процедуры синтеза, но имеет ряд недостатков: низкую воспроизводимость синтеза; вымывание реагентов при сорбции из водных растворов; снижение комплексообразующих и хромофорных свойств реагентов за счет закрепления функциональными группами, невозможность получения сорбентов с заданным количеством функциональных групп.

Необходимо отметить, что закрепление широкого класса сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов, хорошо зарекомендовавших себя при определении элементов, непосредственно на поверхности неорганических оксидов методом импрегнирования невозможно из-за взаимного отталкивания сульфогрупп реагента и депротонированных поверхностных гидроксигрупп.

Принципиально другой подход к синтезу сорбентов на основе неорганических оксидов заключается в предварительном модифицировании их поверхности полимерными полиаминами, придающими поверхности положительный заряд. Последующее закрепление сульфопроизводных органических реагентов на аминированной поверхности позволит создать сорбенты с заданными сорбционными и аналитическими характеристиками. Основным отличием таких сорбентов от химически модифицированных кремнеземов является нежесткое закрепление реагентов на поверхности, что создает условия их подвижности на поверхности, что будет способствовать образованию координационно-насыщенных (по закрепленному реагенту) комплексных соединений на поверхности сорбентов.

ГЛАВА 2 ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПОЛИМЕРНЫХ ПОЛИАМИНОВ НА ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ

Модифицированию поверхности неорганических оксидов водорастворимыми полимерами в последние годы уделяется особое внимание благодаря их сорбционным свойствам и прочности закрепления на поверхности. Например, кремнеземы, модифицированные водорастворимыми полиаминами класса ионенов, используются в жидкостной хроматографии [143-145]. Большое количество работ посвящено адсорбции катионных полиэлектролитов на целлюлозе и других матрицах [146-153]. Показано, что при сорбционном извлечении низкомолекулярных форм полиэлектролитов стехиометрия между зарядами полиэлектролита и карбоксильными группами целлюлозы составляет 1:1 [149]. Адсорбция полигексаметиленбигуанидина (ПГМБГ) на целлюлозе в зависимости от его концентрации описывается, как моделью Ленгмюра, так и Фрейндлиха, что связано с образованием монослоя при малых концентрациях ПГМБГ, за счет его электростатического взаимодействия с поверхностью, и дополнительным образованием водородных связей между молекулами с увеличением его концентрации [152,153]. Достаточно устойчивое закрепление полигексаметиленгуанидина на титановой подложке возможно только после предварительной активации её поверхности с введением OH- и COOH-групп [151].

В работах, опубликованных в 2020-2021 гг. [154-157] отмечается эффективное закрепление ПГМБГ на поверхности текстильных тканей и целлюлозе. Закрепленный на поверхности тканей ПГМБГ способен к электростатическому взаимодействию с сульфогруппой бромфенолового синего, красителя триазинового ряда и этилсульфонового красителя.

Таким образом, перспективным является модифицирование неорганических оксидов полимерными катионными полиаминами без использования органических растворителей с целью получения универсальной основы сорбентов, сочетающих преимущества твердых матриц с возможностью закрепления на поверхности широкого спектра функциональных групп для выделения, разделения и концентрирования веществ различной природы.

2.1 Закономерности модифицирования поверхности неорганических оксидов полиаминами

В качестве модификаторов поверхности неорганических оксидов наиболее перспективными являются полимерные полиамины, содержащие в своем составе аминогруппы различной основности, способные как к электростатическому взаимодействию, так и к образованию водородных связей с поверхностными гидроксильными группами (табл. 2.1). Для модифицирования поверхности неорганических оксидов были выбраны полиамины (ПА) имеющие в своем составе:

- гуанидиновую группу: полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлорид (ПДДГ);
- четвертичное аммониевое основание: гексаметрин бромид (полибрен - ПБ), поли(диаллилдиметиламмоний) хлорид (ПДДА);
- полиэтиленимин (ПЭИ), содержащий в одном мономерном фрагменте первичные, вторичные и третичные аминогруппы.

Таблица 2.1. Структурные формулы полиаминов

Полимер	Молекулярная масса полимера, г/моль	Формула мономерного фрагмента	Производитель
ПГМГ	700-10000		Институт экологических проблем (Россия)
ПДДГ	25000-55000		Институт экологических проблем (Россия)
ПБ	4000-6000		Merck, Германия
ПДДА	400000-500000		Merck, Германия
ПЭИ	600000-1000000		Merck, Германия

Полигуанидины относятся к классу катионных полиэлектролитов, обладают низкой токсичностью, биологической разлагаемостью, нелетучестью, неагрессивностью по отношению к различным материалам и являются экологически безопасными полимерами. Полигуанидины относятся к сильным органическим основаниям ($pK_a \sim 13,5$ для ПГМГ, $pK_a \sim 10$ для ПЭИ), поэтому в широком диапазоне pH раствора их аминогруппы протонированы, в результате чего возможно образование водородных связей или электростатического взаимодействия с гидроксильными группами поверхности неорганических оксидов.

Промышленно выпускаемые ПГМГ и ПДДГ содержат низкомолекулярные и высокомолекулярные соединения с различным числом звеньев ($n = 30-90$). В зависимости от условий синтеза получают препараты с различным соотношением олигомеров, а также содержащих молекулы линейного или частично разветвленного строения. Определение форм полигуанидинов, извлекающихся из водных растворов, кремнеземами в статическом и динамическом режимах, проводили методом капиллярного электрофореза на приборе Капель-105 (Люмекс, г. Санкт-Петербург), снабженном фотометрическим детектором с длиной волны детектирования 200 нм. Параметры электрофоретического определения: ввод пробы – 30 мБар*10 с, 25мМ фосфатный буфер + 200 мМ сульфата калия, $U = +12$ кВ, $d_{\text{капил}} = 50$ мкм. Данный метод позволяет разделить присутствующие в растворе олигомеры ПГМГ и ПДДГ с различной молекулярной массой и зарегистрировать последовательность их выхода из колонки [158].

Сорбцию ПГМГ в динамическом режиме проводили в стеклянной колонке (внутренний диаметр 3 мм, высота 10 см), в которую помещали 0,2 г кремнезема и пропускали раствор ПГМГ с концентрацией 1 г/л (рис. 2.1). Для выявления особенностей сорбции полигуанидинов отбор проб для электрофореграмм осуществляли при прохождении 0,5 мл, 5 мл, 10 мл, 25 мл, 40 мл раствора. Извлечение полигуанидинов кремнеземом наблюдается при минимальных скоростях потока раствора через колонку 0,5–0,7 мл/мин. Увеличение скорости до 1 и далее до 2 мл/мин приводит к проскоку макромолекул ПГМГ. При прохождении первых мл раствора через сорбент наблюдается полное извлечение всех молекулярных фракций ПГМГ (рис. 2.1б). В последующей порции прошедшего раствора наблюдается единичный пик при 27 мин (рис. 2.1в), соответствующий мономеру гуанидина. При этом на рисунках 2.1в и 2.1г

наблюдается увеличение интенсивности пиков при малых временах удерживания после концентрирования ПГМГ по сравнению с исходным раствором, что свидетельствует о вытеснении более «легких» молекул «тяжелыми». В следующих порциях раствора появляется ряд пиков веществ с малыми временами удерживания, соответствующие мономерному гуанидину и гексаметилендиамину, а также низкомолекулярным формам ПГМГ (рис. 2.1г). Дальнейшее увеличение объема (рис. 2.1д) прошедшего раствора приводит к появлению пиков олигомеров со средней молекулярной массой и отсутствием пиков принадлежащих олигомерам с максимальной молекулярной массой и большими временами удерживания (35–37 мин). После прохождения 40 мл раствора электрофореграмма соответствует электрофореграмме исходного раствора (рис. 2.1е).

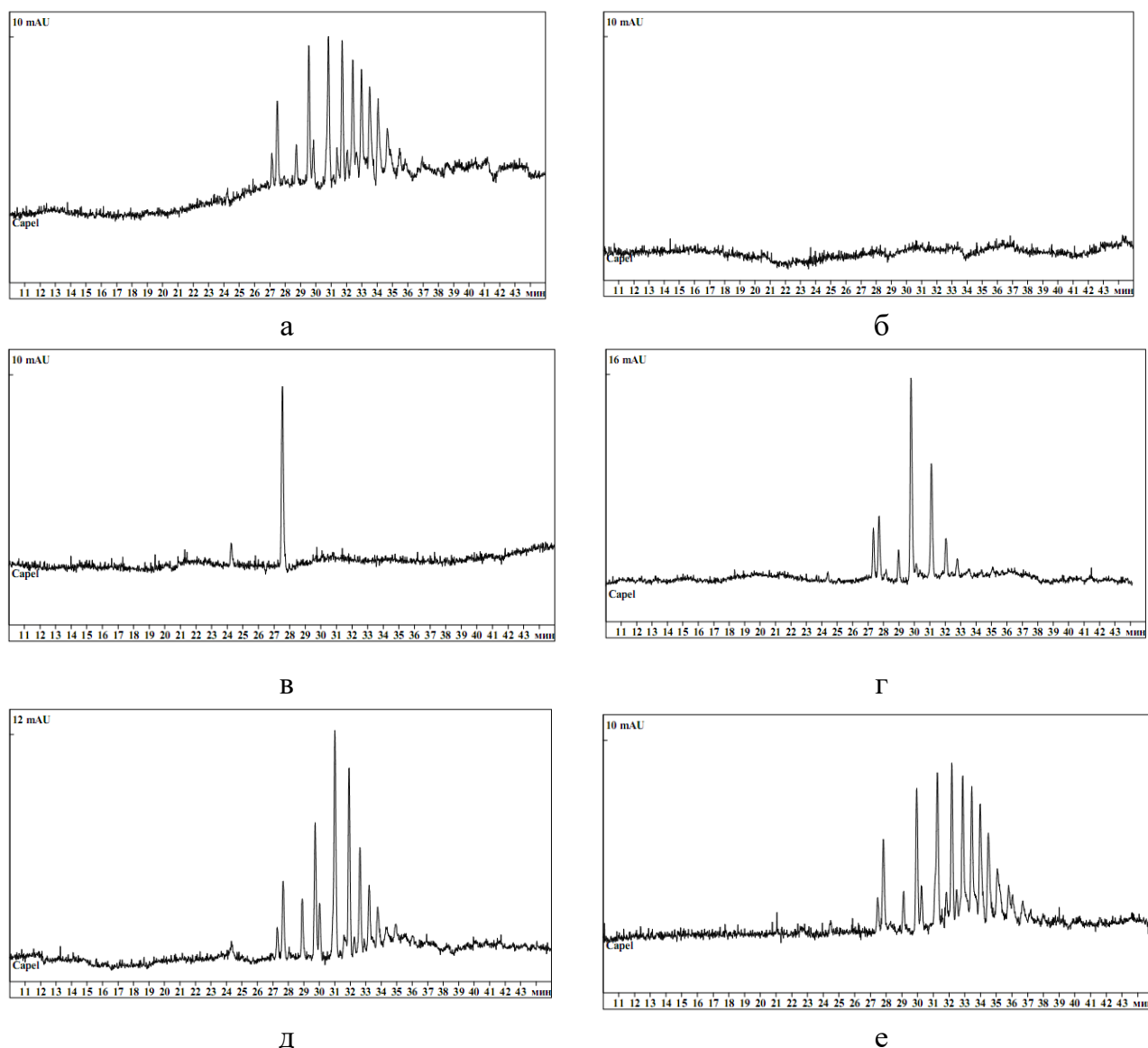


Рисунок 2.1. Электрофореграммы растворов ПГМГ в 5 мМ фосфате натрия до сорбции (а) и после прохождения через колонку с сорбентом (б–е):

$V_{p-ра}$, мл: 0,5 (б), 5 (в), 10 (г), 25 (д), 40 (е); $C_{ПГМГ} = 1$ г/л; $m_{сорб} = 0,2$ г

Такое сорбционное поведение ПГМГ связано с тем [117, 148, 159], что на начальной стадии извлекаются все молекулы ПГМГ. При увеличении пропускаемого раствора начинают сорбироваться молекулы с большей молекулярной массой, которые вытесняют с поверхности молекулы с малой молекулярной массой. Замещение более «легких» молекул более «тяжелыми» может происходить по двум механизмам: «прямое вытеснение» (адсорбируясь, большие молекулы, имеющие большую плотность заряда, вытесняют меньшие молекулы) и дополнительная реконформация (макромолекулы после их закрепления на поверхности «разворачиваются» и максимально увеличивают количество связей с поверхностью).

Введение в исходный раствор ПГМГ электролитов (сульфата или фосфата натрия) от 0,5 до 10 мМ приводит к увеличению сорбционной способности силикагелей по отношению к ПГМГ. Поскольку закрепление ПГМГ на поверхности кремнезема преимущественно происходит за счет электростатических взаимодействий, то ожидаемо было бы снижение извлечения ПГМГ при увеличении ионной силы раствора. Увеличение адсорбции полиэлектролитов на целлюлозе при введении солей в раствор отмечалось в работах [160-162], что связывали с солевой конденсацией полимера: происходит переход от вытянутой структуры цепи к более компактной, упорядоченной. Введение анионов, которые выступают противоионами, может приводить к увеличению самосборки ПГМГ в растворе, за счет чего увеличивается его плотность на поверхности носителя и соответственно увеличивается его адсорбция, что отмечалось в работе [160] для ПГМБГ. С другой стороны, расчетными методами и методом молекулярной термодинамики показано, что введение многозарядного аниона в раствор, может приводить к разрушению больших молекулярных цепей на более мелкие.

Аналогичные закономерности наблюдаются и при извлечении ПДДГ кремнеземами. Исходный раствор ПДДГ также содержит различные молекулярные формы, характеризующиеся временами выхода от 30 до 37 мин (рис. 2.2а). При прохождении через кремнезем первых 0,5 мл раствора ПДДГ наблюдается сорбция всех молекулярных форм (рис. 2.2б). С увеличением объема прошедшего раствора до 5 мл наблюдается количественное извлечение молекулярных форм ПДДГ с большей массой и увеличение интенсивности пиков молекулярных форм с малой молекулярной массой (рис. 2.2 в). Выход олигомеров с высокой молекулярной массой при времени удерживания 33-36 мин наблюдается только при прохождении 10 мл раствора ПДДГ

(рис. 2.2г). Как и в случае сорбции ПГМГ, сорбционное извлечение преимущественно высокомолекулярных олигомерных форм ПДДГ на поверхности кремнезема связано с большим количеством положительно заряженных гуанидиновых групп, через которые осуществляется закрепление на поверхности кремнезема. Это способствует образованию большего числа связей и, соответственно, большей силе удерживания высокомолекулярных форм полиаминов на поверхности по сравнению с низкомолекулярными.

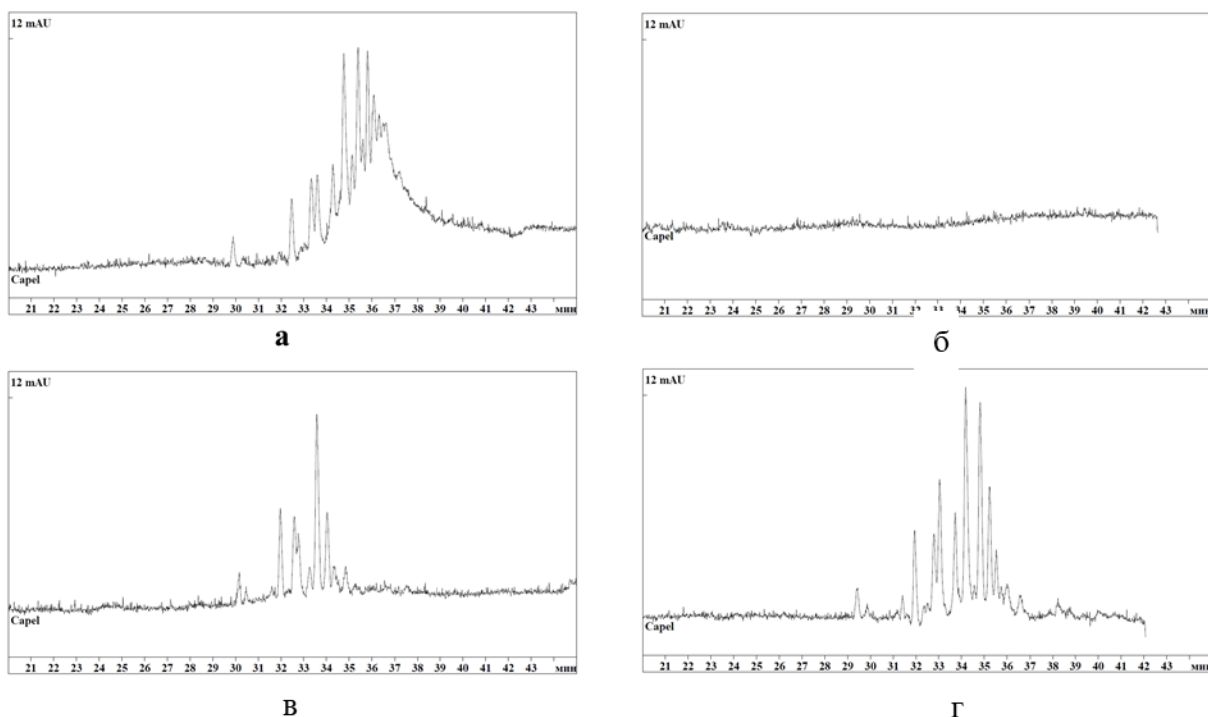


Рисунок 2.2 Электрофореграмма исходного раствора ПДДГ в 10 мМ сульфата натрия (а) и после сорбции в динамическом режиме: 0,5 мл (б), 5 мл (в), 10 мл (г):

$$C_{\text{ПДДГ}} = 1 \text{ г/л (а)}, m_{\text{сорб}} = 0,2 \text{ г.}$$

2.2 Устойчивость закрепленных полиаминов на поверхности кремнезёмов

Промышленно выпускаемые полигуанидины являются смесью олигомеров с различной молекулярной массой, что влияет на устойчивость их фиксации на поверхности неорганических оксидов. Закрепление полигуанидинов происходит за счет электростатических сил и/или водородных связей, поэтому эффективность их удерживания на поверхности кремнезема проверяли его обработкой 0,1–1,5 М растворами NaCl, 1–6 М HCl и 0,1–3 М HNO₃ в статическом и динамическом режимах. Десорбированные формы полигуанидинов в растворах хлорида натрия определяли методом капиллярного электрофореза. Контроль над распределением полигуанидинов в

растворах HCl представляет сложную задачу для капиллярного электрофореза, поскольку для разделения форм и получения узких пиков необходимо рН 6,86 (буферный раствор $\text{NaH}_2\text{PO}_4/\text{Na}_2\text{HPO}_4$), а нейтрализация растворов 1–6 М HCl приводит к искажению электрофореграмм десорбирующих растворов и невозможности их сопоставления с электрофореграммами исходных растворов. Прямое фотометрическое определение полигуанидинов также не возможно из-за наложения полос поглощения хлорид-ионов и гуанидиновых групп: 236 нм для π - π^* -перехода $-\text{C}=\text{N}-$ в гуанидиновой группе и 192,4 нм для π - π^* -перехода групп $-\text{C}-\text{NH}-$ [163, 161]. Поэтому устойчивость закрепления полиаминов на поверхности кремнезема (сорбент SiO_2 -ПА) после его обработки растворами NaCl, HCl или HNO_3 различной концентрации определяли по изменению сорбционной емкости сорбентов SiO_2 -ПА по отношению к органическим реагентам, имеющим в своем составе сульфогруппы – нитрозо-Р-соль и Феррон.

Для изучения устойчивости закрепления различных молекулярных форм ПГМГ и ПДДГ на поверхности кремнезема сорбент SiO_2 -ПА обрабатывали дистиллированной водой и раствором NaCl. После чего регистрировали электрофореграммы промывных растворов.

При однократной обработке кремнезема, модифицированного ПГМГ в статическом режиме, дистиллированной водой с поверхности смываются молекулы ПГМГ, характеризующиеся малыми временами удерживания - 26–31 мин (рис. 2.3а). Интенсивность пиков незначительная, что свидетельствует о небольшом содержании ПГМГ в промывных водах. Воздействие 0,1 М раствора NaCl на сорбент SiO_2 -ПГМГ в статическом режиме также приводит к десорбции молекул ПГМГ, характеризующихся временами удерживания 26–31 мин (рис. 2.3б), которые соответствуют мономерному гуанидину, гексаметилендиамину, а также низкомолекулярным формам ПГМГ. Десорбция полигуанидинов высокомолекулярных форм отсутствует, что также подтверждает предположение о более прочном закреплении на поверхности кремнезема молекул ПГМГ с большей молекулярной массой.

Как отмечалось выше, полимерные ПГМГ и ПДДГ выпускаются малотоннажным производством и изменение условий синтеза (изменение температуры, присутствие примесей, молекул воды) может приводить к получению как полимеров разной степени разветвленности молекул, так и линейного строения. Разветвленность полиаминов значительно влияет на эффективность их удерживания за счет уменьшения числа связей

с поверхностью. Для модифицирования поверхности кремнезема использовались различные партии ПГМГ и ПДДГ.

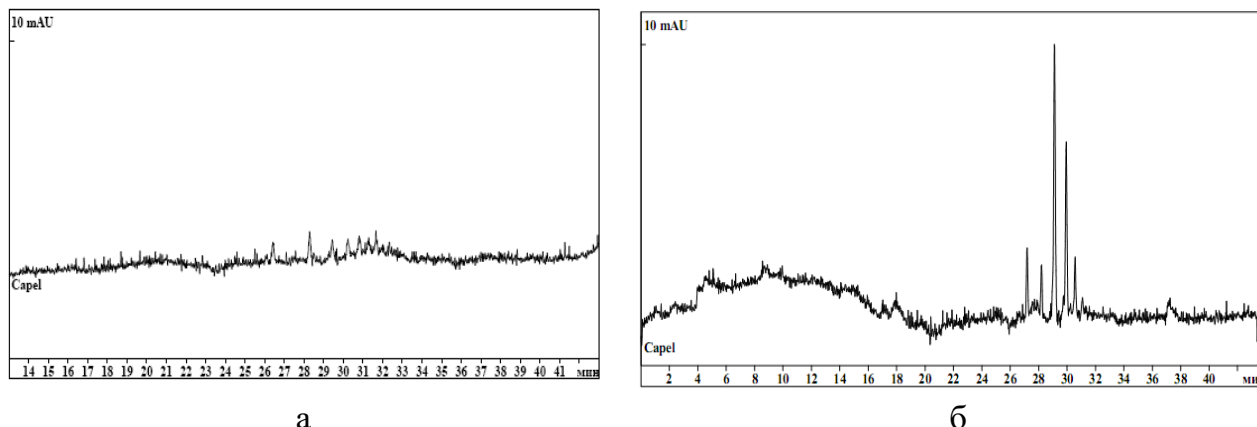


Рисунок 2.3. Электрофореграммы растворов после обработке SiO_2 -ПГМГ дистиллированной водой (а) и 0,15 М NaCl (б): $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл

При закреплении на поверхности кремнезема высокомолекулярных полиаминов линейного строения обработка всех сорбентов SiO_2 -ПА растворами 1–20 г/л NaCl и 0,01–3 М HNO_3 не приводит к изменению их сорбционной емкости по нитрозо-Р-соли (табл. 2.2), за исключением SiO_2 -ПЭИ. Это свидетельствует о высокой стабильности фиксации ПА на кремнеземе за счет образования множественных связей между отрицательно заряженными силанольными группами кремнезема и положительно заряженными аминогруппами полиаминов.

Таблица 2.2. Сорбционная емкость модифицированных кремнеземов по нитрозо-Р-соли (исходных и обработанных растворами NaCl и HNO_3)

Реагент	Сорбционная емкость, мкмоль/г				
	SiO_2 -ПГМГ разветвленный	SiO_2 -ПГМГ линейный	SiO_2 -ПДДГ	SiO_2 -ПДДА	SiO_2 -ПБ
H_2O	41 ± 3	41 ± 3	30 ± 3	39 ± 3	24 ± 2
NaCl, 1 г/л	39 ± 3	39 ± 3	29 ± 2	39 ± 3	23 ± 2
	39 ± 3	38 ± 2	29 ± 3	41 ± 3	21 ± 2
	38 ± 3	38 ± 2	31 ± 3	40 ± 3	22 ± 2
	36 ± 2	39 ± 2	31 ± 3	41 ± 3	27 ± 2
HNO_3 , 0,1 М	37 ± 3	39 ± 3	32 ± 2	45 ± 3	21 ± 2
	35 ± 3	38 ± 3	28 ± 2	42 ± 3	22 ± 2
	33 ± 2	38 ± 2	26 ± 3	39 ± 3	20 ± 2
	30 ± 2	39 ± 2	25 ± 3	39 ± 3	20 ± 2

На рисунке 2.4 представлена изотерма сорбции нитрозо-Р-соли (НРС) на SiO_2 -ПГМГ с линейным строением после многократной обработки сорбента горячим (50°C) раствором 6 М HCl . Изотермы сорбции НРС на SiO_2 -ПГМГ до обработки (кривая 1) и после обработки 6 М HCl (кривые 2–3) практически идентичны, а сорбционная емкость по нитрозо-Р-соли не изменяется после двух таких циклов.

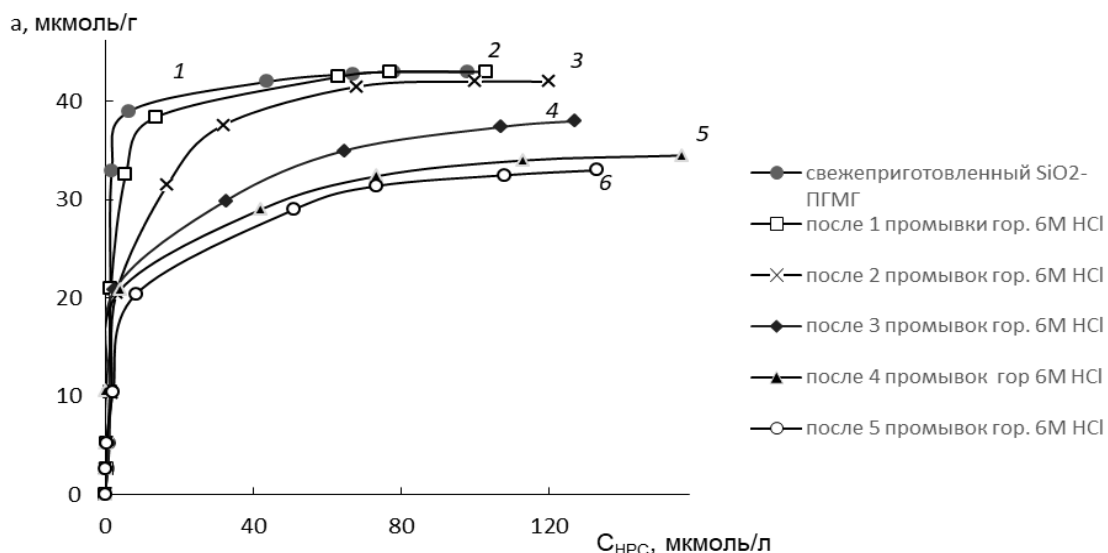


Рисунок 2.4. Изотермы сорбции НРС на свежеприготовленном SiO_2 -ПГМГ (1) и после его обработки 6 М HCl (2–6)

Сорбционная емкость SiO_2 -ПДДА после 5-кратной обработки раствором 2 М HCl по отношению к органическому реагенту не снижалась. Все полученные изотермы сорбции были идентичны.

После обработки сорбента с нанесенным ПА разветвленного строения раствором 2 М HCl происходит его частичная десорбция с поверхности кремнезема (рис. 2.5) и сорбционная емкость по отношению к органическому реагенту снижается $\sim 20\%$: со 106 мкмоль/г до 82 мкмоль/г для SiO_2 -ПГМГ (рис. 2.5а) и со 150 до 118 мкмоль/г для SiO_2 -ПДДГ (рис. 2.5б).

Молекулы ПЭИ, имеющие максимально разветвленное строение, десорбируются с поверхности сорбента SiO_2 -ПЭИ уже при его однократной обработке 0,5 М HCl . Таким образом, для прочного закрепления ПА на поверхности неорганических оксидов необходимо использовать полиамины линейного строения.

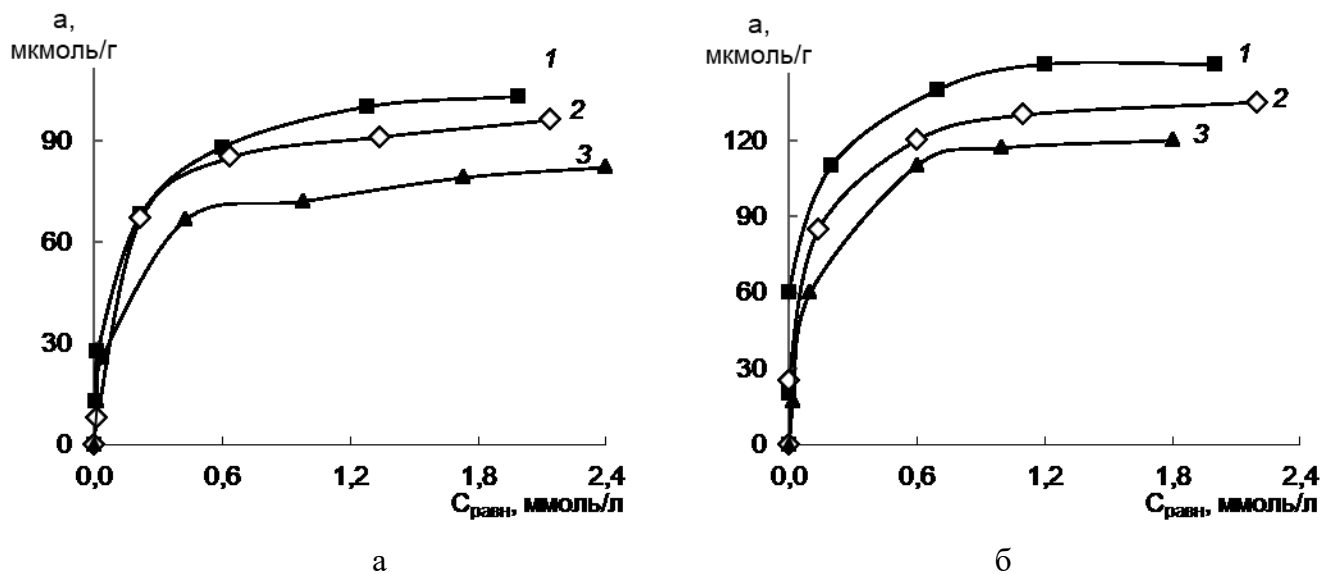


Рисунок 2.5. Изотермы сорбции Феррона на SiO₂-ПГМГ (а), SiO₂-ПДДГ (б) до (1) и после обработки сорбента 10 г/л NaCl (2) и 2 М HCl (3): pH 5; t_{сорб} = 10 мин

Таким образом, на основании полученных данных можно сделать заключение: для получения сорбентов с прочно закрепленными на его поверхности полиаминами необходимо использовать высокомолекулярные полиамины линейного строения. Такое прочное закрепление макромолекул ПА на поверхности неорганических оксидов позволит проводить многократное модифицирование SiO₂-ПА органическим реагентом после его десорбции.

2.3 Влияние текстурных характеристик неорганических оксидов на извлечение полиаминов

Значительное влияние на свойства сорбентов оказывает неорганический оксид, поверхность которого характеризуется разной степенью гидроксирования, удельной площадью поверхности и размером пор. Среди неорганических оксидов широкое распространение в качестве основы для синтеза сорбентов получил оксид кремния. Кремнеземы производятся в виде дисперсных материалов с широким спектром текстурных характеристик и в виде кремнеземных тканей. Влияние текстурных характеристик на извлечение полиаминов, на примере ПГМГ, исследовали на основе кремнеземных матриц с удельной поверхностью от 80 до 600 м²/г и диаметром пор от 6 до 50 нм (табл. 2.3).

Таблица 2.3. Характеристики дисперсных кремнеземов

Параметры	Силохром С-80	Силохром С-120	Silica gel 60	Silica gel Davisil Grade 645	Silica gel Davisil Grade 636	Silica gel L 100/400
Фракция, мм	0,10–0,20	0,10–0,20	0,06–0,20	0,15–0,25	0,25–0,50	0,10–0,40
Удельная поверхность, м ² /г	80	140	270	300	480	600
Средний диаметр пор, нм	45–50	40	12	15	6	8

Степень извлечения полиаминов определяли по его распределению между водной фазой и поверхностью неорганического оксида. Определение ПГМГ проводили в щелочной среде с помощью анионного стандартного раствора додецилсульфата натрия и бромфенолового синего в качестве индикатора. Степень извлечения ПГМГ кремнеземами с различными поверхностными характеристиками приведена в таблице 2.4.

Таблица 2.4. Степень извлечения (R %) ПГМГ различной концентрации из раствора кремнеземами: $m_{\text{SiO}_2}=2$ г, $V_{\text{ПГМГ}}=25$ мл

Соотношение по массе ПГМГ:SiO ₂	R, %					
	Силохром С-80	Силохром С-120	Silica gel 60	Silica gel Davisil Grade 645	Silica gel Davisil Grade 636	Silica gel L 100/400
1:10	47	55	60	60	32	37
1:4	29	33	27	32	13	15
1:1	21	23	22	20	9	10
2:1	6	6	7	8	6	7

Представленные в таблице 2.4 результаты показывают, что при малых концентрациях ПГМГ в исходном растворе его степень извлечения увеличивается при переходе от Силохром С-80 → Силохром С-120 → Davisil Grade 645, что находится в соответствии с их удельной площадью поверхности. При переходе к узкопористым кремнеземам (Davisil Grade 636 и Silica gel L) степень извлечения ПГМГ уменьшается, несмотря на увеличение удельной площади поверхности. Следует отметить, что увеличение удельной поверхности кремнеземов достигается уменьшением среднего диаметра пор и увеличением их количества.

Как отмечалось выше, на поверхности неорганических оксидов преимущественно сорбируются олигомерные формы ПГМГ, характеризующиеся большой молекулярной массой и, соответственно, длиной, которые в процессе модифицирования перекрывают узкие поры кремнезема, в результате чего эффективная поверхность доступная для закрепления ПГМГ оказывается значительно меньше удельной поверхности самого кремнезема (рис. 2.6).

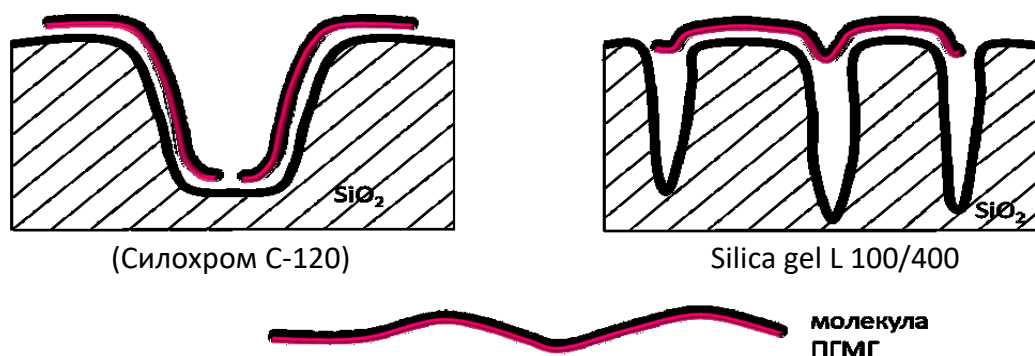


Рисунок 2.6. Расположение молекул полиамина на поверхности кремнезёмов с различным диаметром пор

При увеличении исходной концентрации ПГМГ степень его извлечения снижается, что обусловлено преимущественным закреплением на поверхности кремнезема молекул с максимальной молекулярной массой.

Сравнение электрофореграмм, полученных для растворов ПГМГ после сорбции на поверхности кремнезема с разными диаметрами пор, показало, что на силикагеле с большим диаметром пор сорбируются преимущественно олигомеры с большой молекулярной массой, а на силикагелях с меньшим диаметром пор (60–80 Å), к которым относятся Silica gel Davisil Grade 636 и Silica gel L 100/400, – сорбируются также олигомеры с малой («легкие» молекулы) и средней молекулярной массой. Это связано с тем, что молекулы меньшего размера способны проникать в узкие поры кремнезема. Подобный эффект наблюдался при сорбции различных полимеров малого размера целлюлозой с диаметром пор 80 Å [149, 152].

Извлечение низкомолекулярных молекул ПГМГ кремнеземами приводит к их неустойчивому закреплению на поверхности и их последующей десорбции растворами с высокой ионной силой. На рисунке 2.7 приведены изотермы сорбции Тайрона на Silica gel Davisil Grade 636 и Silica gel L 100/400, модифицированного растворами ПГМГ, сразу после синтеза сорбента (рис. 2.7, кривые 1) и после его обработки раствором 10 г/л NaCl

(рис. 2.7, кривые 2). Снижение сорбционной емкости аминированных кремнеземов (рис. 2.7, кривые 1) по отношению к Тайрону при его больших концентрациях обусловлено десорбцией низкомолекулярных форм ПГМГ из-за повышения ионной силы раствора. Как видно, после предварительной обработки солевым раствором аминированного кремнезема характер изотерм (рис. 2.7, кривые 2) изменился и представляет собой L-образную кривую, что связано с прочным закреплением оставшихся олигомеров ПГМГ на поверхности кремнезема.

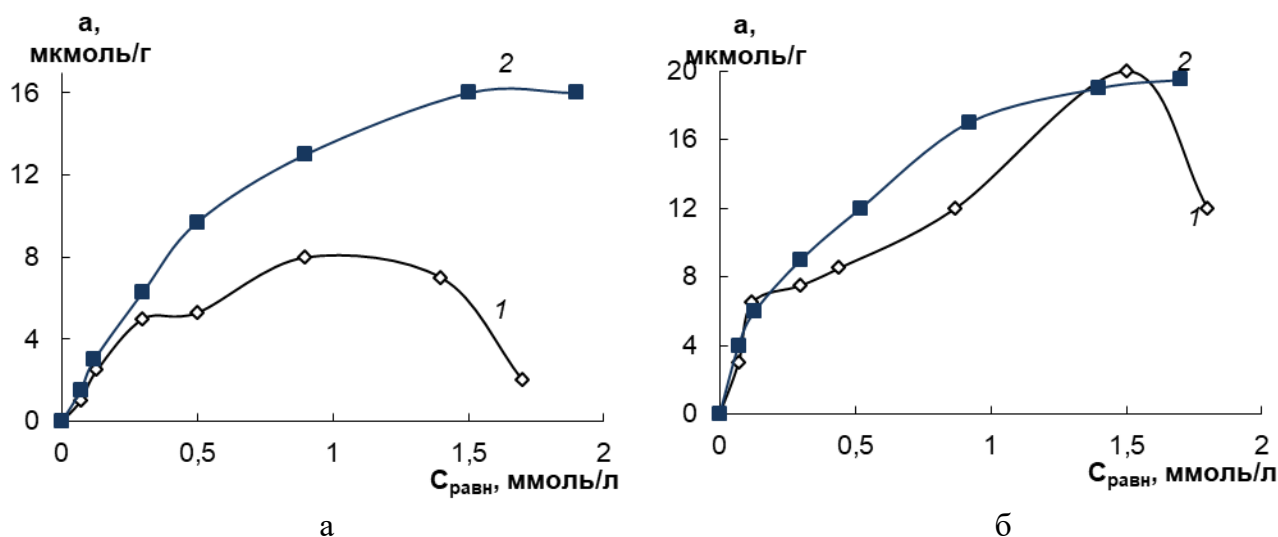


Рисунок 2.7. Изотермы сорбции Тайрона на SiO₂-ПГМГ до (1) и после обработки раствором 10 г/л NaCl (2): марка основы сорбента Davisil Grade 636 (а), Silica gel L 100/400 (б); pH 3

Сорбционная емкость неорганических оксидов по ПГМГ зависит от степени гидроксирования поверхности. На поверхности неорганических оксидов помимо гидроксильных групп, присутствуют мостиковые кислороды, не имеющие протонов и не способные к взаимодействию с аминогруппами полигуанидинов или четвертичным аммониевыми основаниями ПДДА и ПБ. При обработке поверхности SiO₂ растворами щелочей или неорганических кислот происходит раскрытие силоксановых групп и преобразование их в силанольные, приводящее к возрастанию реакционноспособных центров на поверхности кремнезема. Наибольшее влияние активации поверхности растворами щелочей или кислот на увеличение количества OH-групп и сорбционное извлечение полиаминов наблюдается для кремнеземных тканей (табл. 2.5). Их получают при высоких температурах, что приводит к низкой степени гидроксирования поверхности. Исследованы три вида кремнеземных тканей: иглопробивной нетканый материал Supersil S - SS (600 г/м²), тканые материалы марки КТ-11 (300 г/м²) и PS-600 (430 г/м²).

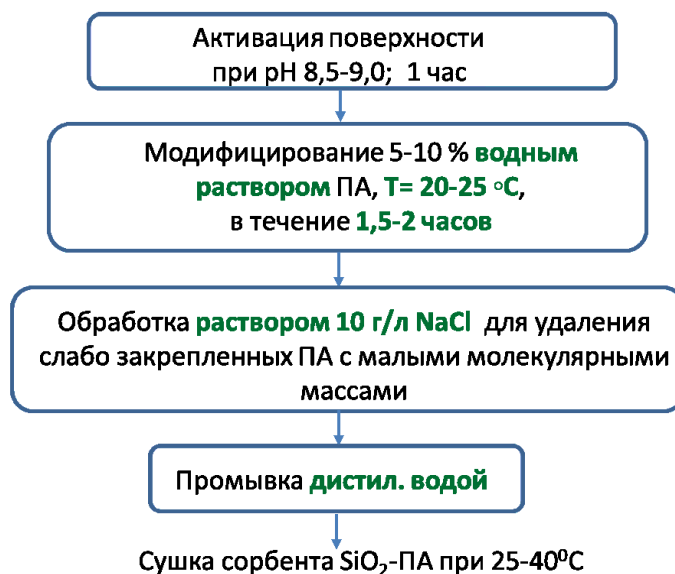
Таблица 2.5. Степень извлечения полигуанидинов кремнеземными тканями после их обработки различными растворами

Наименование ткани	Условия обработки ткани	R, %	
		ПГМГ	ПДДГ
SS	Обработка ацетоном и водой	12	7
SS	10 часов 2 М HCl	35	10
КТ-11		26	8
PS-600		11	6
SS	10 часов 2 М HCl; 1 час при pH 9 (NaOH)	55	28
КТ-11		44	18
PS-600		23	10

Как видно из приведенных результатов, после обработки кремнеземных тканей раствором NaOH степень извлечения полигуанидинов увеличивается в ~ 2 раза. Увеличение степени извлечения полигуанидинов после обработки растворами NaOH наблюдалось и для других основ – неорганических оксидов.

2.4 Физико-химические характеристики неорганических оксидов, модифицированных полиаминами

Исходя из полученных данных, для получения сорбентов на основе неорганических оксидов с максимально эффективным устойчивым слоем нанесенного полиамина, алгоритм модифицирования неорганических оксидов полиаминами можно представить в виде следующей схемы:



Схематическая структура поверхности кремнезема после его модифицирования полиаминами представлена на рисунке 2.8:

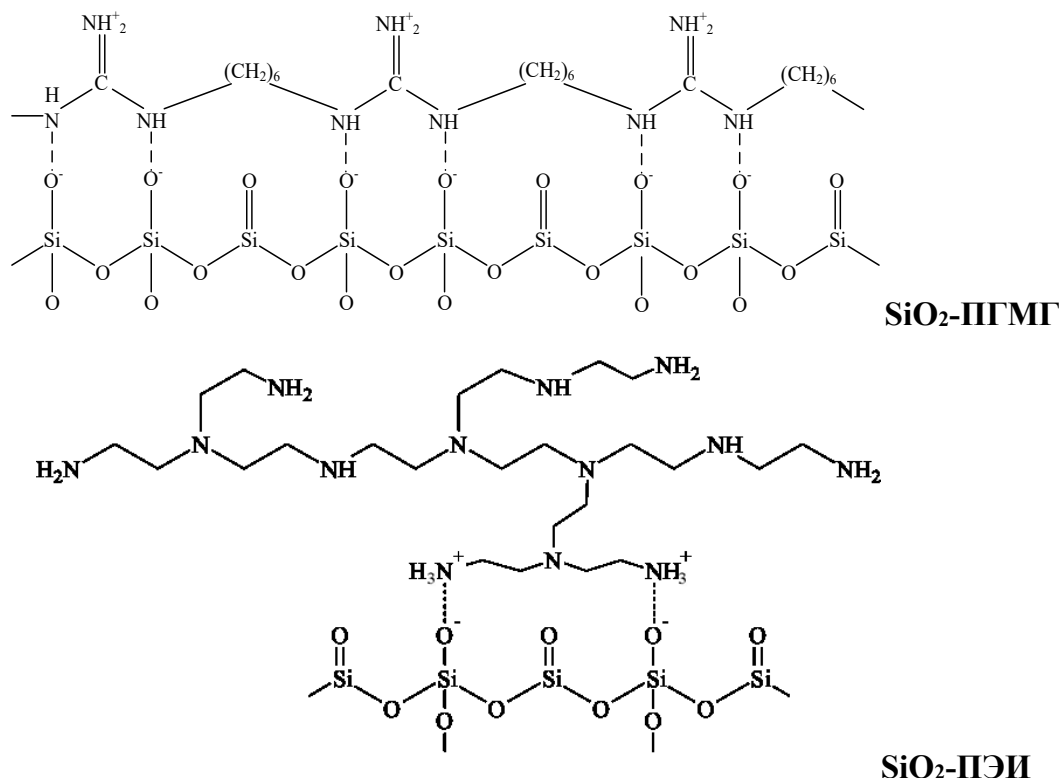


Рисунок 2.8. Структура поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ и ПЭИ

Определение удельной поверхности и пористости аминированных неорганических оксидов. Характеристики исходных неорганических оксидов и модифицированных полиаминами определяли на анализаторах пористости и удельной поверхности NOVA 3200e (Quantachrome Instruments, США) и ASAP 2420 («Micromeritics», США) методом низкотемпературной адсорбции азота. В таблице 2.6 в качестве примера приведены основные параметры для неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ. Для неорганических оксидов, модифицированных другими полиаминами, наблюдаются аналогичные закономерности.

Как видно из приведенных данных, после модифицирования оксида кремния и оксида алюминия ПГМГ, незначительно снижается удельная площадь поверхности и вклад микропор. Для всех неорганических оксидов наблюдается уменьшение диаметра пор после модифицирования полиаминами, за исключением TiO₂. Изменение текстурных характеристик поверхности TiO₂ исходного и после модифицирования

ПГМГ определить не удалось из-за низкого значения удельной поверхности и пористости.

Таблица 2.6. Основные поверхностные характеристики исходных неорганических оксидов и неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ

Сорбент	$S^{БЭТ}$, м ² /г	Вклад микропор		Диаметр пор, нм
		S, м ² /г	V, ×10 ⁻³ , см ³ /г	
SiO ₂	143	137	0,99	29,7
SiO ₂ -ПГМГ	134	129	0,98	27,3
Al ₂ O ₃	93	90	0,23	10,1
Al ₂ O ₃ -ПГМГ	91	87	0,21	9,5
ZrO ₂	13	13	0,08	15,6
ZrO ₂ -ПГМГ	13	13	0,08	13,4
TiO ₂	11	-	-	-
TiO ₂ -ПГМГ	11	-	-	-

ТГА-ДСК-анализ неорганических оксидов, модифицированных полиаминами. Для определения массовой доли нанесенного полимера на кремнезем регистрировались термограммы исходных неорганических оксидов (SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂) и модифицированных полиаминами. Термогравиметрический анализ сорбентов проводили на анализаторе STA 449 C (Netzsch, Германия), подключенном к FTIR-спектрометру Nicolet 380 через интерфейс TGA/FT-IR (Thermo Scientific, США). ИК-Фурье спектры используются для измерения оптической плотности газов, выделяемых образцом, нагретым в платиновом тигле в диапазоне температур от 30 до 760°C со скоростью 10 К/мин, скорость продувки воздухом 50 мл/мин.

При нагревании исходных SiO₂, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ до 760°C не было зарегистрировано выделение каких-либо газов. ТГА неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, показал, что разложение всех исследованных полиаминов на поверхности неорганических оксидов происходит в одну стадию в интервале температур 150–400°C (рис. 2.9).

Температура, при которой наблюдается максимальная скорость разложения ПГМГ на поверхности неорганических оксидов, зависит от количества закрепленного полиамина, возрастая с увеличением его количества, и достигается в диапазоне 257–294°C (от 266°C для TiO₂-ПГМГ до 294°C для SiO₂-ПГМГ). Исходя из данных ИК-Фурье-спектров, ПГМГ разлагается в газовой фазе на аммиак и циклогексан.

Количество ПГМГ, зафиксированного на поверхности кремнезема, зависит от его исходной концентрации в растворе при модифицировании (табл. 2.7) и увеличивается с увеличением концентрации полиамина. При одинаковых условиях модифицирования неорганических оксидов полигексаметиленгуанидином, его массовая доля, закрепленная на поверхности, уменьшается от 2,3 мас.% для SiO_2 -ПГМГ до 0,41 мас.% для TiO_2 -ПГМГ (табл. 2.7), что находится в соответствии с удельной площадью поверхности неорганических оксидов и их пористостью. При переходе от Силохром С-120 к Silica gel 60 количество закрепленного ПГМГ уменьшается с 3,6 до 1,8 мас.%.

При разложении ПДДГ в газовой фазе фиксируется диоксид углерода, формалин и аммиак. Так же как и в случае ПГМГ, количество закрепленного ПДДГ увеличивается с увеличением его исходной концентрации в растворе, а температура, при которой достигается максимальная скорость его разложения, сдвигается в сторону более высоких температур. Максимальное количество ПДДГ, которое удалось закрепить, составляет 3,3 мас.% при использовании в качестве матрицы кремнезема Силохром-120. При рассмотрении сорбентов с разной основой количество зафиксированного ПДДГ также уменьшается в ряду: SiO_2 (Силохром С-120)-ПДДГ > Al_2O_3 -ПДДГ > ZrO_2 -ПДДГ > TiO_2 -ПДДГ.

Выявленные закономерности изменения массовой доли ПГМГ и ПДДГ на поверхности неорганических оксидов различной природы сохраняются и при их модифицировании ПДДА и ПБ при $\text{pH} > 7$.

Разложение ПДДА при нагревании происходит в одну стадию с образованием в газовой фазе формалина, метанола и диоксида углерода. Наименьшая массовая доля полиамина, закрепленного на поверхности неорганических оксидов наблюдается для ПБ. При разложении ПБ выделяется метилпиперидин. Даже при соотношении в растворе SiO_2 :ПБ = 1:1 количество закрепленного полиамина не превышает 0,85 мас.%. При модифицировании поверхности Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 полиаминами, содержащими четвертичные аммониевые основания, при $\text{pH} < 6$ при проведении термогравиметрического анализа выделения каких-либо газов не зафиксировано, изменения массы сорбента во время нагревания до 760°C не происходило. Это связано с отсутствием полиаминов на поверхности, так как с увеличением кислотности среды на поверхности данных оксидов растет число Льюисовских кислотных центров, возрастает

общий положительный заряд поверхности, препятствующий закреплению полиаминов с четвертичными аммониевыми основаниями.

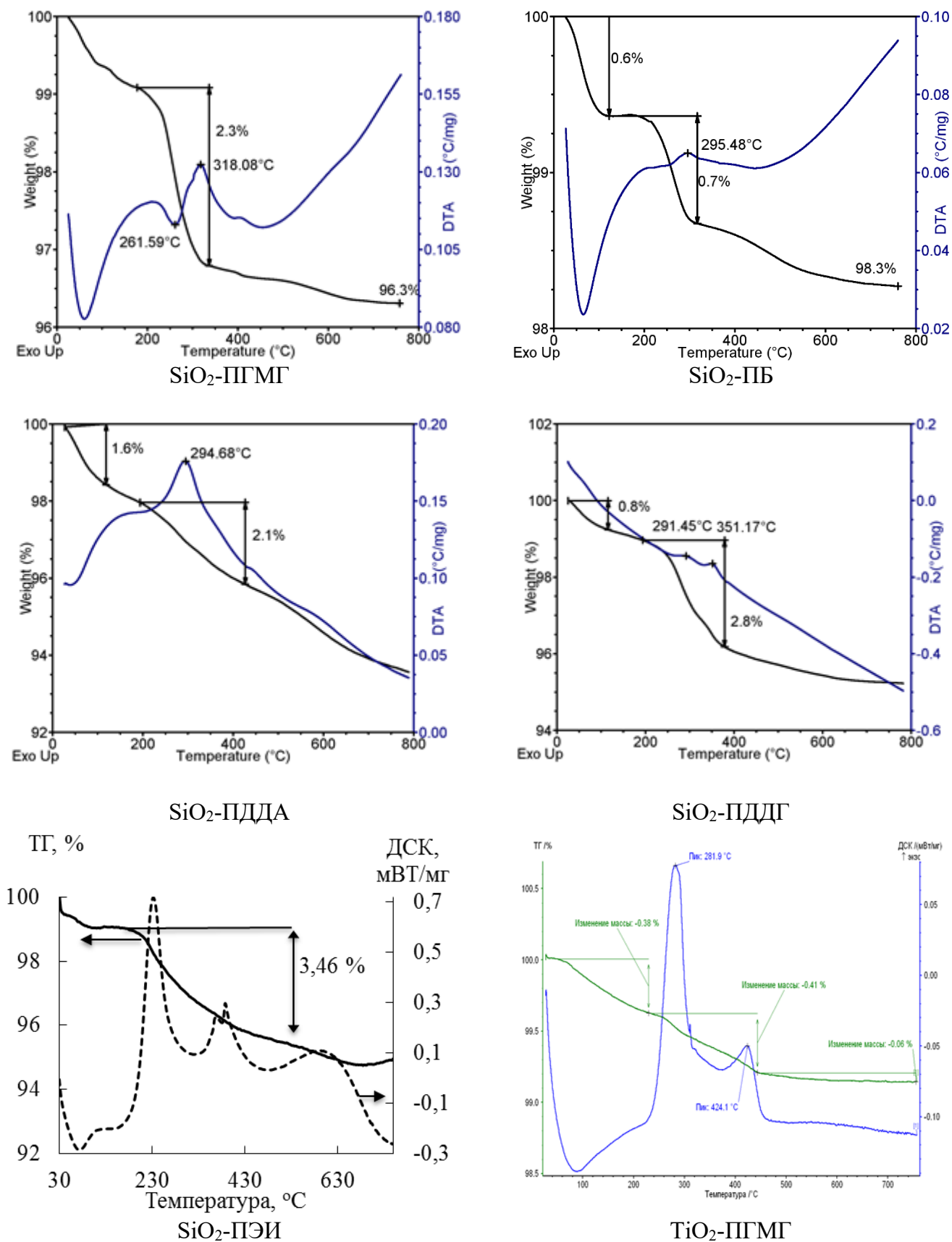


Рисунок 2.9. Термограммы сорбентов SiO₂-ПА и ZrO₂-ПГМГ

При нагревании SiO_2 -ПЭИ происходит его разложение, которое проходит в две стадии, с максимальной скоростью процесса при температуре 233°C и 388°C .

При одинаковых условиях модифицирования кремнезёмов полиаминами их количество, закрепленное на поверхности, уменьшается в ряду ПГМГ \approx ПДДА \approx ПЭИ ($\sim 3,4$ – $3,6$ мас.%) > ПДДГ (2,8 мас.%) > ПБ (0,85 мас.%).

Исходя из полученных данных ТГА, рассчитано количество анионообменных центров сорбентов (АОЦ). Например, количество ПГМГ, зафиксированного на диоксиде кремния, составило 2,3 мас.%, что соответствует 23 мг ПГМГ на 1 г сорбента. С учетом молекулярной массы мономерного фрагмента ПГМГ (142 г/моль) и количества закрепленного полиамина концентрация АОЦ на поверхности сорбента составляет 162 мкмоль/г. Аналогичный подход был использован при расчете количества АОЦ других сорбентов (табл. 2.7).

Таблица 2.7. Количество закрепленного полиамина и концентрация анионообменных центров (АОЦ) на поверхности неорганических оксидов

Сорбент	Количество полиамина на SiO_2 -ПА, мас. %	Молекулярная масса мономерного фрагмента, г/моль	Количество АОЦ в мономерном фрагменте	Концентрация АОЦ, мкмоль/г
SiO_2 -ПГМГ ⁽¹⁾	3,4	142	1	240
SiO_2 -ПГМГ ⁽²⁾	2,3	142	1	162
SiO_2 -ПГМГ ⁽³⁾	1,4	142	1	96
SiO_2 -ПДДГ ⁽²⁾	2,8	230	1	122
SiO_2 -ПДДА ⁽¹⁾	3,6	126	1	285
SiO_2 -ПДДА ⁽²⁾	2,1	126	1	167
SiO_2 -ПБ	0,85	214	2	80
SiO_2 -ПЭИ	3,5	473	4 (NH_2^-)	316
Al_2O_3 -ПГМГ ⁽²⁾	1,2	142	1	84
Al_2O_3 -ПГМГ ⁽³⁾	0,89	142	1	63
Al_2O_3 -ПДДА pH 5	Н.о.			-
Al_2O_3 -ПДДА pH 8	0,88	126	1	70
ZrO_2 -ПГМГ ⁽³⁾	0,51	142	1	36
TiO_2 -ПГМГ ⁽³⁾	0,41	142	1	30

соотношение масс SiO_2 :ПА в растворе при синтезе сорбента: ⁽¹⁾ –2:1, ⁽²⁾ –3:1, ⁽³⁾ –5:1
Н.о. – не определяется наличие ПА на поверхности сорбента

Следует отметить, что в зависимости от промышленных партий, приобретенных полиаминов, при одинаковых условиях модифицирования неорганических оксидов могут получаться сорбенты с разным количеством АОЦ на поверхности.

СНН-анализ модифицированных кремнеземов. Содержание водорода, углерода и азота на поверхности модифицированного кремнезема определено методом элементного анализа. Полученные результаты, приведенные в таблице 2.8, совпадают с расчетными значениями, определенными исходя из данных ТГА (табл. 2.7).

Таблица 2.8. Результаты СНН-анализа сорбентов SiO₂-ПА и рассчитанное содержание элементов, мас. %.

Сорбент	СНН-анализ			Рассчитанные значения		
	С	Н	N	С	Н	N
SiO ₂ -ПГМГ	1,40	0,27	0,66	1,36	0,26	0,68
SiO ₂ -ПДДГ	1,65	0,30	0,49	1,61	0,29	0,51
SiO ₂ -ПДДА	1,62	0,28	0,23	1,60	0,27	0,23
SiO ₂ -ПБ	0,53	0,11	0,09	0,51	0,10	0,09

Анализ поверхности сорбентов сканирующей электронной спектроскопией (СЭМ). На СЭМ изображениях неорганических оксидов, модифицированных различными полиаминами, наблюдаются общие закономерности, поэтому в качестве примера рассмотрены изображения поверхности для различных матриц, модифицированных ПГМГ.

SiO₂ и SiO₂-ПГМГ. Поверхность исходных частиц кремнезема при большом увеличении (10⁵) представляет собой агломерацию небольших глобул (20–50 нм) с глубокими порами в структуре (рис. 2.10а). После обработки кремнезема ПГМГ на его поверхности (рис. 2.10б), наблюдается более плотный контакт глобул и изменение их формы на менее сферическую, что привело к уменьшению количества глубоких пор.

В обратно рассеянных электронах поверхность исходного кремнезема пористая с большим количеством выступающих мелких частиц (рис. 2.10в). После обработки кремнезема раствором ПГМГ поверхность сорбента стала «гладкой» (рис. 2.10г), при этом общая морфология поверхности сохранилась, но мелкие детали не были различимы. Содержание углерода и азота, определенное с помощью микроскопического элементного анализа, указывает на присутствие полиаминов на поверхности сорбентов.

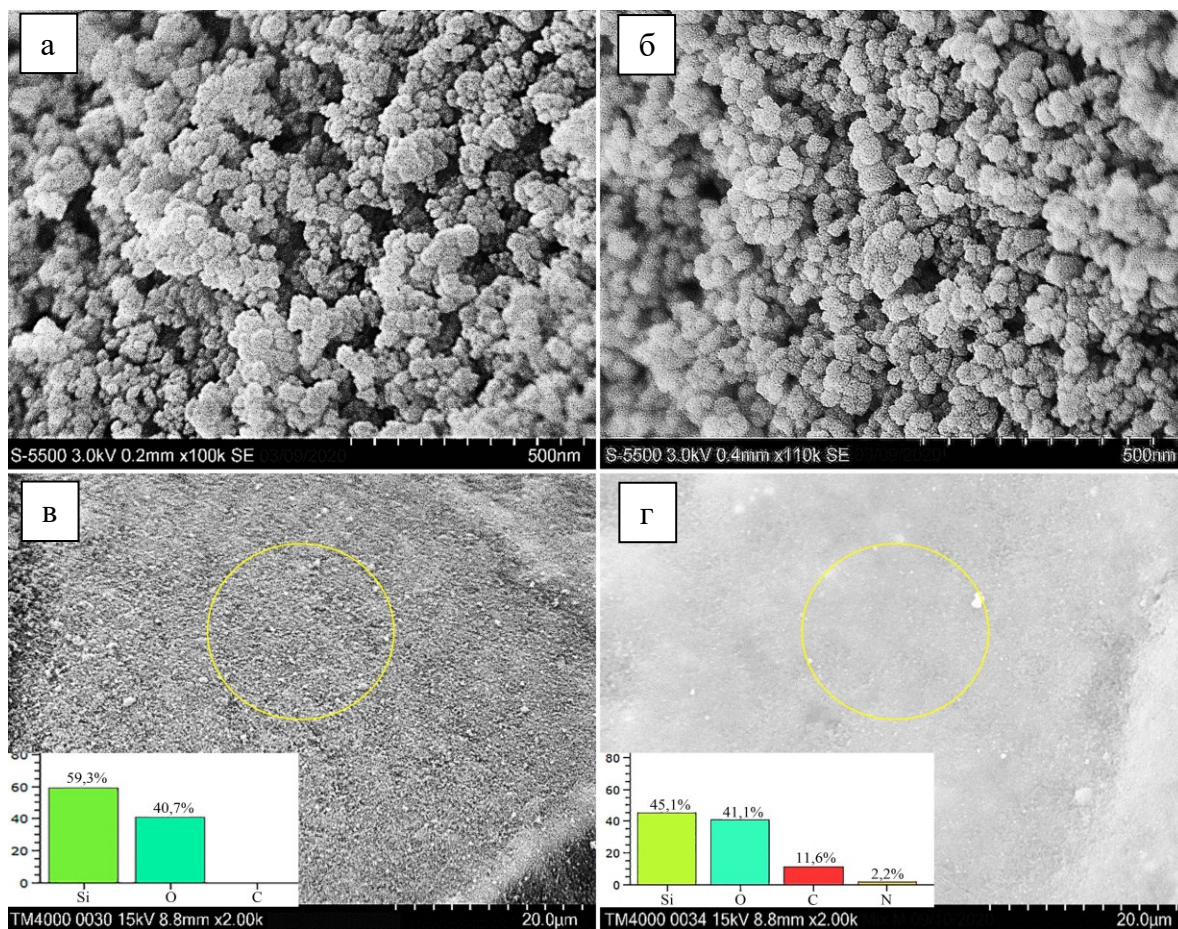


Рисунок 2.10. Микрофотографии исходного SiO_2 (а, в) и SiO_2 -ПГМГ (б, г) полученные с помощью S5500 (а, в) и TM4000 (б, г)

СЭМ-анализ кремнеземных тканей показал, что исходный материал сплетён из микронитей примерно одинаковой толщины 9,6–9,7 мкм. Поверхность волокон гладкая с отдельными задирами и крупными (до 200 нм) глобулами (рис. 2.11а). При увеличении в 10^5 становится заметной фрактальная текстура поверхностного слоя (рис. 2.11б). Множественные короткие нанотрещины, толщиной 1–5 нм образуют связанный узор из наноглобул кремнезема. После модифицирования тканей полиаминами наблюдается сглаживание неровностей поверхности (рис. 2.11в). Границы крупных глобул размыты. Нанотрещины плохо визуализируются и имеют заметно меньшую ширину, наноглобулы кремнезема практически не просматриваются (рис. 2.11г). Все это свидетельствует об образовании на микроволокнах плотного и достаточно толстого слоя полиаминов, сглаживающего неоднородности поверхности.

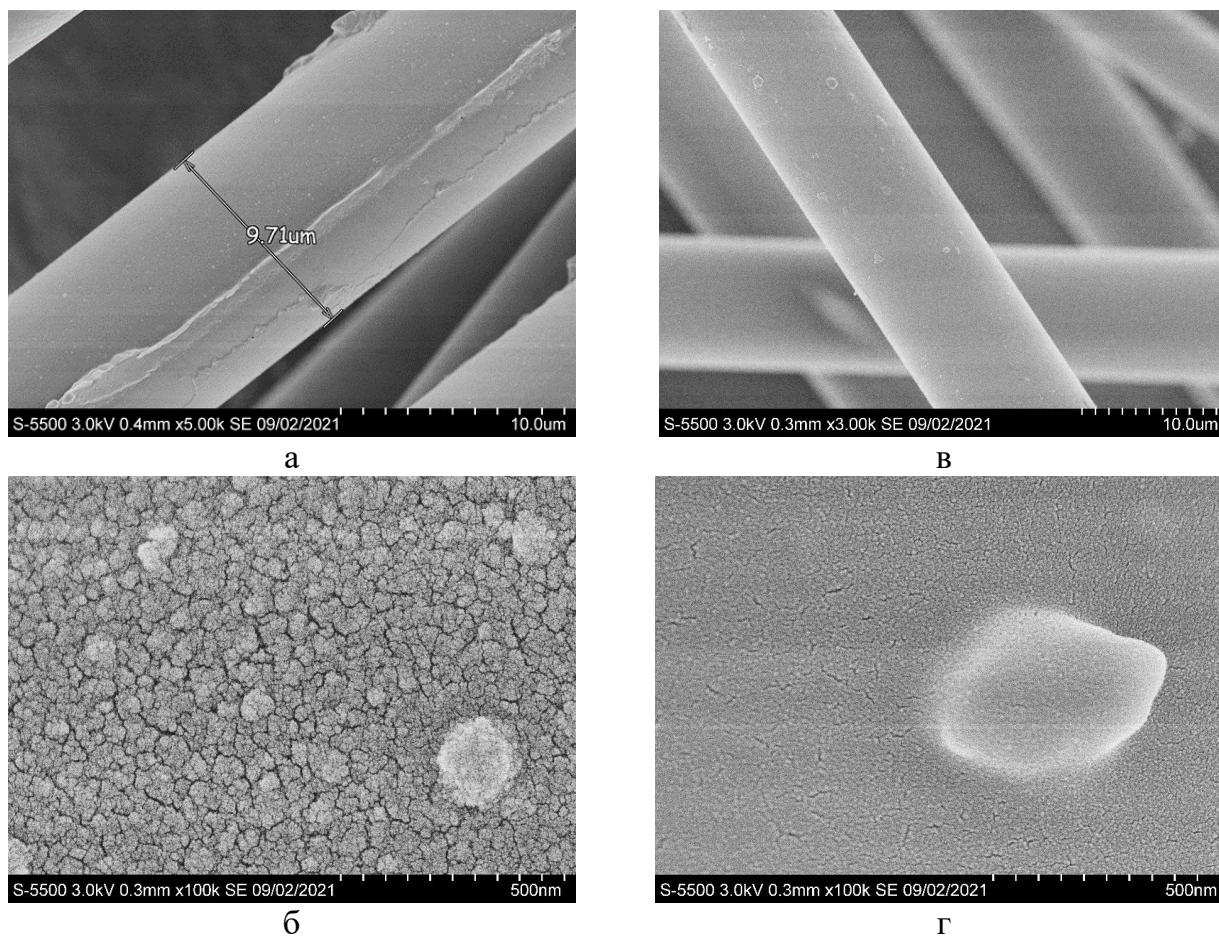


Рисунок 2.11. Микрофотографии исходной ткани SS (а, в) и модифицированной ПГМГ (б, г)

ZrO_2 и ZrO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПГМГ. Поверхность оксида циркония при большом увеличении также имеет глобулярную структуру. Размер глобул варьируется от 50 до 100 нм. Глобулы достаточно плотно прилегают друг к другу. Количество пор значительно меньше по сравнению с оксидом кремния (рис. 2.12а,б). После модифицирования оксида циркония полигексаметиленгуанидином наблюдается укрупнение частиц и уплотнение поверхности, глобулы более плотно прилегают друг к другу (рис. 2.12 в,г).

Аналогичные изменения поверхности после ее модифицирования полиаминами наблюдается и для Al_2O_3 . Электронно-микроскопическое исследование исходного Al_2O_3 показывает, что на его поверхности имеются множественные трещины ~100 нм. Частица Al_2O_3 состоит из наноглобул, каждая из которых образована более мелкими кристаллитами размером примерно 1–3 нм. После модифицирования поверхности полиаминами наблюдается ее уплотнение (рис. 2.13).

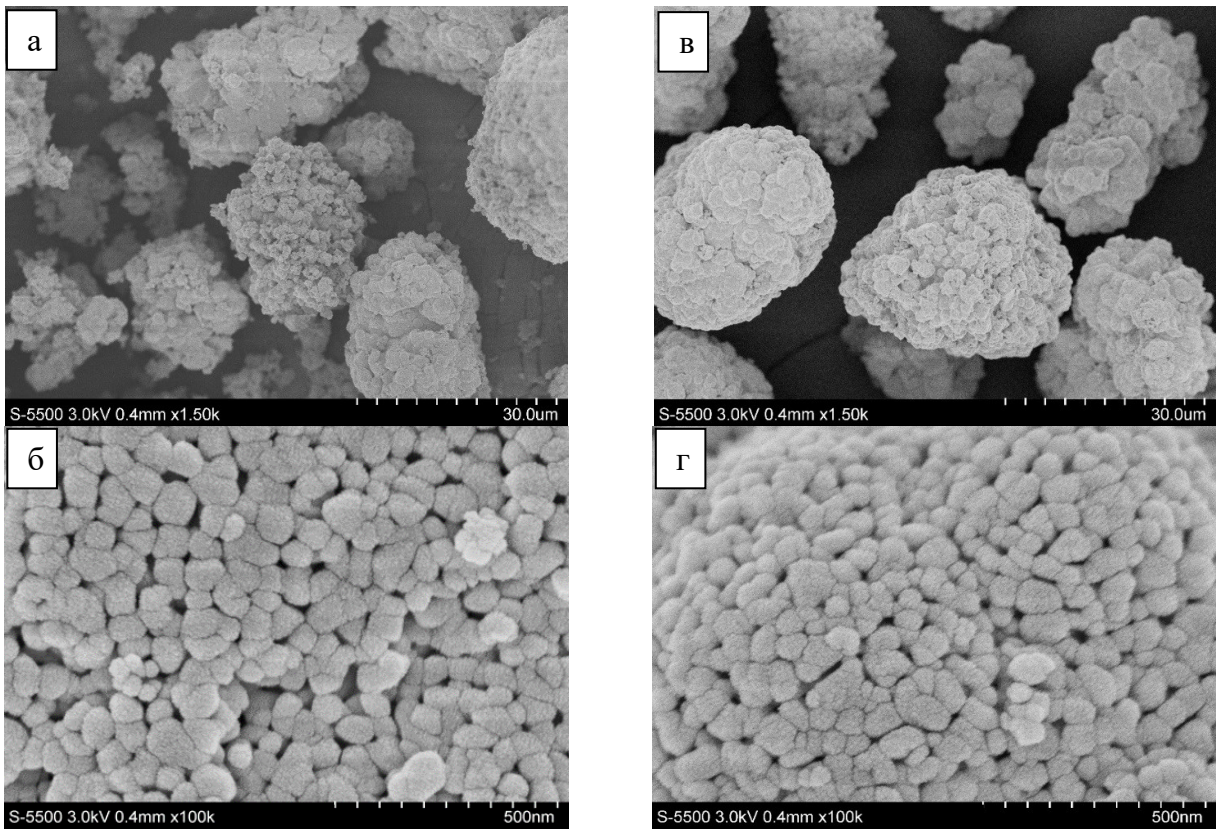


Рисунок 2.12. Микрофотографии исходного ZrO_2 (а, б) и модифицированного ПГМГ (в, г)

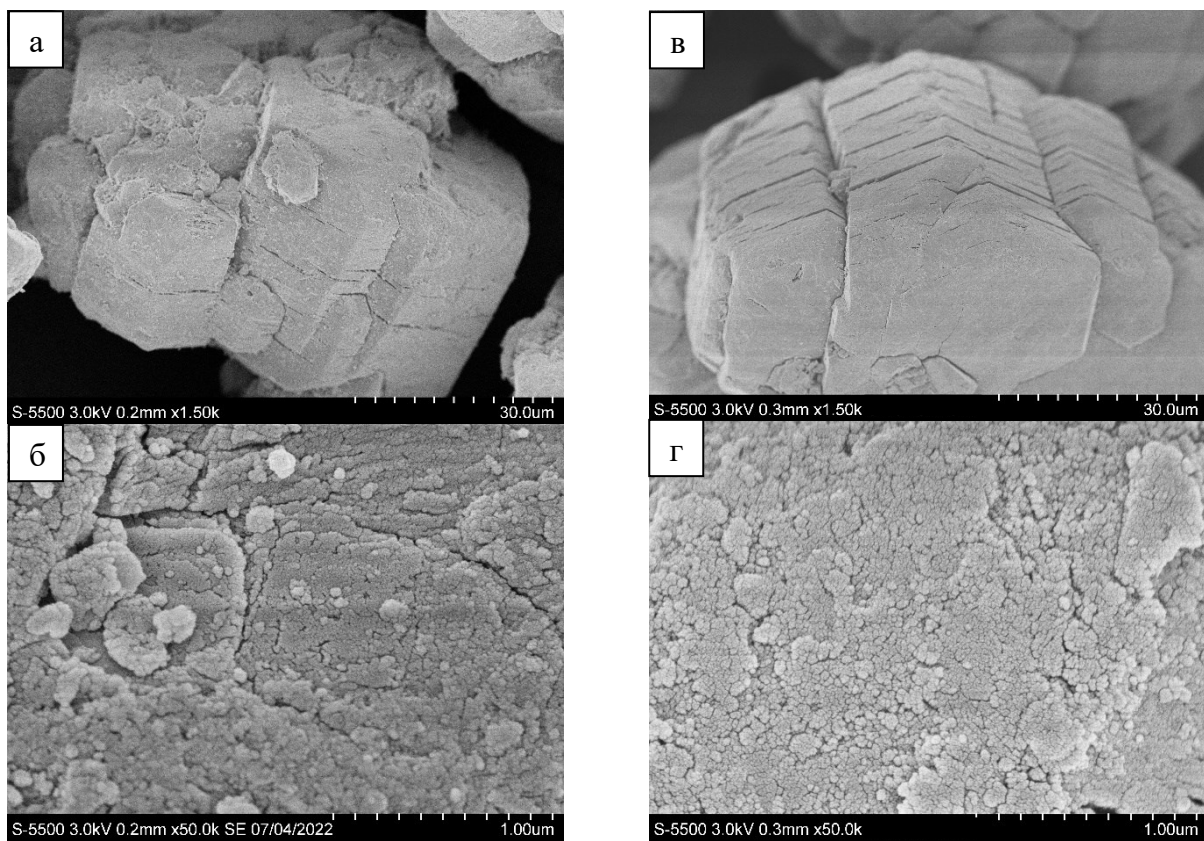


Рисунок 2.13. Микрофотографии исходного Al_2O_3 (а, б) и модифицированного ПГМГ (в, г)

TiO_2 и TiO_2 -ПГМГ. Частицы исходного оксида титана имеют дендритическое строение с глубокими сквозными порами. При большем увеличении определяются агрегации глобул от 40 до 200 нм с порами диаметром 20–100 нм (рис. 2.14 а,б). После модифицирования ПГМГ морфология частицы изменяется, приобретает более сферическую форму. Наблюдается уплотнение поверхности и уменьшение пористости (рис. 2.14 в,г).

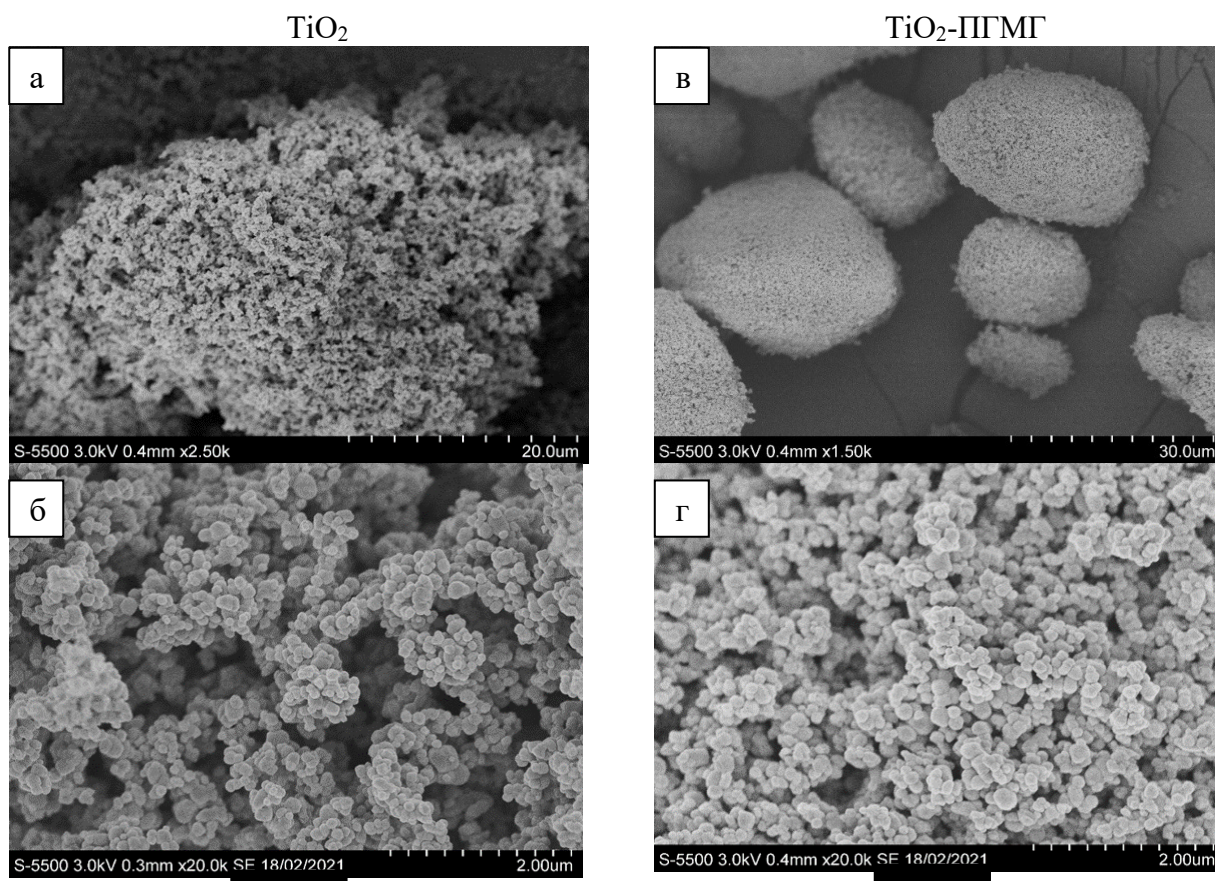


Рисунок 2.14. Микрофотографии исходного TiO_2 (а, б) и модифицированного ПГМГ (в, г)

Таким образом, из полученных СЭМ изображений видно, что при модифицировании поверхности происходит ее покрытие полиаминами с укрупнением составных глобул и уменьшением размера пор. В случае наличия малых узких пор происходит их перекрытие макромолекулами полиамина.

Анализ сорбентов методом ИК-Фурье-спектроскопии. ИК-Фурье-спектры сорбентов SiO_2 , SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ, SiO_2 -ПДДА, SiO_2 -ПБ и индивидуальных полиаминов зарегистрированы в режиме нарушенного полного внутреннего отражения (рис. 2.15). В спектрах всех сорбентов наблюдается интенсивная полоса колебаний при 1095 см^{-1} , соответствующая колебаниям $-Si-O-Si-$.

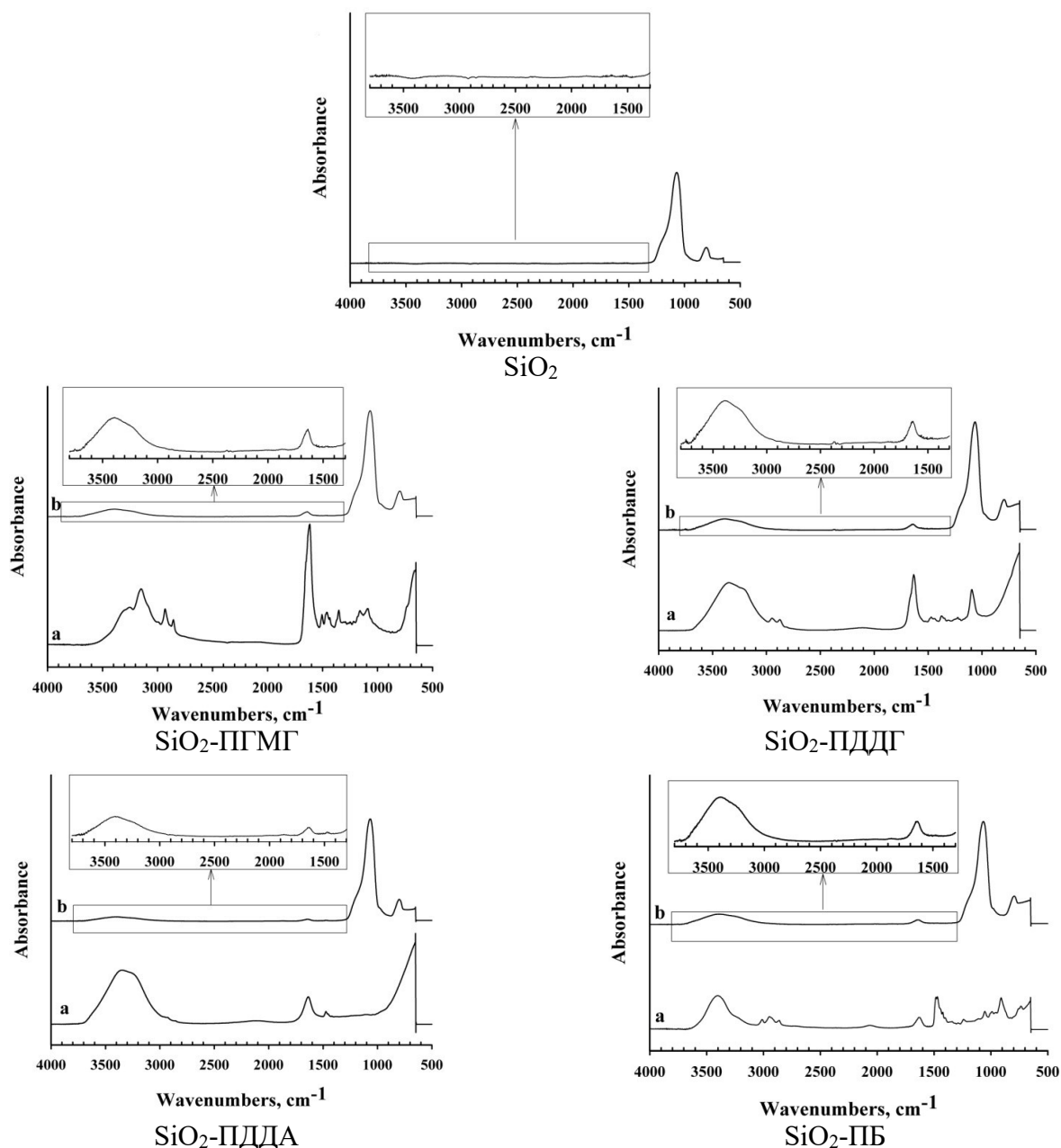


Рисунок 2.15. ИК-Фурье спектры исходного SiO_2 , индивидуальных полиаминов (а) и кремнезема, модифицированного полиаминами (б)

Интенсивные полосы колебаний при 3400 см^{-1} и 1650 см^{-1} , наблюдаются в спектрах сорбентов SiO_2 -ПА и индивидуальных полиаминов и отсутствуют у исходного кремнезема. Широкая полоса при $3300\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ является следствием суперпозиции полос симметричных и асимметричных колебаний групп --C--H , $\text{--CH}_2\text{--}$ полос различных валентных колебаний --NH_2 , --NH-- групп полиаминов [187-189]. Полоса 1650 см^{-1} соответствует валентным колебаниям связи --C--N-- .

Рентгенофазовый анализ сорбентов. Рентгенограммы исходного кремнезема (рис. 2.16, кривая 1) и кремнезема, модифицированного ПГМГ (рис. 2.16, кривая 2), не

отличаются друг от друга и представляют собой широкую полосу в диапазоне 15–30 2θ ; что характерно для аморфного SiO_2 . Подобные рентгенограммы наблюдаются для кремнезёмов, модифицированных другими полиаминами: SiO_2 -ПДДГ, SiO_2 -ПДДА и SiO_2 -ПБ. На рентгенограмме образца твердого ПГМГ (рис. 2.16, кривая 3) наблюдаются уширенные пики на фоне широкой полосы, что свидетельствует о нахождении ПГМГ в твердом виде преимущественно в аморфном состоянии с небольшим количеством его кристаллической фазы. Рентгенограммы остальных индивидуальных полиаминов зарегистрировать не удалось, так как они находятся в жидком состоянии.

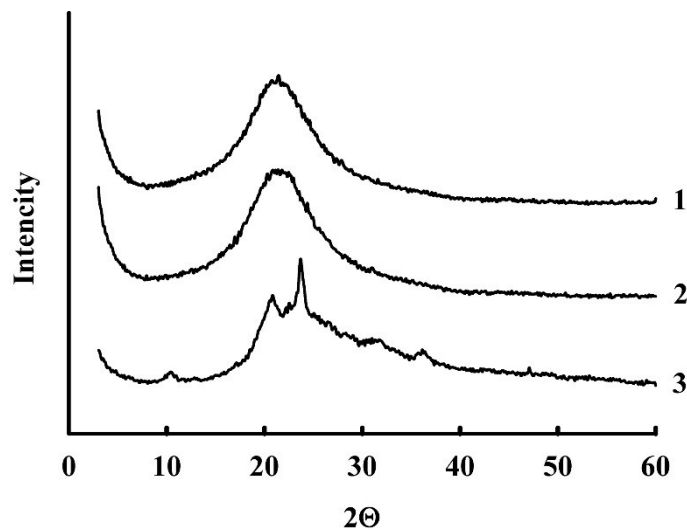


Рисунок 2.16. Рентгенограммы исходного SiO_2 (1), SiO_2 -ПГМГ (2), твердого ПГМГ (3)

Таким образом, на примере кремнезема показано, что модифицирование поверхности неорганических оксидов полиаминами не приводит к образованию самостоятельных кристаллических фаз полиаминов на поверхности сорбентов.

Заключение к главе 2

Методом капиллярного электрофореза установлено преимущественное закрепление на поверхности неорганических оксидов высокомолекулярных олигомерных формы полиаминов, способных вытеснять с поверхности низкомолекулярные формы. Несмотря на то, что взаимодействие между аминогруппами полиаминов и поверхностными гидроксильными группами осуществляется за счет слабого электростатического взаимодействия, закрепление характеризуется достаточной прочностью за счет многоцентровости связи. Закрепленные полиамины не десорбируются с поверхности неорганических оксидов разбавленными растворами неорганических кислот, даже при нагревании, и высокосолевыми растворами. Устойчивость закрепления понижается при увеличении степени разветвленности полимерной цепи, поэтому для более прочного закрепления необходимо использование полимерных полиаминов линейного строения.

Показано, что при использовании узкопористых кремнеземов с высокой удельной площадью поверхности, количество закрепленного полиамины оказывается меньше, чем при использовании широкопористых кремнеземов, что связано с перекрытием узких пор. Таким образом, для получения сорбентов с максимальным количеством закрепленного полиамины необходимо использовать неорганические оксиды с широкими порами.

Закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов доказано методами термогравиметрии и дифференциально-сканирующей калориметрии, элементного анализа, электронной микроскопии с системой микроанализа, ИК-спектроскопии.

ГЛАВА 3 ЗАКОНОМЕРНОСТИ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АМИНИРОВАННОЙ ПОВЕРХНОСТИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ СУЛЬФО- И КАРБОКСИПРОИЗВОДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

3.1 Выбор комплексообразующих органических реагентов для модифицирования аминированных неорганических оксидов

Аминированные неорганические оксиды, имеющие положительно заряженную поверхность, способны к электростатическому взаимодействию с отрицательно заряженными ионами. Таким образом, при выборе комплексообразующих органических реагентов обязательным условием является наличие в их структуре отрицательно заряженных групп, способных к электростатическому взаимодействию с аминогруппами полиаминов, закрепленных на поверхности неорганических оксидов. К таким органическим реагентам относится широкий класс реагентов, имеющих в своем составе карбоксильные или сульфогруппы. Сульфогруппа является производным сильной кислоты и в широком диапазоне рН диссоциирована, что облегчает ее электростатическое взаимодействие с протонированными аминогруппами полигуанидинов и с группами четвертичного аммониевого основания. Реагенты со слабокислотными группами (карбоксильными) имеют значительно более высокие значения констант ионизации, и их депротонизация наблюдается в нейтральных и слабощелочных растворах, что обеспечивает их закрепление при больших значениях рН. Среди широкого перечня сульфопроизводных комплексообразующих органических реагентов могут быть выбраны специфические реагенты или реагенты, способные к групповому взаимодействию с ионами металлов, для создания высокоселективных сорбентов или же для сорбентов группового концентрирования элементов.

Органические реагенты, выбранные для модифицирования поверхности аминированных неорганических оксидов с целью создания сорбентов различного назначения, в зависимости от природы функциональной группы можно разделить на:

1. N-гетероциклические соединения, к ним относятся реагенты, обладающие специфическими свойствами к одному извлекаемому элементу - Fe(II) или Cu(I):

- 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота динатриевая соль, Sigma Aldrich, $\geq 97,0\%$;
- 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота динатриевая соль, Sigma Aldrich, $\geq 99,0\%$;

- 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота динатриевая соль, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота динатриевая соль, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$.

2. N,O-содержащие реагенты, образующие окрашенные или люминесцирующие комплексы с некоторыми ионами металлов, а также способные к групповому извлечению:

- 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота динатриевая соль (**нитрозо-Р-соль**), «х.ч.»;
- 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота натриевая соль (**нитрозо-Н-соль**), Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислота динатриевая соль, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 8-гидроксихинолин-5-сульфокислота, Sigma Aldrich, $\geq 98,0\%$;
- 7-И-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота, Sigma Aldrich, $\geq 98,5\%$.

3. O-содержащие органические реагенты, способные к взаимодействию с группой элементов

- 4,5-дигидроксibenзол-1,3-дисульфокислота динатриевая соль (**Тайрон**), «х.ч.»;
- 2-гидрокси-5-сульфобензойная кислота, «х.ч.»;
- диоксо-1,2-дигидроксо-антрахинон-3-сульфокислота натриевая соль, «х.ч.»;
- [(1,2-диокси-2-антрахинонил)метил]иминодиуксусная кислота (**ализарин-комплексон**), «х.ч.».
- 1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота, «х.ч.»;
- 1,8-дигидрокси-2-(2'-арсонофенилазо)-нафталин-3,6-дисульфокислота (**Арсеназо I**), «х.ч.».

4. S-содержащие органические реагенты, образующие устойчивые комплексы с благородными и тяжелыми металлами:

- 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислота, «х.ч.»;
- 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислота, «х.ч.».

Закрепление водорастворимых органических реагентов, имеющих в своем составе отрицательно заряженные группы, на поверхности кремнезёмов практически невозможно, их эффективное закрепление происходит только на аминированной поверхности. В качестве примера на рисунке 3.1 приведено влияние рН на сорбционное

извлечение Арсеназо I немодифицированным и модифицированным ПГМГ кремнеземом и фотография двух колонок (рис. 3.2), одна из которых заполнена исходным SiO_2 , вторая – SiO_2 -ПГМГ, через которые пропущен 0,01% раствор Арсеназо I. Как видно из рисунка, реагент извлекается в широком диапазоне pH 2–8 на SiO_2 -ПГМГ, в то время, как степень его извлечения исходным кремнеземом не превышает 2,5% во всем диапазоне pH.

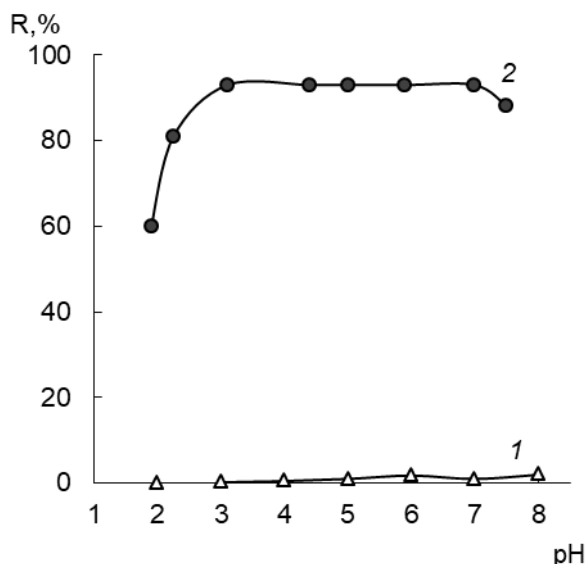
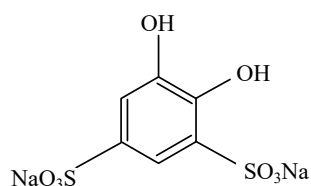
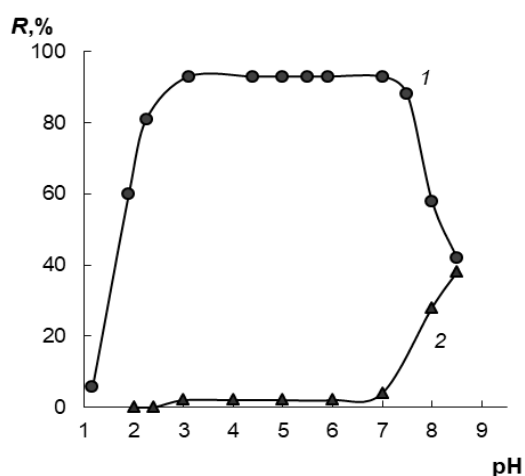


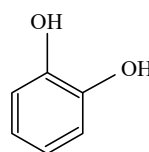
Рисунок 3.1. Степень извлечения Арсеназо I кремнеземом, немодифицированным (1) и модифицированным ПГМГ (2)

Рисунок 3.2. Фотографии капилляров, заполненных SiO_2 и SiO_2 -ПГМГ, после обработки раствором Арсеназо I

Для подтверждения того, что закрепление органических реагентов происходит за счет сульфогрупп приведена степень извлечения пирокатехина и его сульфированного аналога – Тайрона, кремнеземом, модифицированным ПГМГ (рис. 3.3).



Тайрон



Пирокатехин

Рисунок 3.3. Степень извлечения Тайрона (1) и пирокатехина (2) сорбентом SiO_2 -ПГМГ от pH

Максимальная степень извлечения Тайрона достигается в диапазоне рН 3,0–6,0 и составляет 95%. Степень извлечения пирокатехина при рН < 7,0 не превышает 3%. Значительное его извлечение наблюдается при рН 8,5 и составляет 38%, что связано с появлением в растворе депротонированных гидроксогрупп пирокатехина ($pK_{a1} = 9,45$) и взаимодействием их с аминированной поверхностью кремнезема.

Данные ИК-анализа поверхности неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами, показывает наличие частот, характерных для закрепленного реагента. В качестве примера на рисунке 3.4 приведены ИК-спектры Al_2O_3 , последовательно модифицированного полибреном и ализарин-комплексом (АлКомп). Для сравнения также были зарегистрированы ИК-спектры исходного Al_2O_3 и Al_2O_3 , модифицированного полибреном (Al_2O_3 -ПБ).

В ИК-Фурье спектре Al_2O_3 -ПБ-АлКомп наблюдаются новые полосы по сравнению с ИК-Фурье спектрами Al_2O_3 и Al_2O_3 -ПБ при 1420 см^{-1} и 1350 см^{-1} , относящиеся к деформационным колебаниям $-C-N-H-$, 1620 см^{-1} , принадлежащие валентным колебаниям $-N-C=C-O-$, 2850 см^{-1} и 2910 см^{-1} , которые можно отнести к насыщенным группам $-C-H$ [166, 168], что свидетельствует о фиксации ализарин-комплексона на поверхности Al_2O_3 -ПБ.

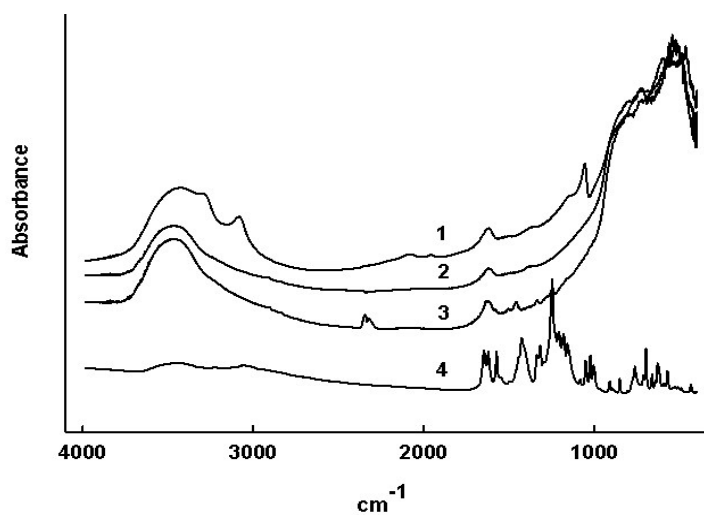


Рисунок 3.4. ИК-Фурье спектры Al_2O_3 (1), Al_2O_3 -ПБ (2), Al_2O_3 -ПБ-АлКомп (3), ализарин-комплексон (4).

ТГ-ДСК анализ поверхности кремнезема, последовательно модифицированного ПГМГ и нитрозо-Н-солью - SiO_2 -ПГМГ-ННС, показал (рис. 3.5), что кривая разложения ПГМГ изменяет свой характер относительно его разложения на сорбенте SiO_2 -ПГМГ (рис. 2.9) и проходит в две стадии. Это может быть связано с изменением состояния ПГМГ на поверхности SiO_2 -ПГМГ-ННС и образованием химических связей с нитрозо-Н-солью.

Аналогичные зависимости термограмм и кривой выделения газов получены и для сорбента SiO_2 -ПГМГ с закрепленной на поверхности нитрозо-Р-солью, имеющей в своем составе две сульфогруппы. Разложение ПГМГ также проходит в две стадии. Однако вторая стадия носит более выраженный характер, чем в случае разложения сорбента с закрепленной нитрозо-Н-солью, что свидетельствует о более сильном взаимодействии закрепленного органического реагента (нитрозо-Р-соли), имеющего в своем составе две сульфогруппы, с поверхностью аминированного кремнезема по сравнению с нитрозо-Н-солью, имеющей одну сульфогруппу.

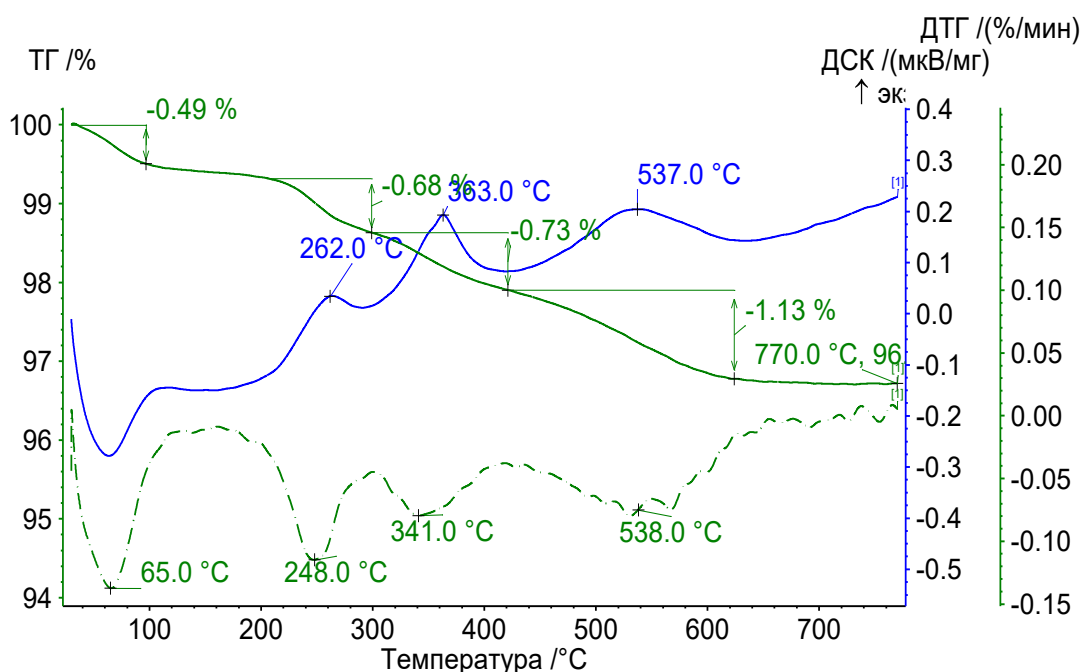


Рисунок 3.5. Термогравиметрические зависимости сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС: скоростью нагрева 10 К/мин, скорость продувки воздухом 50 мл/мин

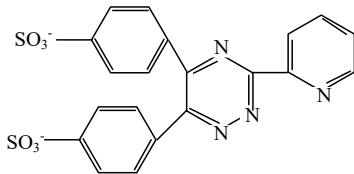
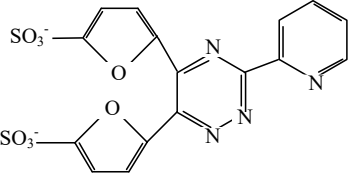
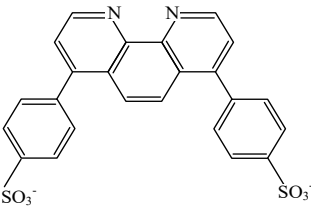
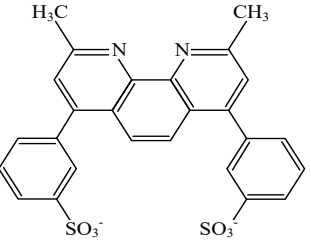
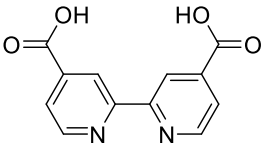
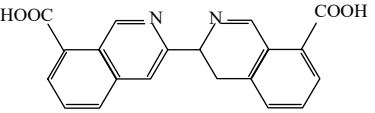
Таким образом, в процессе последовательной обработки кремнезема полиамином и органическим реагентом, происходит их послойное закрепление с образованием молекулярного ансамбля за счет межмолекулярных взаимодействий на поверхности сорбента. Возможная структура поверхности кремнезема, последовательно модифицированного ПГМГ и комплексообразующими органическими реагентами (в качестве примера - сульфированный нитрозоафтол) можно представить в виде следующей схемы:

Концентрирование железа и меди из водных растворов проводят непосредственно с использованием предварительно функционализированных сорбентов или в виде их комплекса с данными реагентами. Получение сорбентов с данными функциональными группами химическим модифицированием представляет собой сложную процедуру. Для ковалентного закрепления 1,10-фенантролина на поверхности кремнезема и смолы полистирола/дивинилбензола используют многостадийный метод поверхностной сборки с предварительным получением кремнезема с аминопропильными группами [23] или галогенометильными группами [169] и реакцией дериватизации реагента. По этой причине наиболее широкое распространение получило импрегнирование бумаг и поливинилхлоридных пленок [170-172], кремнезема С-18, помещенного в картридж или связанного с полиакриламидным гелем, батофенатролином и феррозином [173-174]. Имобилизацию батокупроина на поверхности полипропиленовой мембраны проводили в растворе дибензилового эфира [175]. Аналогичный способ был применен и при импрегнировании SLM-мембраны (жидкая мембрана на подложке), содержащей производные 2,2'-дипиридила, батокупроина, неокупроина или батофенантролина [176, 177]. Пропиткой в растворе органических веществ получены бамбуковые волокна и нафталин, модифицированные батокупроином [178, 179]. Химическое закрепление или прямое импрегнирование сульфированных или карбоксилированных аналогов данных реагентов трудно осуществимо.

Для закрепления на поверхности аминированных неорганических оксидов выбраны широко известные водорастворимые сульфированные аналоги батокупроина и батофенантролина. Сульфированные производные триазина известны относительно не так давно, но зарекомендовали себя как высокоселективные реагенты и используются для определения железа(II) в медицинских целях. Наряду с данными реагентами купроин и 2,2'-дипиридил также относятся к высокоселективным реагентам с очень близкими химическими свойствами, однако синтез их сульфированных аналогов затруднителен, поэтому для перевода их в водорастворимую форму используют карбоксилирование. Структурные формулы применяемых N-гетероциклических органических реагентов, их сокращенные обозначения и обозначения сорбентов приведены в таблице 3.1. При изучении закономерностей извлечения N-гетероциклических органических соединений использовали кремнезем, модифицированный ПГМГ, с массовой долей закрепленного полиамина 1,38 мас%

(количество анионообменных центров на поверхности сорбенте 97 мкмоль/г) для Феррозина и Ферен С и 0,68 мас % (количество анионообменных центров на поверхности сорбенте 47 мкмоль/г) для БатофенС, БатокупС, КупК, ДипК.

Таблица 3.1. N-гетероциклические органические реагенты – модификаторы

Реагент и его сокращенное обозначение	Формула	Обозначения сорбентов
3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (Феррозин, Фз)		SiO ₂ -ПГМГ-Фз
3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (Ферен С, ФС)		SiO ₂ -ПГМГ-ФС
4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота (БатофенС, БФС)		SiO ₂ -ПГМГ-БФС
2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота (БатокупС, БКС)		SiO ₂ -ПГМГ-БКС
2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота (ДипК)		SiO ₂ -ПГМГ-ДипК
2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновая кислота (КупК)		SiO ₂ -ПГМГ-КупК

Закрепление производных триазина. Количественное извлечения (степень извлечения $\geq 98\%$) Феррозина и Ферен С сорбентом SiO₂-ПГМГ достигается в диапазоне рН 2,5–7,5 (рис. 3.6), со временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. Уменьшение степени извлечения при рН $> 7,5$ может быть связано с увеличением ионной силы раствора, кроме того с увеличением рН происходит диссоциация аминогрупп ПГМГ, что приводит к ослаблению электростатического связывания сульфогрупп реагента с аминогруппами ПГМГ. При снижении рН < 2

наблюдается протонизация сульфогрупп органических реагентов, в результате чего эффективный отрицательный заряд на молекуле снижается, ослабляется электростатическое притяжение и происходит десорбция органического реагента в раствор.

При практически идентичной структуре (табл. 3.1) молекул Феррозина и Ферен С их сорбционные емкости на кремнеземе, модифицированном ПГМГ, различаются и равны 56 и 27 мкмоль/г соответственно (рис. 3.7).

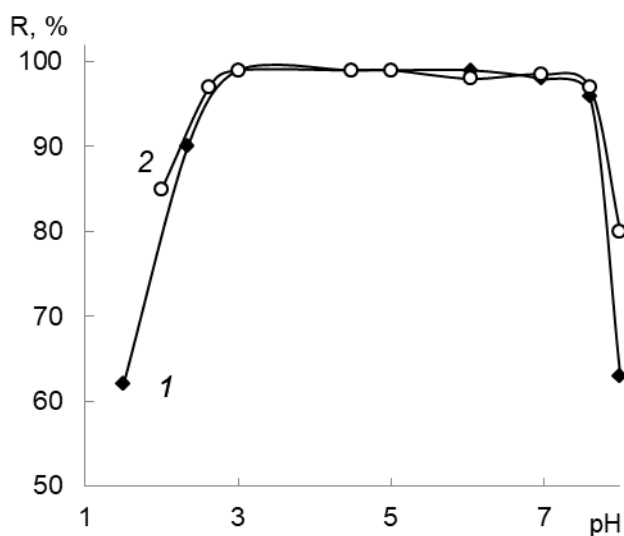


Рисунок 3.6. Зависимость степени извлечения Феррозин (1) и ФеренС (2) от pH раствора : $C_{\text{реагент}} = 0,1$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V=10$ мл; $t = 5$ мин

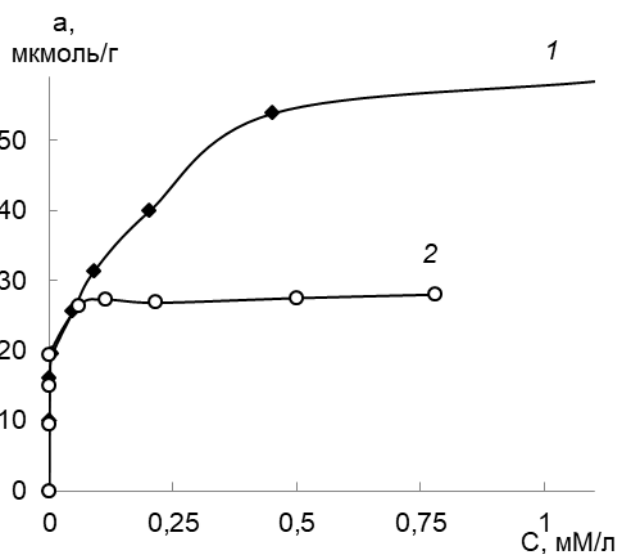


Рисунок 3.7. Изотермы сорбции Феррозин (1) и ФеренС (2) на SiO_2 -ПГМГ: pH 5; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин,

Вероятнее всего, анион Феррозина закрепляется за счет электростатического взаимодействия между сульфогруппами реагента и протонированными аминогруппами ПГМГ, и располагается перпендикулярно поверхности сорбента. А анион Ферен С, вероятно, частично расположен параллельно поверхности сорбента, закрепляясь за счет электростатического взаимодействия и водородных связей между атомами кислорода фурильных колец и аминогруппами ПГМГ. Согласно проведенным квантово-химическим расчетам (полуэмпирический метод PM3, реализованный в программе GAMESS [180]) площадь, занимаемая закрепленной молекулой Феррозина на поверхности сорбента, составляет $0,668 \text{ нм}^2$, а молекулой Ферен С - $1,023 \text{ нм}^2$, что подтверждает предположение о различном расположении молекул реагента относительно поверхности сорбента.

В процессе сорбции Феррозина сорбенты остаются бесцветными, а при сорбции Ферен С поверхность сорбентов окрашивается в светло-желтый цвет. Спектры диффузного отражения сорбентов представляют собой ниспадающие кривые без выраженных максимумом и перегибов максимумов в видимой области спектра.

Закрепление производных купроина, батофенантролина и 2,2'-дипиридила.

Количественное извлечение БатофенС и БатокупС кремнеземом, модифицированным ПГМГ, наблюдается при рН 3,0–7,0, а реагентов с карбоксигруппами (ДипК, КупК) при рН 4,0–6,0 (рис. 3.8а). Более узкий диапазон рН количественного извлечения карбоксипроизводных реагентов по сравнению с сульфопроизводными связан с большим значением константы ионизации COOH-групп относительно SO₃H-групп. Время установления сорбционного равновесия при извлечении БатофенС и БатокупС не превышает 5 мин, ДипК и КупК – 10 мин (рис. 3.8 б).

Изотермы сорбции реагента имеют L-образный вид, а сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции для БатофенС составляет 21 мкмоль/г, БатокупС - 20 мкмоль/г, КупК - 22 мкмоль/г, ДипК – 27 мкмоль/г.

При относительно одинаковом размере площади, занимаемой молекулами БатофенС и БатокупС на поверхности сорбента, сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ по отношению к данным реагентам имеет сопоставимые значения. С увеличением концентрации реагента в растворе на всех изотермах наблюдается резкий рост емкости сорбента по реагенту (рис. 3.9), что, вероятно, связано с протонизацией атома азота в гетероцикле, его взаимодействием с сульфогруппой другой молекулы реагента и образованием полимолекулярных слоев на поверхности.

Сравнение сорбционной емкости сорбента SiO₂-ПГМГ по отношению к N-гетероциклическим органическим реагентам показывает, что сорбционная емкость по отношению к БатокупС, БатофенС, ДипК, КупК значительно меньше, чем по отношению к производным триазины, что, вероятно, связано с меньшим количеством закрепленного ПГМГ на поверхности.

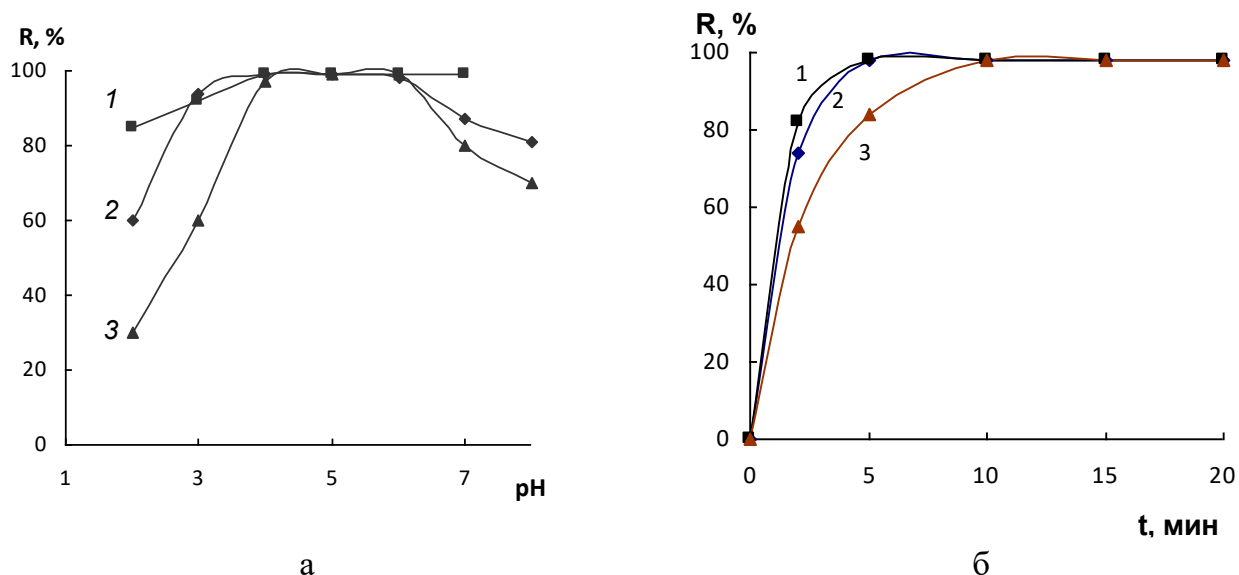


Рисунок 3.8. Зависимости степени извлечения БатофенС (1), БатокупС (2) и КупК (3) на SiO_2 -ПГМГ от pH (а) и времени контакта фаз (б): $C_{\text{реагентов}} = 0,1$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл

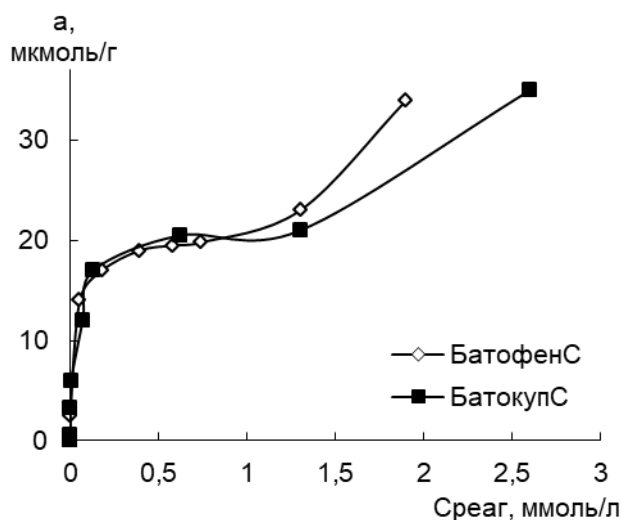


Рисунок 3.9. Изотермы сорбции БатофенС и БатокупС на SiO_2 -ПГМГ: pH 5,5; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

3.2.2 Закономерности закрепления N,O-содержащих органических реагентов

Среди выбранных N,O-содержащих органических реагентов можно выделить группу производных нитрозоафтолов, имеющих одинаковые функциональные группы, способные к комплексообразованию с металлами, но разное количество сульфогрупп, и производные 8-оксихинолина, имеющих различную природу групп, через которые закрепляются реагенты на поверхности (табл. 3.2). Считается, что нитрозоафтолы — это группа реагентов, занимающая промежуточное положение между O,O- и O,N-лигандами, т.к. могут существовать в двух таутомерных формах и образовывать комплексы металлов как через донорно-акцепторное взаимодействие с O,O-донорными атомами, так и через O,N-атомами.

Таблица 3.2. N,O-содержащие органические реагенты – модификаторы

Реагент и его сокращенное обозначение	Формула	Обозначения сорбентов
1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-соль, НРС)		SiO ₂ -ПГМГ-НРС
2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-Н-соль, ННС)		SiO ₂ -ПГМГ-ННС
2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (нитрозо-К-соль, НКС)		SiO ₂ -ПГМГ-НКС
8-оксихинолин-5-сульфокислоты (ОкХС)		SiO ₂ -ПГМГ-ОкХС
7-И-8-гидроксихинолин-5-сульфокислоты (Феррон)		SiO ₂ -ПГМГ-Феррон
8-оксихинолин-2-карбоксикислота (ОкХК)		SiO ₂ -ПГМГ-ОкХК

Нитрознафтолы и их структурные аналоги привлекают внимание в качестве селективных лигандов для спектрофотометрического определения переходных металлов и для получения комплексообразующих сорбентов. Путем ковалентного модифицирования закреплены 1-нитрозо-2-нафтол [181, 182] и 2-нитрозо-1-нафтол [183] на макросетчатых поли(стирол-дивинилбензольным) смолах [181, 183] и силикагелях [182]. Их ковалентная прививка к подходящей матрице является трудоемкой процедурой, поэтому в качестве альтернативы используют их физическую адсорбцию или пропитку [184, 185]. В литературе описано несколько подходов к получению сорбентов, с функциональными группами нитрознафтолов. Для иммобилизации сульфированных нитрознафтолов, таких как 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота

и 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота использовали возможность их электростатического взаимодействия с сильноосновной анионообменной смолой ПС-ДВБ. Сообщалось о модификации анионообменных смол Dowex 1, Amberlite IRA-402 и IRA-958 [186-189]. Хелатирующий сорбент получали пропиткой кремнезема, гидрофобных октилкремнеземных и октадецилкремнеземных субстратов ионными парами, состоящими из смеси катионов трикаприлилметиламмония и триоктилметиламмония (Aliquat 336) и НРС или ННС [190-192]. Отмечалось, что ННС образует более стабильные ионные пары с Aliquat 336, чем более гидрофильная НРС.

Производные 8-оксихинолина, закрепленные на твердых матрицах, широко применяют как для селективного однокомпонентного концентрирования элементов путем варьирования значений рН раствора, так и для группового концентрирования ионов металлов [193-201]. В зависимости от природы сорбируемого элемента и метода его определения используют разные производные 8-гидроксихинолина. Комплексообразование металлов происходит по донорно-акцепторному механизму за счет О- и N- донорных атомов органического реагента.

8-оксихинолин ковалентно закрепляли на поверхности полимерных матриц и кремнезёмов [193, 197]. Нековалентное закрепление 8-оксихинолина и его сульфированный аналог - 8-гидроксихинолин-5-сульфокислота осуществлено на носителях различной природы: Силохром С-60 и С-120, энтеросгель, полисорб, анионообменник АВ-17 [202-206]. Практически не изучен реагент 8-гидроксихинолин-2-карбоновая кислота, также образующий в слабокислой и нейтральной средах комплексы с катионами переходных металлов (Ni^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+}) [202].

Закономерности закрепления сульфопроизводных нитрозоафтолов. Зависимости степени извлечения ННС, НРС, НКС от рН растворов кремнеземом, модифицированным ПГМГ, приведены на рис. 3.10. Количественное извлечение ($\geq 99\%$) наблюдается в диапазоне рН 3,5–7,0 для ННС, имеющей в своем составе одну сульфогруппу, и рН 3,0–8,0 для НРС и НКС, имеющих в своем составе две сульфогруппы (рис. 3.10а). Таким образом, с увеличением числа сульфогрупп в составе органического реагента расширяется диапазон рН его количественного извлечения, поскольку при увеличении количества сульфогрупп константа ионизации первой сульфогруппы реагента уменьшается. Отрицательно заряженные сульфированные нитрозоафтолы характеризуются сильным электростатическим взаимодействием с

поверхностью сорбента SiO_2 -ПГМГ и с увеличением числа сульфогрупп в молекуле реагента оно возрастает. Сорбция сульфированных нитрозоафтолов снижается при $\text{pH} > 7$ из-за депротонирования гуанидиновых групп и увеличения ионной силы раствора, а при $\text{pH} < 2$ - за счет протонирования сульфогрупп реагентов ($\text{pK}_a \leq 2,5$) с образованием нейтральных молекулярных форм. Время установления сорбционного равновесия при извлечении для всех нитрозоафтолов составляет 5 минут.

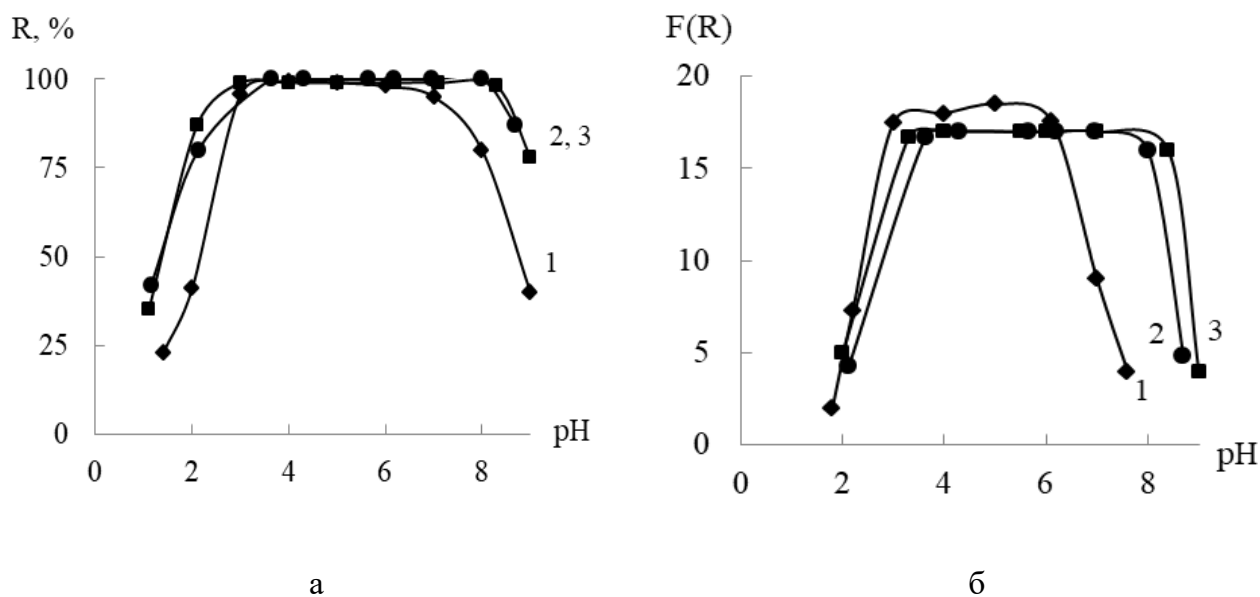


Рисунок 3.10. Зависимость степени извлечения ННС (1), НРС (2), НКС (3) и интенсивности окраски сорбента SiO_2 -ПГМГ от pH раствора:

$$C_{\text{реагента}} = 0,27 \text{ ммоль/л, } \text{pH} 5, m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г, } V = 10 \text{ мл, } t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$$

Изотермы сорбции реагентов на SiO_2 -ПГМГ имеют L-образный вид (рис. 3.11). Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ при $\text{pH} 5$ по сульфированным нитрозоафтолам зависит от заряда молекул и составляет 43 мкмоль/г для двузарядных НРС и НКС и 88 мкмоль/г для однозарядной ННС. Значения сорбционной емкости сорбента SiO_2 -ПГМГ по отношению к НРС и НКС, вдвое ниже, чем по отношению к ННС (рис. 3.11), что связано с тем, что одна молекула НРС и НКС взаимодействует с двумя активными центрами поверхности. Полученные значения сорбционной емкости по реагентам сопоставимы с количеством анионообменных центров сорбента SiO_2 -ПГМГ, рассчитанных по данным термического анализа и равным 96 мкмоль на 1 г сорбента.

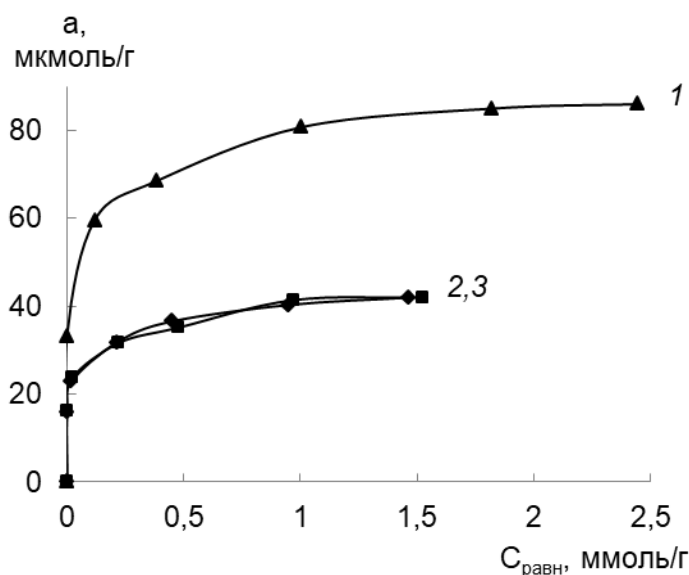


Рисунок 3.11. Изотермы сорбции ННС (1), НРС (2) и НКС (3) на SiO_2 -ПГМГ:
pH 5; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

В процессе сорбции ННС и НКС поверхность сорбента SiO_2 -ПГМГ окрашивается в интенсивный жёлтый цвет. В спектрах диффузного отражения (СДО) ННС и НКС на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 440 нм (рис. 3.12а). Нитрозо-Р-соль окрашивает поверхность в желто-зеленый цвет. В СДО наблюдается широкая полоса поглощения с максимумом при 420 нм (рис. 3.12б). Максимальная интенсивность окраски сорбента с поверхностными группами нитрозо-Н-соли наблюдается в диапазоне pH 3,5–6,0, нитрозо-Р-соли и нитрозо-К-соли - в диапазоне pH 3,0–8,0 (рис. 3.10б).

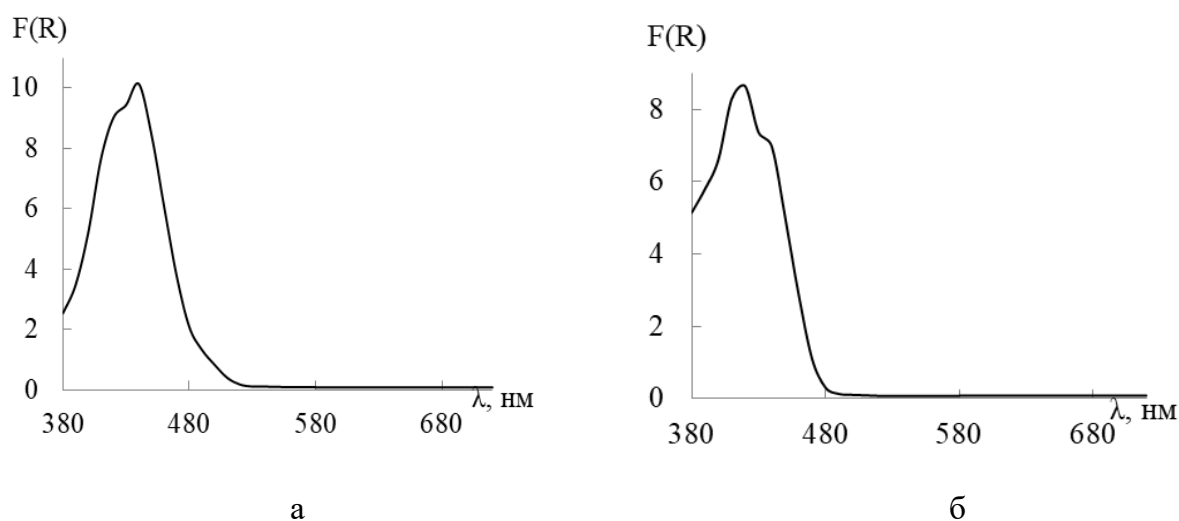


Рисунок 3.12. Спектры диффузного отражения ННС (а) и НРС (б) на поверхности SiO_2 -ПГМГ: $C_{\text{реагент}} = 1,6$ мкмоль/г, pH 5, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Закономерности закрепления сульфо- и карбоксипроизводных 8-оксихинолина. На рис. 3.13 приведены зависимости степени извлечения производных 8-оксихинолина сорбентом SiO_2 -ПГМГ от pH раствора. Как видно, количественное извлечение ($> 98\%$) достигается только для Феррона в диапазоне pH 3,0–6,0 (рис. 3.13). Максимальная степень извлечения для сульфированного 8-оксихинолина достигается при pH 5,0–5,5, для карбоксилированного 8-оксихинолина – при pH 5,0–6,0 и составляет 85–90%. Более широкий диапазон количественного извлечения Феррона обусловлен его значением pK_{a1} , которое равно 2,50 [207], в то время как для ОкХС $pK_{a1} = 3,40$ [208]. Время установления сорбционного равновесия при извлечении всех трех реагентов сорбентом SiO_2 -ПГМГ не превышает 10 мин.

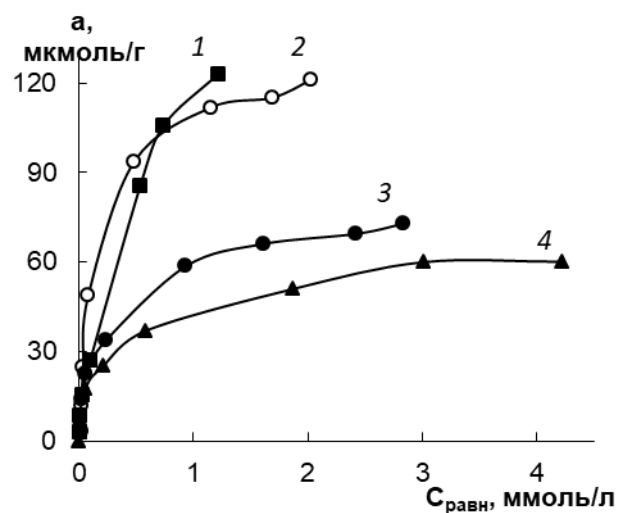
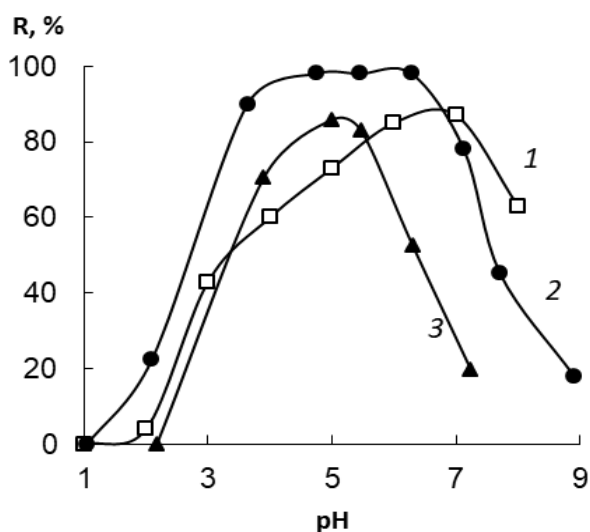


Рисунок 3.13. Степень извлечения ОкХК (1), Феррона (2), ОкХС (3) на SiO_2 -ПГМГ от pH: $C_{реактанта} = 0,28$ ммоль/л, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V_{p-ра} = 10$ мл, $t_{сорб} = 10$ мин

Рисунок 3.14. Изотермы сорбции ОкХК (1), Феррона (2, 3) и ОкХС (4) на SiO_2 -ПГМГ: pH 3,5 (1,2), 5,5 (4), 6,0 (3); $t_{сорб} = 10$ мин

Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по Феррону и ОкХК, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции при pH 3,5, составляет 115 мкмоль/г и 121 мкмоль/г, соответственно (рис. 3.14), что практически совпадает с количеством анионообменных центров сорбента SiO_2 -ПГМГ – 135 мкмоль/г.

Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по ОкХС, определенная при pH 6,0, составляет 60 мкмоль/г, что примерно в два раза меньше сорбционной емкости данного сорбента по Феррону и ОкХК, определенной при pH 3,5. Вероятнее, при pH 6,0 молекулы гидроксильная группа реагента ОкХС депротонирована и реагент закрепляется на поверхности сорбента не только за счет электростатического

взаимодействия сульфогруппы реагента и аминогруппы ПГМГ, но и за счет водородной связи между депротонированной гидроксогруппой и аминогруппами ПГМГ. Такое взаимодействие приводит к плоскопараллельному расположению реагента ОкХС на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ. Для подтверждения данного предположения определена сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ по Феррону при pH 6,0, которая равна 68 мкмоль/г, что практически в два раза ниже сорбционной емкости, определенной при pH 3,5. Данные результаты подтверждают различное пространственное расположение реагентов по отношению к поверхности сорбента в зависимости от pH раствора.

Экспериментальные изотермы проанализированы на соответствие моделям сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха. Коэффициенты уравнений, определенные по графическим зависимостям $C_{равн}/a = f(C_{равн})$ (определяли q_m и K) и $\ln a = f(C_{равн})$ (определяли K_F и n), приведены в таблице 3.3. Как видно, модель Ленгмюра удовлетворительно описывает изотермы сорбции, полученные экспериментальным путем, что свидетельствует о взаимодействии органических реагентов с активными центрами поверхности сорбента, имеющих одинаковую энергию, с образованием монослоя.

Таблица 3.3 Коэффициенты уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для изотермы сорбции производных 8-оксихинолина на SiO₂-ПДДГ

Реагент	a _{экс} , мкмоль/г	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
		q _m , мкмоль/г	K, л/ммоль	R ²	n	K _F , мкмоль/г	R ²
ОкХК	121	125	2,14	0,997	2,23	97	0,901
Феррон	115	114	2,59	0,989	2,56	80	0,858
ОкХС	60	64	3,06	0,998	3,31	41	0,932

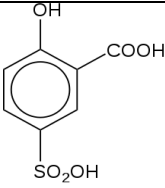
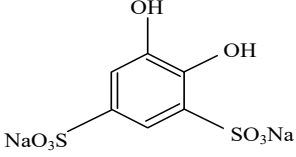
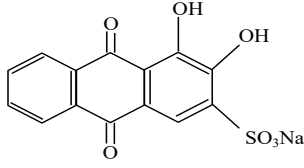
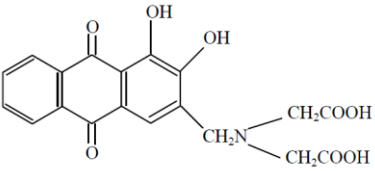
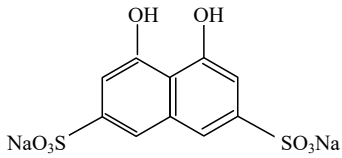
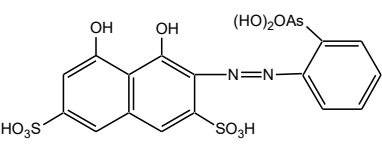
В процессе сорбции производных 8-оксихинолина сорбент окрашивается в желтый цвет, характерный для данных реагентов в водных растворах.

3.2.3 Закономерности закрепления О,О-содержащих органических реагентов

Среди кислород-содержащих лигандов, нашедших широкое применение в аналитической практике, как групповые комплексообразующие реагенты, можно выделить сульфосалициловую кислоту, Тайрон – сульфированный аналог пирокатехина,

производные 1,8-антрахинона (ализариновый красный С, ализарин-комплексон), хромотроповую кислоту и ее производные (табл. 3.4).

Таблица 3.4. О,О-лигандсодержащие органические реагенты – модификаторы

Реагент и его сокращенное обозначение	Формула	Обозначения сорбентов
Сульфосалициловая кислота (ССК)		SiO ₂ -ПГМГ-ССК
4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислота (Тайрон)		SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон
диоксо-1,2-дигидроксо-антрахинон-3-сульфокислота (АлКрС)		SiO ₂ -ПГМГ-АлКрС
[(1,2-диокси-2-антрахинонил)метил]иминодиуксусная кислота (АлКомп)		SiO ₂ -ПГМГ-АлКомп
1,8-диоксинафталин-3,6-дисульфокислота (хромотроповая кислота, ХК)		SiO ₂ -ПГМГ-ХК
1,8-дигидрокси-2-(2'-арсонофенилазо)-нафталин-3,6-дисульфокислота (Арсеназо I, АрI)		SiO ₂ -ПГМГ- АрI

Химическое закрепление пирокатехина и салициловой кислоты на поверхности твердых матриц представляют сложную и трудоемкую процедуру сборки функциональной группы на поверхности сорбента [209-211]. Данным способом получены целлюлоза, химически модифицированная пирокатехином [210], и смола ХАД-2 с привитыми группами пирокатехина и салициловой кислоты [209, 211]. Сульфированный аналог пирокатехина – Тайрон – реагент, хорошо растворимый в воде и образующий окрашенные комплексы с железом(III) и медью(II). Нековалентное

модифицирование Тайроном применено при функционализации сильноосновной ионообменной смолы выдерживанием ее в растворе реагента в течение 12 часов [212], а также оксида алюминия для концентрирования Fe(III), Ti(IV), V(V), Cu(II), Pb(II) и Zn(II) и их последующего рентгенофлуоресцентного определения в фазе сорбента [213-214]. Для получения сорбентов на основе γ -оксида алюминия Тайрон нековалентно закрепляли из водных растворов за счет электростатического взаимодействия [215].

Химическое закрепление 1,8-антрахинона на поверхности силикагеля проводили двумя стадиями: сначала прививали (3-аминопропил)триэтоксисилан, а затем 1,8-анатрахинон в растворе диэтилового эфира [216, 217]. Закрепление ализаринового красного С, имеющего в своем составе сульфогруппу, проводили из водного раствора на Амберлите XAD-4 с предварительно активированной поверхностью NH₂-группами [218].

Хромотроповая кислота и ее производные это широкий класс хорошо исследованных органических реагентов, применяемых в фотометрическом анализе. Они образует комплексы с рядом двух- и трехзарядных ионов металлов: Mn(II), Cu(II), Al(III), Fe(III), и др. [193]. Несмотря на наличие в молекуле Арсеназо I азогруппы -N=N- и возможность комплексообразования металлов с данным реагентом через O,N- взаимодействия, наиболее прочные комплексы образуются с высокозарядными ионами металлов через O,O- взаимодействие. Хромотроповую кислоту химически закрепляли на предварительно диазотированном пенополиуретане [219], импрегнировали из водных растворов на наноразмерный оксид алюминия [220].

Закономерности закрепления Тайрона и сульфосалициловой кислоты. Степень извлечения ССК и Тайрона кремнеземом, модифицированным ПГМГ, зависит от концентрации реагента. При концентрации Тайрона < 0,32 мМ/л количественная (95–98 %) степень его извлечения наблюдается в диапазоне рН 2,5–7,0 (рис. 3.15, кривая 1). С увеличением концентрации Тайрона > 0,32 мМ/л максимальная степень его извлечения наблюдается при рН 2,5–3,5, а при рН 5,0–8,0 степень извлечения реагента составляет порядка 50% (рис. 3.15, кривая 3). Дальнейшее увеличение концентрации Тайрона до 1,28 мМ/л приводит к уменьшению степени его извлечения, однако вид зависимости степени извлечения от рН сохраняется (рис. 3.15, кривая 4).

При извлечении ССК сорбентом SiO₂-ПГМГ наблюдается более узкий диапазон рН количественного извлечения по сравнению с Тайроном, который составляет рН 3,0–

6,0 при концентрации реагента не превышающей 0,16 мМ/л. Это связано с различной природой групп реагента, взаимодействующих с аминированной поверхностью кремнезема. Константы ионизации ССК: $pK_{aCOOH} = 2,86$, $pK_{aOH} = 11,76$ [207].

На сорбционное концентрирование реагентов, которое осуществляется за счет электростатических связей, значительное влияние оказывает ионная сила раствора. Как видно из приведенных данных на рисунке 3.16, с увеличением ионной силы раствора (концентрация $NaCl \geq 0,1$ М) происходит значительное снижение степени извлечения реагента. При этом ионная сила раствора оказывает большее влияние на сорбционное извлечение реагента при рН 3 по сравнению с извлечением реагента при рН 6.

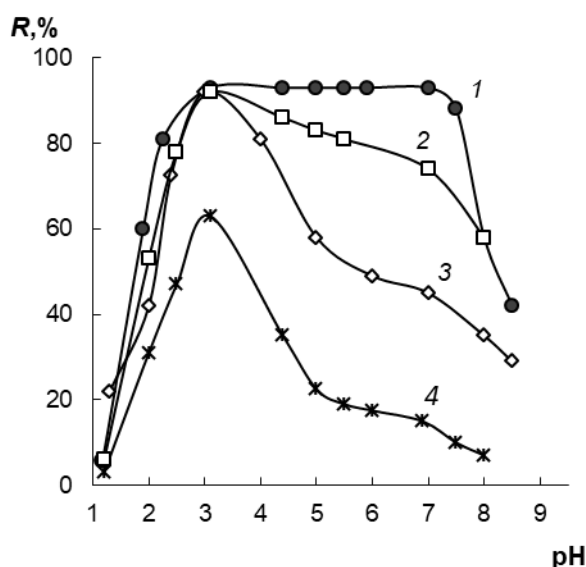


Рисунок 3.15. Зависимость степени извлечения Тайрона сорбентом SiO_2 -ПГМГ от pH: $C_{\text{Тайрона}}$, мМ: 0,16 (1), 0,32 (2), 0,64 (3), 1,28 (4), $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

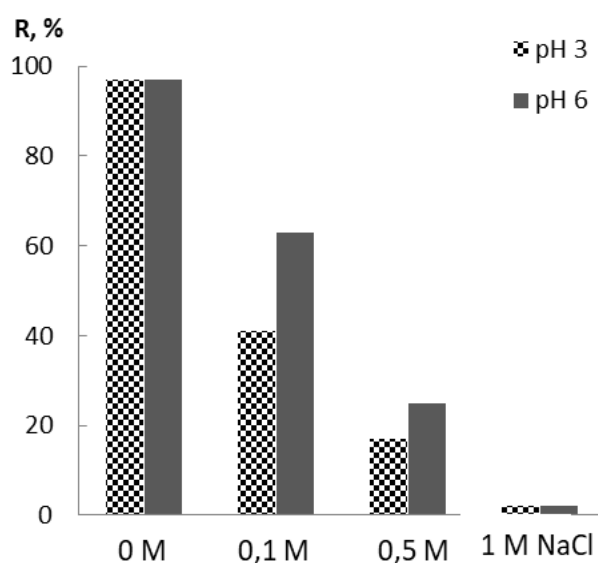


Рисунок 3.16. Влияние ионной силы раствора на степень извлечения ССК при pH 3 и pH 6: $C_{\text{ССК}} = 0,08$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ по Тайрону и ССК определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции зависит от pH раствора и составляет 80 и 73 мкмоль/г при pH 3,0 и 35 и 31 мкмоль/г при pH 6,0 для Тайрона и ССК соответственно (рис. 3.17, 3.18).

Различие в сорбционной емкости связано с тем, что в процессе сорбции из растворов с pH 3,0 взаимодействие реагента с поверхностью сорбента SiO_2 -ПГМГ происходит за счет электростатических связей между сульфогруппами реагента и аминогруппами ПГМГ, закрепленного на поверхности кремнезема, в этом случае молекулы Тайрона и ССК ориентированы перпендикулярно поверхности сорбента. При

pH 6,0 закрепление реагента происходит как за счет электростатического взаимодействия между сульфо- (и карбокси-) группами реагентов и аминогруппами ПГМГ, так и за счет взаимодействия гидроксогрупп реагента с аминогруппами ПГМГ, что приводит к плоскопараллельному расположению их молекул относительно поверхности сорбента, в этом случае молекулы реагента занимают большую площадь, как показано на рисунке 3.19. Подобное расположение молекул относительно поверхности сорбента наблюдалось в случае сорбции Тайрона на оксиде алюминия [215].

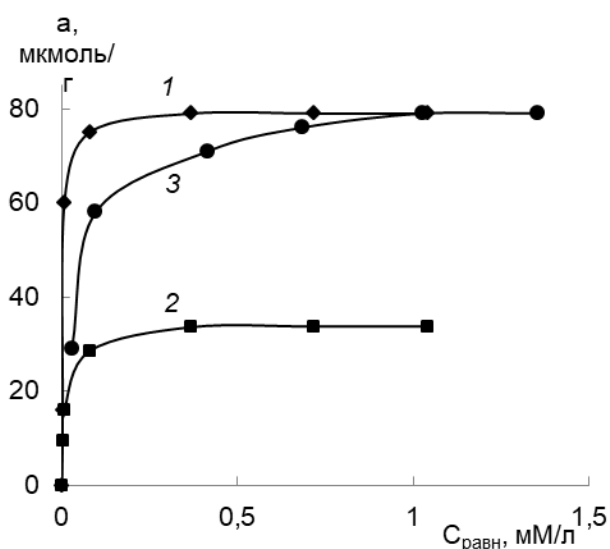


Рисунок 3.17. Изотермы сорбции Тайрона сорбентом SiO_2 -ПГМГ при различных pH раствора: 1 – pH 3,0, 2 – pH 6,0, 3 – сорбция Тайрона при pH 6,0, затем при pH 3,0

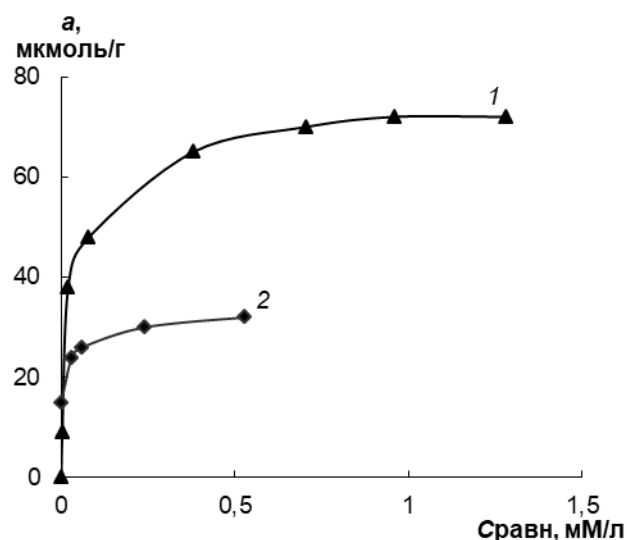


Рисунок 3.18. Изотермы сорбции ССК поверхностью SiO_2 -ПГМГ при pH 3,0 (1) и pH 6,0 (2) на

Это предположение подтверждается тем, что при последовательной обработке SiO_2 -ПГМГ растворами Тайрона сначала с pH 6,0, а затем с pH 3,0 происходит его дополнительная сорбция и итоговая сорбционная ёмкость по Тайрону составляет 80 мкмоль/г (рис. 3.17 кривая 3) и совпадает с сорбционной ёмкостью сорбента полученного при pH 3,0. При переходе от pH 6,0 к pH 3,0 происходит изменение ориентации молекулы Тайрона, за счет его протонирования, относительно поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ от параллельной к перпендикулярной, что обеспечивает закрепление дополнительных молекул Тайрона.

Наличие высокоосновных групп ($\text{pK}_a \sim 13$) на поверхности сорбента обуславливает взаимодействие между аминогруппами ПГМГ и гидроксогруппами Тайрона при меньших значениях pH по сравнению с $\text{pK}_{\text{aOH}} = 7,52$ реагента [207].

Аналогичные явления наблюдаются в случае сорбции пирокатехина, взаимодействие гидроксогрупп которого с аминогруппами ПГМГ (рис. 3.3) происходит при значениях рН меньших значения его $pK_a = 9,52$ [207].

Таким образом, при сорбции Тайрона при рН 3,0 получается сорбент с максимальной поверхностной концентрацией реагента.

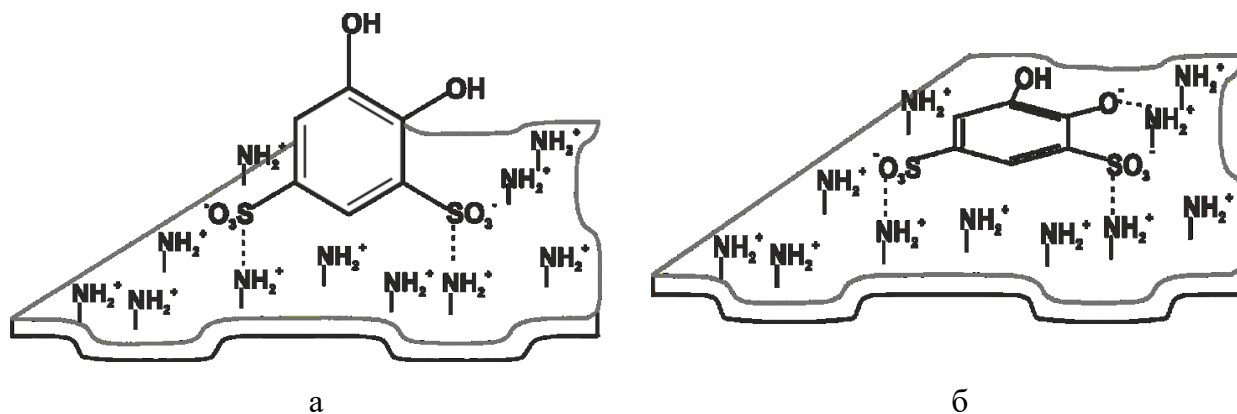


Рисунок 3.19. Схема расположения молекулы Тайрона на амминированной поверхности неорганического оксида в зависимости от рН раствора

Закономерности закрепления производных антрахинона. Аналогичные закономерности наблюдаются и при извлечении ализаринового красного С и ализарин-комплексона сорбентом SiO_2 -ПГМГ. Диапазоны рН максимального извлечения реагентов зависит от их исходной концентрации в растворе. Количественное извлечение при концентрации реагента $< 0,3$ ммоль/л достигается в диапазоне рН 3,0–6,5 для АлКомп и рН 2,5–6,5 для АлКрС (рис. 3.20, кривые 1, 2). Более высокие значения степени извлечения АлКрС в кислой области по сравнению с АлКомп связано с меньшими значениями $pK_{aSO_3\text{-групп}} = 0,8$ относительно $pK_{aCOOH} = 2,5$ [221]. При исходной концентрации органических реагентов более 0,3 мкмоль/мл наблюдается сужение диапазона рН их количественного извлечения (рис. 3.20, кривая 3), при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин.

Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по реагентам, определенная из горизонтального участка изотерм сорбции, построенных при рН 5,5 составляет 29 мкмоль/г для АлКомп (рис. 3.21, кривая 1) и 45 мкмоль/г для АлКрС (рис. 3.21, кривая 2). При рН 3,0 сорбционная емкость по АлКрС возрастает в ~ 2 раза и составляет 94 мкмоль/г (рис. 3.21, кривая 3). На изотерме АлКомп при рН 3,0 наблюдается небольшое плато, соответствующее 67 мкмоль/ (рис. 3.21, кривая 4). Дальнейшее увеличение концентрации АлКомп в растворе приводит к росту сорбционной емкости.

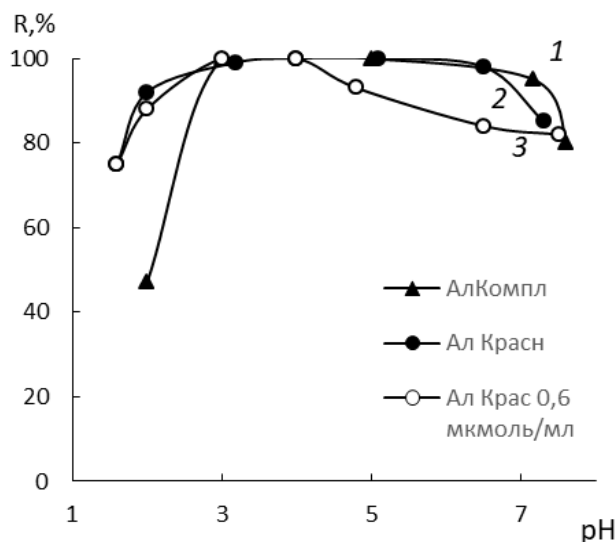


Рисунок 3.20. Зависимость степени извлечения АлКомп (1) и АлКрС (2, 3) сорбентом SiO_2 -ПГМГ от рН раствора: $C_{\text{реагента}} = 0,16$ (1, 2), $0,32$ (3) ммоль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

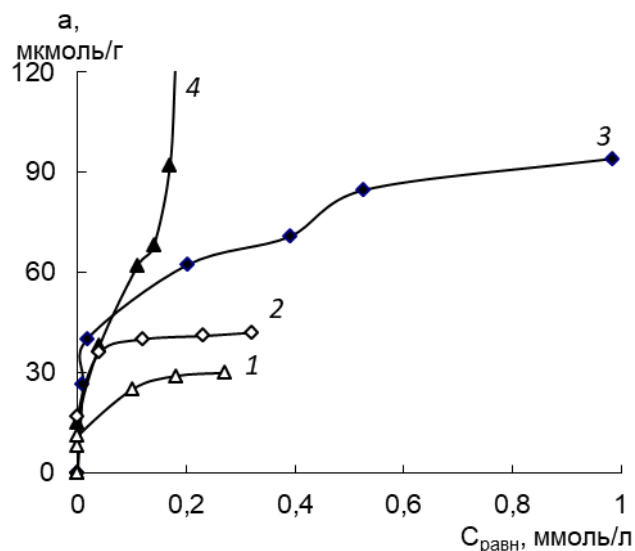


Рисунок 3.21. Изотермы сорбции АлКомп (1, 4) и АлКрС (2, 3) на SiO_2 -ПГМГ при различных рН: 3,0 (3, 4) и 5,5 (1, 2), $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Такое поведение органических реагентов на поверхности SiO_2 -ПГМГ связано с их формами нахождения в растворе. В водных растворах в зависимости от рН АлКомп может существовать в пяти различных формах, АлКрС - в четырех (рис. 3.22). При адсорбции АлКрС и АлКомп при рН 3,0 оба реагента находятся в диссоциированной форме по первой ступени. При этом АлКрС извлекается за счет электростатического взаимодействия депротонированных сульфогрупп реагента с положительно заряженными аминогруппами поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ. Извлечение АлКомп при малых концентрациях также происходит за счет взаимодействия диссоциированной одной карбоксигруппы. С увеличением концентрации АлКомп в растворе происходит насыщение поверхности сорбента с дальнейшим образованием полимолекулярных слоев за счет образования водородной связи между ОН-группами и карбоксигруппой реагента, в результате чего происходит увеличение адсорбции реагента (рис. 3.21, кривая 4).

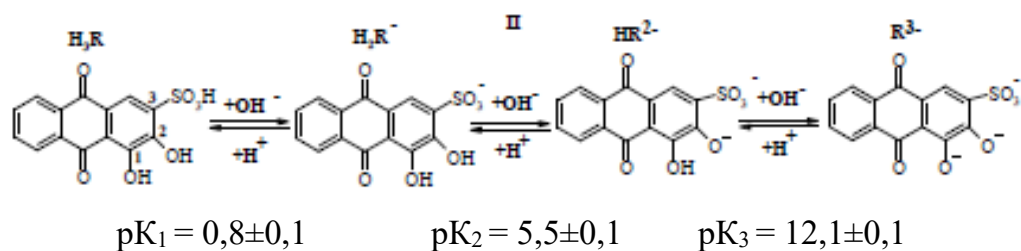


Рисунок 3.22 (а) Диссоциация функциональных групп ализаринового красного С [221]

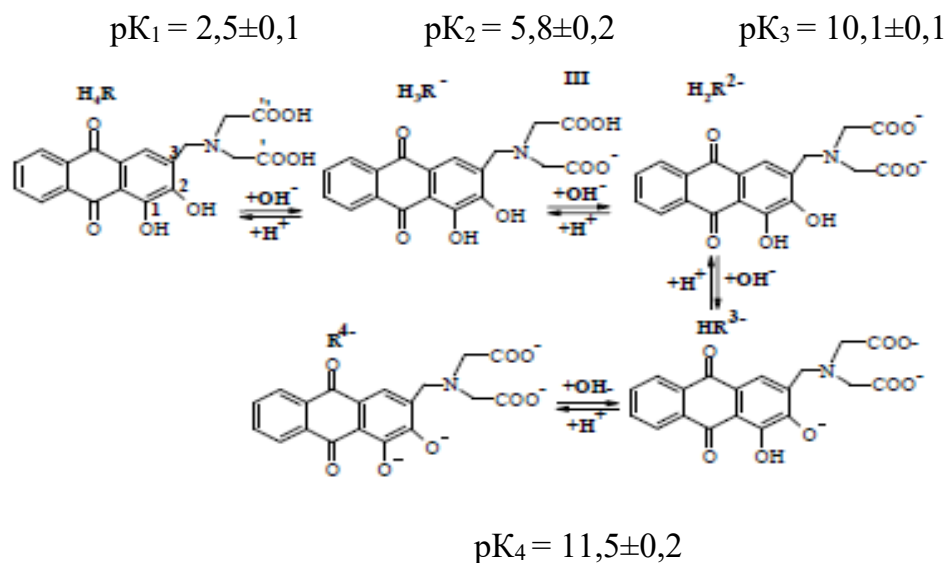


Рисунок 3. 22 (б) Диссоциация функциональных групп ализарин-комплексона [222]

Уменьшение сорбционной емкости SiO_2 -ПГМГ по отношению к АлКрС и АлКомп при pH 5,5, как и в случае с Тайроном и ССК, связано с нахождением реагентов в растворе в диссоциированной форме по второй ступени. В результате закрепление реагента осуществляется за счет взаимодействия сульфо- или карбокси-групп и за счет взаимодействия депротонированной гидроксогруппы реагента с двумя аминогруппами поверхности, что приводит к изменению расположению реагента относительно поверхности сорбента. Это предположение подтверждает и анализ спектров диффузного отражения (СДО) поверхности сорбента после извлечения производных антрахинона. В водных растворах (рис. 3.23) при повышении pH окраска АлКрС изменяется от желтой ($\lambda_{\text{max}} = 420$ нм $1 < \text{pH} < 5$) через красную ($\lambda_{\text{max}} = 520$ нм при $5,5 < \text{pH} < 12,5$) в пурпурную ($\lambda_{\text{max}} = 550, 600$ нм $\text{pH} > 12,5$). При извлечении АлКрС сорбентом его поверхность только при $\text{pH} < 3$ окрашивается в желтый цвет ($\lambda_{\text{max}} = 430$ нм в СДО), характерный для диссоциированного по 1 ступени реагента – RNH_2^+ . При $\text{pH} > 3$ сорбент окрашивается в красно-сиреневый цвет, характерный для формы реагента в растворе HR^{2-} , в СДО наблюдается полоса с максимумом при 520–530 нм. С увеличением $\text{pH} > 6$ появляется плечо при 600 нм и максимум при 560 нм (рис. 3.24). ПГМГ является сильным органическим основанием и на поверхности сорбента наблюдается смещение значений pH, при которых происходит диссоциация OH-групп органических реагентов и АлКрС, в частности.

Аналогичные изменения окраски сорбента происходят и при извлечении АлКомп. Образование желтой окраски на поверхности сорбента наблюдается только при $\text{pH} < 3$, в СДО наблюдается полоса с максимумом при $\lambda = 420$ нм. С увеличением pH раствора максимум полосы СДО смещается в длинноволновую область, его положение и окраска сорбента свидетельствуют о нахождении реагента на поверхности в форме H_2R^{3-} и R^{4-} .

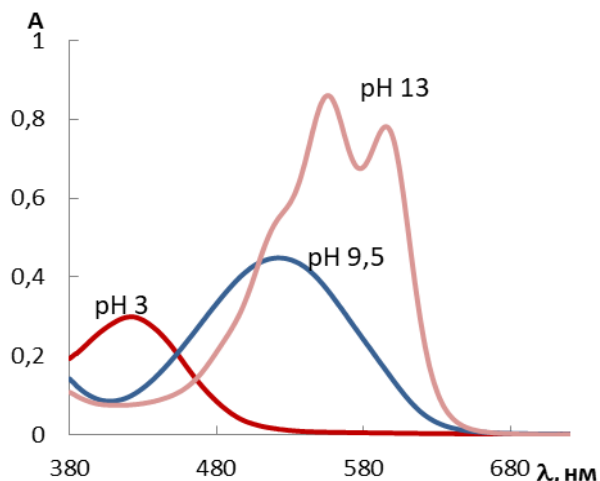


Рисунок 3.23. Спектры поглощения раствора АлКрС в зависимости от pH : $C_{\text{АлКрС}} = 0,7 \cdot 10^{-6}$ моль/л

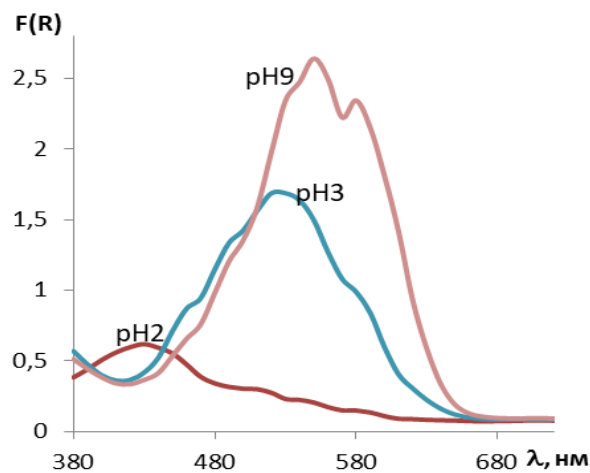


Рисунок 3.24. Спектры диффузного отражения поверхности SiO_2 -ПГМГ после извлечения АлКрС: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г

Закономерности закрепления хромотроповой кислоты и Арсеназо I.

Количественное извлечение (98–99%) хромотроповой кислоты и Арсеназо I кремнеземом, модифицированным ПГМГ, наблюдается из растворов с pH 3,0–7,0 (рис. 3.25) при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 10 мин.

Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по хромотроповой кислоте при pH 3,0 составляет 76 мкмоль/г, а при pH 6,0 – 36 мкмоль/г (рис. 3.26). Как и в случае для других О,О-содержащих органических реагентов, при pH 6,0 в растворе происходит диссоциация ОН-группы ХК ($\text{pK}_{\text{a1OH}} = 5,36$, $\text{pK}_{\text{a2OH}} = 15,6$ [223]) и дополнительное образование водородной связи между гидроксогруппой реагента и аминогруппами ПГМГ, приводящее к плоскопараллельному расположению реагента на поверхности сорбента. При переходе от ХК к Арсеназо I сорбционная емкость сорбента при pH 6,0 снижается до 21 мкмоль/г, что связано с увеличением размера молекулы реагента и, соответственно, площади, занимаемой им на поверхности. Из сопоставления сорбционных емкостей сорбента SiO_2 -ПГМГ по отношению к хромотроповой кислоте при pH 3,0 и подобных ей по структуре реагентов (НРС и НКС), видно, что

сорбционные емкости, определенные при рН 6,0 имеют сопоставимые значения для данных реагентов.

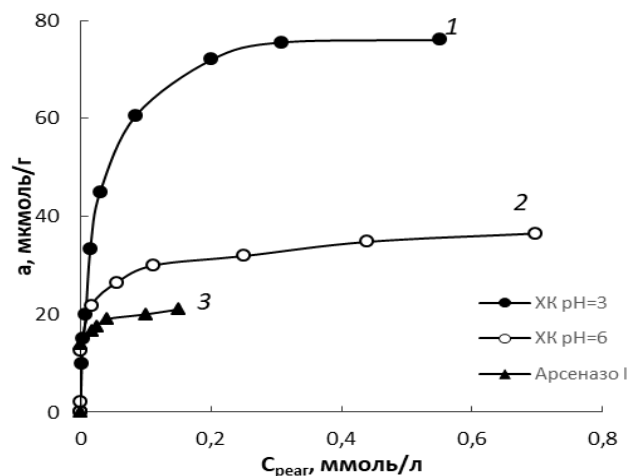
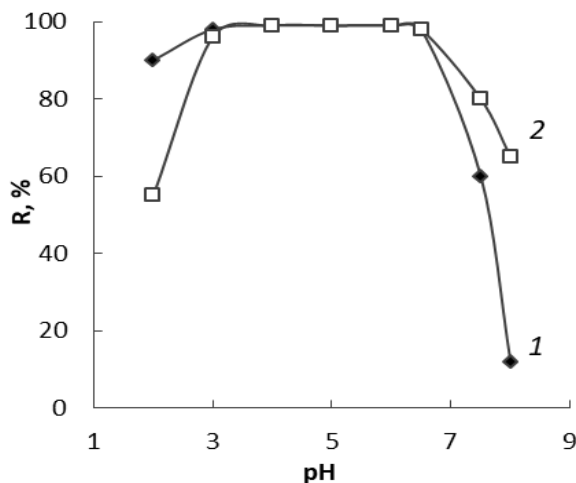


Рисунок 3.25. Зависимости степени извлечения ХК (1) и АрI (2) на SiO₂-ПГМГ от рН: C_{реагентов} = 0,04 ммоль/л; m_{сорб} = 0,1 г; V = 10 мл

Рисунок 3.26. Изотермы сорбции ХК (1, 2) и АрI (3) на SiO₂-ПГМГ: t_{сорб} = 10 мин, от рН: C_{реагентов} = 0,04 ммоль/л; m_{сорб} = 0,1 г; рН 3,0 (1), рН 6,0 (2, 3)

Полученные изотермы сорбции ХК и Арсеназо I на сорбенте SiO₂-ПГМГ проанализированы на соответствие моделям сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха (табл. 3.5). Коэффициенты уравнений, определенные по графическим зависимостям, представлены в таблице 3.5 и свидетельствуют о соответствии сорбции по модели Ленгмюра.

Таблица 3.5 Коэффициенты уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для изотерм сорбции ХК и Арсеназо I на сорбенте SiO₂-ПГМГ

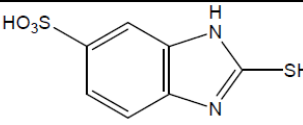
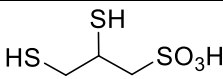
Реагент, рН	a _{экс} , мкмоль/г	Коэффициенты уравнения Ленгмюра			Коэффициенты уравнения Фрейндлиха		
		q _т , мкмоль/г	K, л/мкмоль	R ²	n	K _F , мкмоль/г	R ²
ХК, рН 3	76	74	73	0,997	1,70	63	0,98
ХК, рН 6	36	32	200	0,999	1,09	45	0,87
АрI, рН 6	21	21	235	0,999	0,33	11,3	0,64

3.2.4 Закономерности закрепления S-содержащих органических реагентов

Интерес к S-содержащим органическим реагентам связан с их способностью к комплексообразованию с металлами платиновой группы и другими халькофильными элементами. В качестве реагентов для модифицирования поверхности аминированных

кремнеземов выбраны сульфированный аналог меркаптобензимидазола и 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислота (табл. 3.6).

Таблица 3.6. S-содержащие органические реагенты – модификаторы

Реагент и его сокращенное обозначение	Формула	Обозначения сорбентов
2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислота (МБИ)		SiO ₂ -ПГМГ-МБИ
2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислота (Унитиол - УТ)		SiO ₂ -ПГМГ-УН

Химическое закрепление меркаптобензимидазола на поверхности кремнезема возможно через СН₂- группу с экзоциклическим атомом серы или атомом азота в гетероцикле. В работах [224-226] описана модификация поливинилхлорида путем нуклеофильного замещения атомов хлора на бензимидазольные фрагменты в среде циклогексанона при температуре от 80 до 120°С. Для химического закрепления меркаптобензимидазола на макропорчатой смоле Amberlite XAD-1180 ее предварительно диазотировали [227]. Данная процедура представляет собой многостадийный синтез с использованием различных кислот и температур (90°С и 0-5°С) и позволяет закрепить МБИ через бензольное кольцо. Авторы работ [228, 229] проводили импрегнирование поверхности хитозана и биоцеллюлозы меркаптобензимидазолом в среде ацетона в течение 4 и 6 часов соответственно.

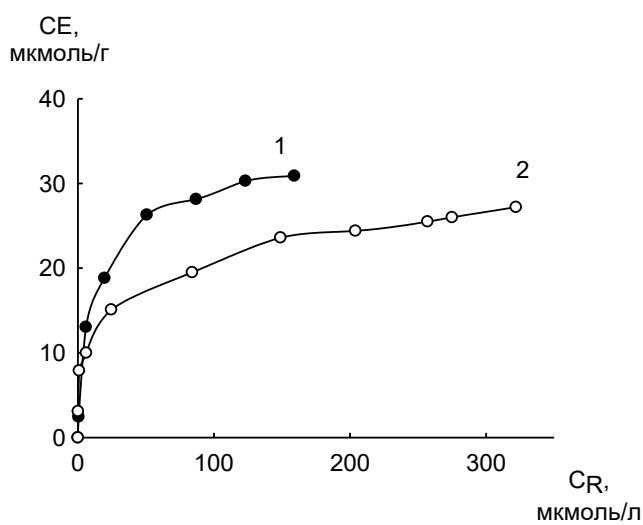


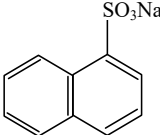
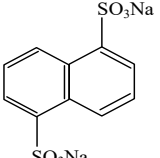
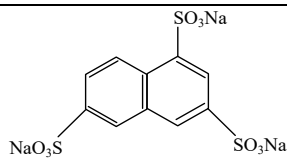
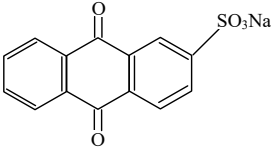
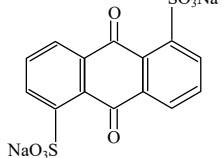
Рисунок 3.27. Изотермы сорбции УТ (1), МБИ (2) на сорбенте SiO₂-ПГМГ

Максимальная степень извлечения МБИ сорбентом SiO₂-ПГМГ достигается в диапазоне рН 5,0–6,0 и не превышает 85%. Степень извлечения Унитиола сорбентом SiO₂-ПГМГ с увеличением рН возрастает и составляет ≥ 95% в диапазоне 6,0–7,5. Из горизонтальных участков изотерм сорбции определена сорбционная емкость силикагеля марки Силохром С-80 по отношению к МБИ и Унитиолу, которая составила 23 и 32 мкмоль/г соответственно (рис. 3.27).

3.2.5 Влияние количества сульфогрупп органических реагентов на закономерности их закрепления кремнеземом, модифицированным ПГМГ

При закреплении нитрозоафтолов, имеющих различное количество сульфогрупп в молекуле реагента, отмечено уменьшение диапазона рН при извлечении ННС, имеющей одну сульфогруппу, по сравнению с дисульфированными - НРС и НКС. С увеличением количества других депротонированных групп (гидроксогрупп) в составе реагента отмечено также снижение сорбционной емкости сорбента SiO₂-ПГМГ по отношению к данному реагенту, например, АлКрС. Для подтверждения данного предположения исследована сорбция сульфопроизводных нафталина и антрахинона с различным количеством SO₃-групп, не имеющих в своем составе функциональных групп (табл. 3.7).

Таблица 3.7. Структурные формулы и сокращенные названия сульфопроизводных реагентов

Название реагента	Структурная формула
1-нафталинсульфокислота натриевая соль (моносulfонафталин)	
1,5-нафталиндисульфокислота динатриевая соль (дисульфонафталин)	
1,3,6-нафталинтрисульфокислота тринатриевая соль (трисульфонафталин)	
Антрахинон-2-сульфокислота натриевая соль (моносulfоантрахинон)	
Антрахинон-1,5-сульфокислота динатриевая соль (дисульфоантрахинон)	

Количественное извлечение моносulfонафталина сорбентом SiO₂-ПГМГ наблюдается при рН 4–5. При переходе к дисульфонафталину и далее трисульфонафталину диапазон рН количественного извлечения расширяется и

смещается в более кислую область до рН рН 2–7 и рН 1–7, соответственно (рис. 3.28). Аналогичная закономерность наблюдается при извлечении сульфопроизводных антрахинона. Диапазон рН количественного ($R = 95\text{--}99\%$) извлечения дисульфированного антрахинона более широкий (рН 2,0–6,0) по сравнению с диапазоном рН количественного извлечения моносulfированного антрахинона (рН 3–4).

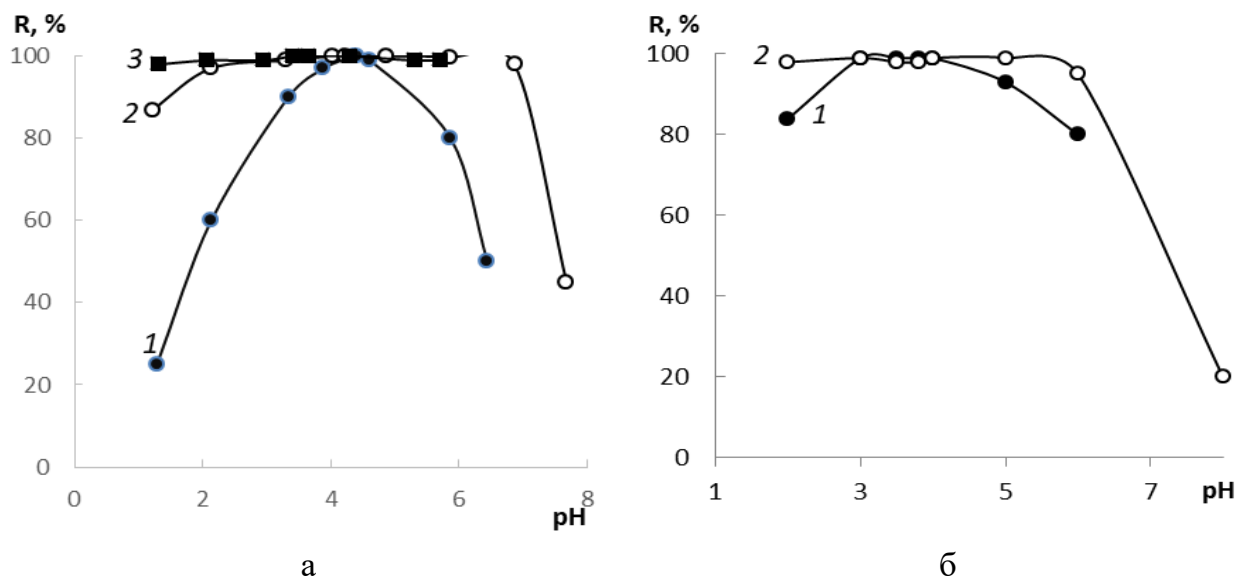


Рисунок 3.28. Зависимости степени извлечения моносulfированных (1), дисульфированных (2) и трисульфированного (3) нафталинов (а) и антрахинонов (б) сорбентом $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ}$ от рН: $C_{\text{реаг}}=0,10\cdot\text{мМ/л}$, $m_{\text{сорб}}=0,1\text{ г}$, $V_{\text{р-ра}}=10\text{ мл}$

Сорбционная емкость реагентов, определенная из горизонтального участка изотерм сорбции, зависит от числа сульфогрупп в составе молекул и увеличивается при переходе от трисульфированных молекул к дисульфированным и моносulfированным (рис. 3.29). При сопоставлении количества анионообменных центров на поверхности сорбента $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ}$ и количества сульфогрупп в составе молекулы можно сделать вывод о взаимодействии одной сульфогруппы реагента с одним анионообменным центром поверхности (табл. 3.8).

Таблица 3.8. Сорбционная емкость $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ}$ по отношению сульфопроизводным нафталина и антрахинона

Органический реагент	заряд	$C_{\text{АОЦ}}$, мкмоль/г	Емкость, мкмоль/г
моносulfонафталин	-1	135	115
дисульфонафталин	-2	135	72
трисульфонафталин	-3	135	45
моносulfоантрахинон	-1	96	90
дисульфоантрахинон	-2	96	44

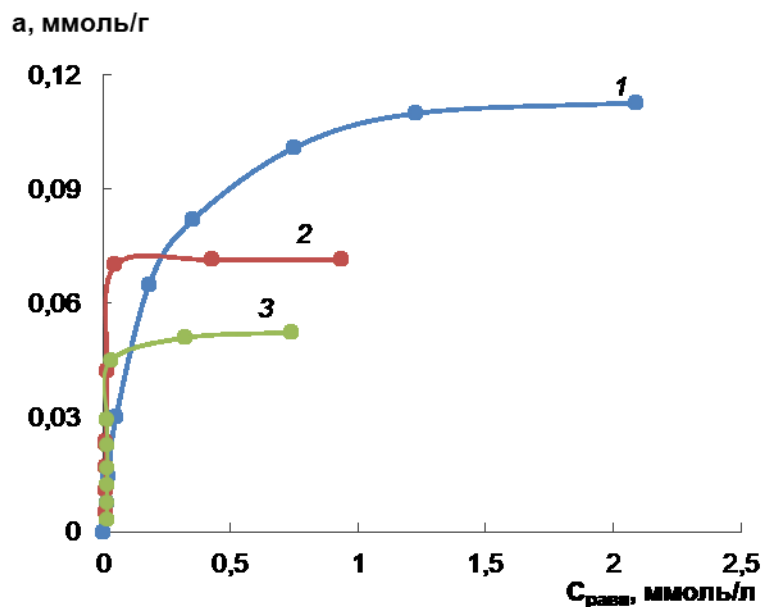


Рисунок 3.29. Изотермы сорбции моносульфированного (1), дисульфированного (2) и трисульфированного (3) нафталинов на SiO_2 -ПГМГ: pH 4,5, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин

3.3 Влияние природы и количества закрепленных полиаминов на сорбционное извлечение органических реагентов

Полиамины, содержащие в своем составе группы четвертичного азота (ПДДА, ПБ) представляют собой более сильные основания, чем полиамины с гуанидиновыми группами (ПГМГ, ПДДГ). Это приводит к усилению их влияния на извлекаемые реагенты и к незначительному смещению констант ионизации сульфогрупп органических реагентов в более кислую область. В результате этого диапазон pH количественного извлечения органических реагентов сорбентами SiO_2 -ПБ и SiO_2 -ПДДА сдвигается в более кислую область (рис. 3.30)

На сорбентах SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДГ наблюдается значительное извлечение органических реагентов (60% для хромотроповой кислоты и 95 % для Арсеназол) из 0,1–0,5 М HCl, что связано с образованием водородной связи между реагентами и закрепленными полиаминами. На сорбенте SiO_2 -ПБ наблюдается более узкий диапазон pH количественного извлечения всех изученных реагентов, что, вероятно, связано с меньшим количеством закрепленного полиамина и меньшим количеством анионообменных центров.

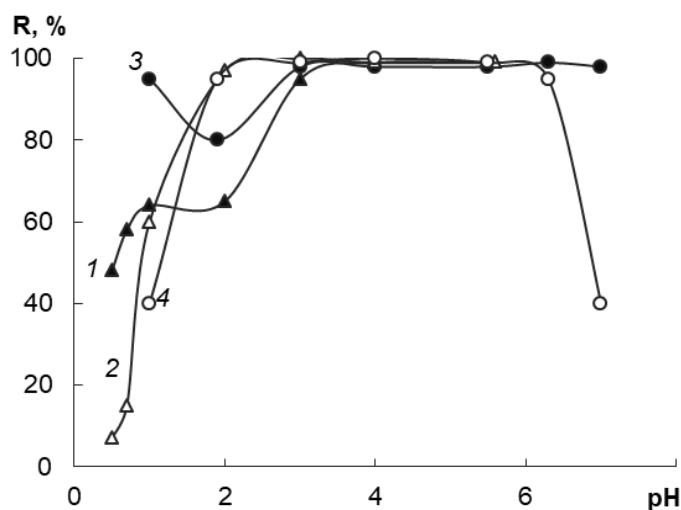


Рисунок 3.30. Степень извлечения ХК (1,2) и AsI (3,4) от pH сорбентами SiO_2 -ПГМГ (1,3), SiO_2 -ПДДА (2), SiO_2 -ПБ (4): $C_{\text{реар}}=0,08 \cdot \text{ммоль/л}$, $m_{\text{сорб}}=0,1 \text{ г}$, $V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}$

На рисунке 3.31 приведены зависимости степени извлечения Феррона на сорбенте SiO_2 -ПДДГ, полученные при различной исходной концентрации ПДДГ в растворе. Как видно из рисунка, с увеличением концентрации ПДДГ от 2,5 г/л до 12,5 г/л увеличивается степень извлечения Феррона и расширяется диапазон pH его количественного извлечения. При исходной концентрации полиамина 2,5 г/л максимальная степень извлечения Феррона (90%) наблюдается при pH 3,0, а при концентрации 12,5 г/л количественное извлечение Феррона достигается в диапазоне pH 3,5–5,0.

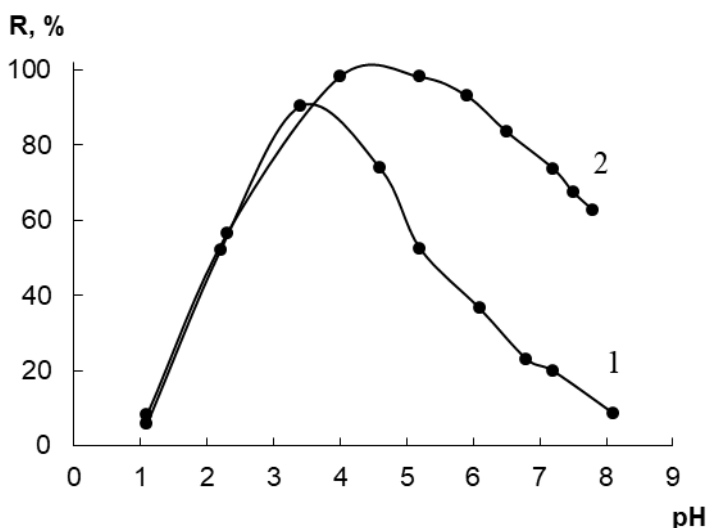


Рисунок 3.31. Зависимость степени извлечения Феррона от pH сорбентом SiO_2 -ПДДГ: $C_{\text{ПДДГ}}$, г/л = 2,5 (1); 12,5 (2); $C_{\text{феррона}} = 0,1 \text{ ммоль/л}$; $m_c=0,1 \text{ г}$; $V_{\text{р-ра}}=10 \text{ мл}$; $t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин}$

Сорбционная емкость SiO_2 -ПА по отношению к органическим реагентам растет с увеличением концентрации ПА. На рисунке 3.32 на примере Феррона, имеющего одну

сульфогруппу, приведены его изотермы сорбции на сорбентах SiO_2 -ПБ и SiO_2 -ПДДГ при исходных концентрациях полиаминов от 2,5 г/л до 15 г/л. Аналогичные изотермы были получены и на сорбентах SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА.

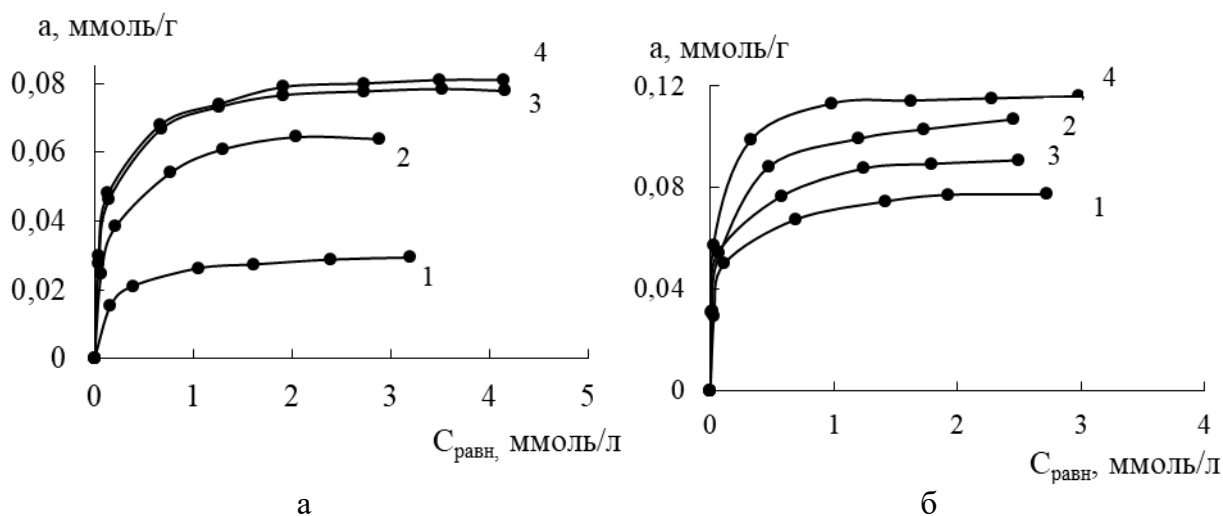


Рисунок 3.32. Влияние концентрации полиамина на изотермы сорбции Феррона на SiO_2 -ПБ (а) и SiO_2 -ПДДГ (б): $C_{\text{ПБ}}$, г/л = 2,5 (1); 5,0 (2); 7,5 (3); 10,0 (4); $C_{\text{ПДДГ}}$, г/л = 2,5 (1); 5,0 (2); 7,5 (3); 12,5 (4); pH 3,0; $t_{\text{сорб}}$ = 10 мин;

Методом ТГА определено количество закрепленного полиамина и количество анионообменных центров на поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДА, SiO_2 -ПБ. Показано, что с увеличением количества закрепленного полиамина увеличивается сорбционная емкость сорбентов по органическим реагентам (табл. 3.9).

Таблица 3.9. Концентрация анионообменных центров на поверхности SiO_2 -ПА и сорбционная емкость по отношению к Феррону

Сорбент	Количество полимера, мас.%	$C_{\text{АОЦ}}$, ммоль/г	$a_{\text{Феррон}}$, мкмоль/г
SiO_2 -ПГМГ	2,3	162	126
SiO_2 -ПДДГ	2,8	122	110
SiO_2 -ПДДА	2,1	167	160
SiO_2 -ПБ	0,85	80	80
	0,70	65	62

Кремнезем, модифицированный ПГМГ, ПДДГ, ПБ и ПДДА, сохраняет свои сорбционные свойства по отношению к органическим реагентам в течение длительного времени. Так при хранении в течение двух лет сорбционная емкость Silica gel 60-ПГМГ и Силохром С-120-ПГМГ не изменились по отношению к НРС и Феррону.

3.4 Влияние природы неорганических оксидов на закономерности закрепления органических реагентов

При изучении закономерностей извлечения комплексообразующих реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов необходимо учитывать влияние самой матрицы, поскольку при закреплении полиаминов часть поверхности неорганических оксидов остается свободной [132], что обеспечивает возможность взаимодействия органических реагентов с брэнстодовскими и льюсовскими кислотными и основными центрами поверхности Al_2O_3 , TiO_2 и ZrO_2 .

В литературе имеются работы, посвященные модифицированию оксида алюминия различными органическими реагентами, однако выводы, приведенные в этих работах, не являются однозначными. В работах [230-235] изучено модифицирование оксида алюминия Тайроном с целью стабилизации суспензии для получения керамических материалов. Показано, что в щелочных средах (при pH 8-10 и 1 М раствор аммиака) Тайрон закрепляется на поверхности Al_2O_3 за счет образования внутрисферного комплекса. В то же время авторы работ [213, 215] показали, что извлечение Тайрона оксидом алюминия в диапазоне pH 2,0-5,5 происходит за счет электростатических взаимодействий. Увеличение ионной силы раствора приводит к снижению сорбции Тайрона, что также подтверждает механизм закрепления за счет электростатических связей. Механизм закрепления подтвержден сохранением комплексообразующих свойств реагента по отношению к железу(III) и меди(II). По мнению авторов в диапазоне pH 7,5-9,0 сорбция Тайрона протекает за счет специфических взаимодействий. Аналогичные выводы сделаны и при извлечении нитрозо-Р-соли и АлКрС [214, 236]. Поэтому, рассматривая влияние природы неорганических оксидов на закономерности закрепления органических реагентов, необходимо выделить две группы реагентов:

- не образующих устойчивых комплексов с активными центрами поверхности неорганических оксидов и извлекающихся только за счет электростатических взаимодействий сульфо- или карбокси-групп реагентов с аминированной поверхностью неорганических оксидов;

- способных к взаимодействию с активными центрами оксидов алюминия, циркония и титана с образованием устойчивых комплексов соответствующих элементов.

К характерным реагентам первой группы относятся производные нитрозоафтаола и N-гетероциклические основания, S-содержащие реагенты, а к реагентам второй группы O,O-содержащие реагенты и производные 8-оксихинолина.

3.4.1 Закономерности закрепления производных триазина и нитрозоафтаолов на поверхности аминированных неорганических оксидов

Закономерности закрепления органических реагентов, не образующих устойчивых комплексов с элементами матрицей сорбента, показаны на примере Феррозина и Ферен С, нитрозо-Н-соли и нитрозо-Р-соли.

Максимальная степень извлечения Феррозина и Ферен С сорбентами на основе SiO_2 , Al_2O_3 и ZrO_2 , модифицированных ПГМГ, достигается в диапазоне рН 2,5–7,5, для сорбентов на основе TiO_2 при рН 3,0–5,5, что связано с меньшим количеством анионообменных центров на поверхности TiO_2 -ПГМГ.

При переходе от SiO_2 -ПГМГ к Al_2O_3 -ПГМГ и далее к ZrO_2 -ПГМГ и TiO_2 -ПГМГ сорбционная емкость по отношению к органическим реагентам уменьшается, что находится в соответствии с количеством анионообменных центров на поверхности сорбентов. Максимальная сорбционная емкость по Ферроzinу и Ферен С достигается для сорбента SiO_2 -ПГМГ (рис. 3.33). При переходе к Al_2O_3 -ПГМГ сорбционная емкость по реагентам снижается на 30 %. Это объясняется тем, что оксид алюминия имеет большое число узких пор (8 нм), которые перекрываются макромолекулами ПГМГ при его закреплении на поверхности матрицы. Диаметр пор Силохрома С-120 составляет ~ 40-45 нм и молекулы ПГМГ, закрепляясь на поверхности, не перекрывают их (рис. 2.6). Уменьшение сорбционной емкости TiO_2 -ПГМГ по отношению к органическим реагентам на 20-25%, по сравнению с ZrO_2 -ПГМГ, также находится в соответствии с изменением удельной площади поверхности этих оксидов.

При этом все неорганические оксиды, последовательно модифицированные ПГМГ и Феррозином или Ферен С, сохраняют свои хромофорные и сорбционные свойства по отношению к железу(II) и меди(II), как показано далее в главе 5.

Полученные закономерности при модифицировании аминированных неорганических оксидов производными триазина наблюдаются и при модифицировании их поверхности сульфопроизводными нитрозоафтаолов: нитрозо-Н-солью и нитрозо-Р-солью. Диапазон рН количественного извлечения ННС и НРС при использовании

сорбента TiO_2 -ПГМГ незначительно сужается по сравнению с сорбентами SiO_2 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПГМГ, ZrO_2 -ПГМГ и составляет pH 3,0–5,5 для НРС и pH 3,5–5,5 для ННС.

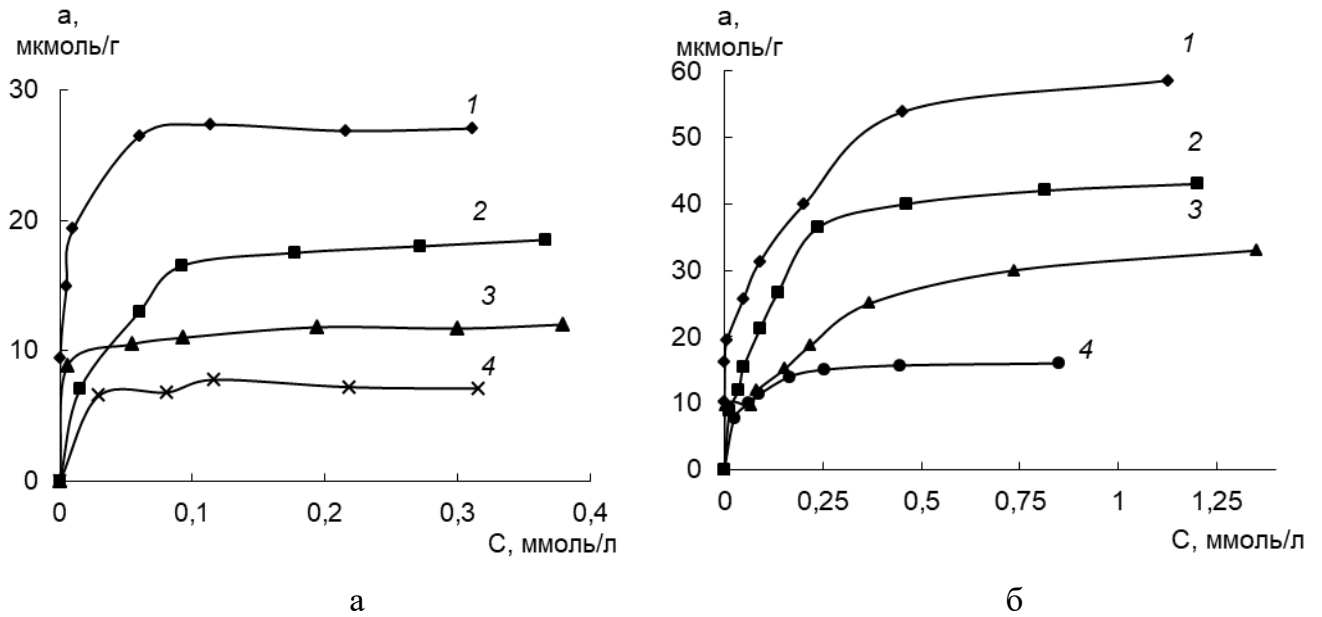


Рисунок 3.33. Изотермы сорбции Ферен С (а) и Феррозина (б) на SiO_2 -ПГМГ (1), Al_2O_3 -ПГМГ (2), ZrO_2 -ПГМГ (3), TiO_2 -ПГМГ (4): $t_{\text{сорб}} = 5$ мин, pH 5,5

Изменение сорбционной емкости по отношению к ННС и НРС в ряду $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$ также согласуются с их эффективными удельными площадями и коррелирует с изменением количества анионообменных центров (рис. 3.34).

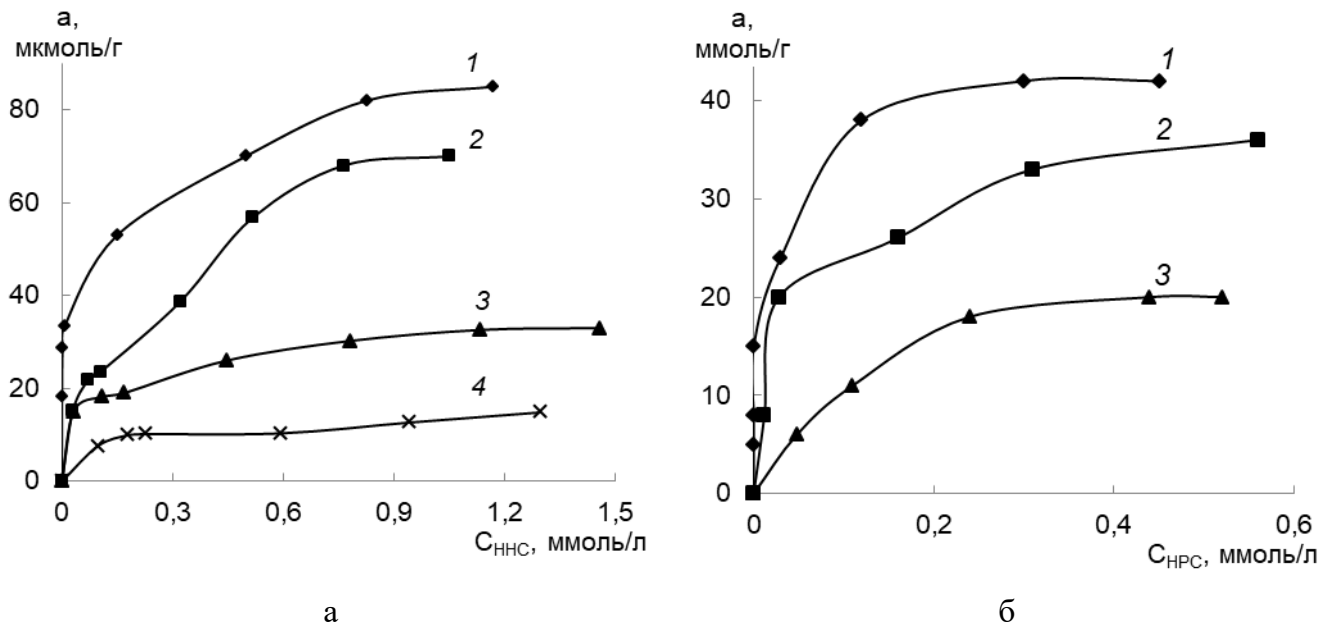


Рисунок 3.34. Изотермы сорбции ННС (а) и НРС (б) на неорганических оксидах, модифицированных ПГМГ: SiO_2 (1), Al_2O_3 (2), ZrO_2 (3), TiO_2 (4): $t_{\text{сорб}} = 10$ мин, pH 5,5

3.4.2 Закономерности закрепления ализаринового красного С на поверхности оксидов алюминия и циркония, модифицированных ПГМГ

При изучении закономерностей органических реагентов, способных образовывать устойчивые комплексы с матрицей сорбента, выбран ализариновый красный С, образующий в водном растворе устойчивые комплексы с цирконием и алюминием и Феррон, образующий люминесцирующие комплексы с алюминием в растворе [202, 237-241]. Поскольку на поверхности Al_2O_3 , ZrO_2 имеются Льюисовские кислотные центры, которые способны образовывать устойчивые комплексы с органическими реагентами, то для выявления механизмов их извлечения использовали модифицированные полиаминами неорганические оксиды и немодифицированные Al_2O_3 и ZrO_2 . Модифицированные ПГМГ Al_2O_3 и ZrO_2 количественно извлекают (98–99%) АлКрС в диапазоне рН 1,5–7,2 (рис.3.35). Сравнение зависимостей степени извлечения АлКрС от рН различными сорбентами показывает, что при использовании SiO_2 -ПГМГ наблюдается более узкий диапазон рН количественного извлечения реагента по сравнению с Al_2O_3 -ПГМГ и ZrO_2 -ПГМГ. В то же время немодифицированные Al_2O_3 и ZrO_2 также извлекают АлКрС со степенью извлечения 98–99% из водных растворов при рН 1,5–5,5 и рН 1,5–5,0, соответственно.

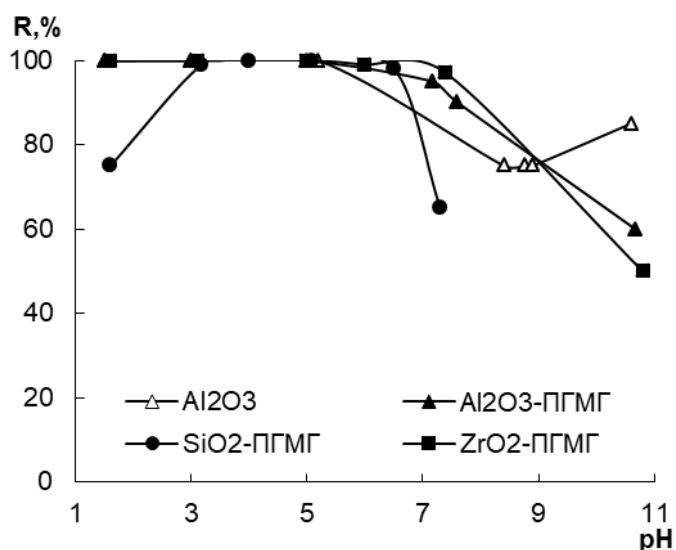


Рисунок 3.35. Степень извлечения АлКрС сорбентами Al_2O_3 , Al_2O_3 -ПГМГ, SiO_2 -ПГМГ, ZrO_2 -ПГМГ от рН: $C_{\text{реагента}} = 0,10$ ммоль/л, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

В процессе сорбции АлКрС происходит окрашивание поверхности всех изученных сорбентов. Цвет сорбента зависит от рН раствора, из которого извлекается АлКрС. При извлечении АлКрС сорбентом ZrO_2 -ПГМГ из растворов при $pH \leq 3$ его

поверхность окрашивается в красно-коричневый цвет. Спектры диффузного отражения при этом представляют собой широкую полосу с максимумами при 490 и 520 нм (рис. 3.36). С увеличением $\text{pH} > 4$ раствора наблюдается увеличение интенсивности окраски сорбента после извлечения АлКрС и ее переход в сиреневый цвет. При этом в спектрах диффузного отражения увеличивается интенсивность полосы с максимумом при 520 нм.

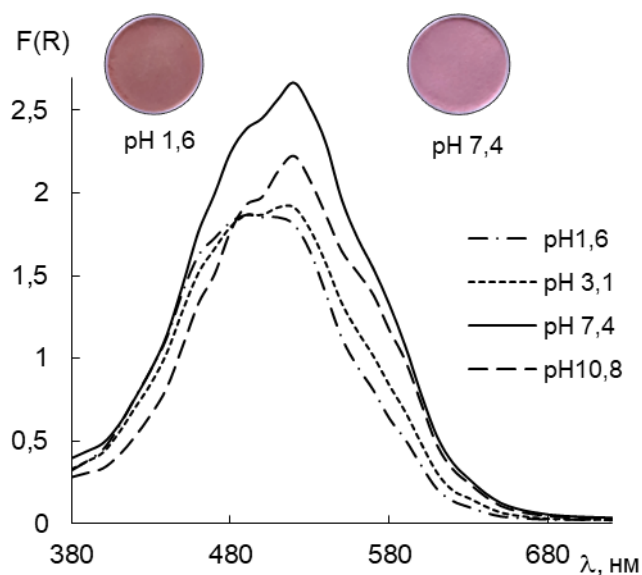


Рисунок 3.36 Спектры диффузного отражения АлКрС на ZrO_2 -ПГМГ при различных pH : $C_{\text{АлКрС}} = 0,5$ мкмоль/0,1 г, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

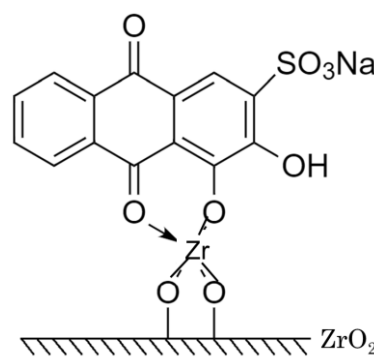


Рисунок 3.37. Схема закрепления АлКрС на поверхности ZrO_2 при $\text{pH} 1,5$

Такое изменение окраски и СДО с изменением pH связано с различным механизмом закрепления АлКрС на поверхности сорбентов. Сорбционное извлечение АлКрС немодифицированным ZrO_2 и модифицированным ПГМГ при $\text{pH} 1,5-2,0$ связано с образованием комплекса регента с цирконием на поверхности сорбента за счет его взаимодействия с льюисовскими кислотными центрами, как показано на рисунке 3.37. В водном растворе АлКрС с ионом Zr(IV) образует комплексы состава $\text{Zr(OH)}_2\text{H}_2\text{A}$ (где H_2A – АлКрС) с константой устойчивости $\log \beta = 49$ при $\text{pH} 1,0-1,8$ [239]. Спектры диффузного отражения, полученные после сорбции АлКрС сорбентами ZrO_2 -ПГМГ и ZrO_2 , имеют идентичный вид (рис. 3.38). С увеличением pH количество льюисовских кислотных центров на поверхности ZrO_2 уменьшается и закрепление АлКрС на поверхности сорбента ZrO_2 -ПГМГ происходит и дополнительно за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп с амино-группами ПГМГ, о чем свидетельствует увеличение интенсивности максимума в СДО при 520 нм и появление

плеча при 560 нм. Наличие полосы с максимумом в СДО при 520 нм и увеличение ее интенсивности, наблюдалось и для сорбентов на основе аминированного кремнезема, извлечение АлКрС на поверхности которого происходит за счет электростатического взаимодействия.

Сорбционная емкость ZrO_2 -ПГМГ и ZrO_2 , определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к АлКрС составляет 33 и 14 мкмоль/г (рис. 3.39). Исходя из того, что взаимодействие АлКрС с ионом $Zr(IV)$ происходит в соотношении 1:1, то количество сорбированное реагента на ZrO_2 соответствует количеству льюисовских кислотных центров на поверхности сорбента и составляет ~ 14 мкмоль/г. Таким образом, при извлечении АлКрС сорбентом ZrO_2 -ПГМГ порядка 14 мкмоль реагента участвует в комплексообразовании, и следовательно, 19 мкмоль/г сорбируется за счет электростатического взаимодействия сульфогрупп АлКрС с аминогруппами ПГМГ, что соответствует количеству анионообменных центров, определенных методом ТГА - 36 мкмоль/г (при $pH > 5,5$ АлКрС находится в водном растворе в виде двузарядного аниона, тем самым занимая два АОЦ на поверхности).

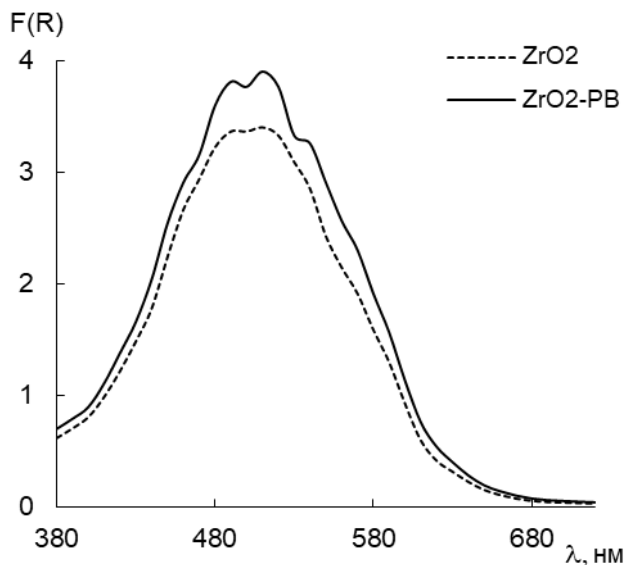


Рисунок 3.38. Спектры диффузного отражения АлКрС на ZrO_2 -ПГМГ и ZrO_2 : $C_{\text{АлКрС}} = 0,7$ мкмоль/0,1 г, pH 5, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

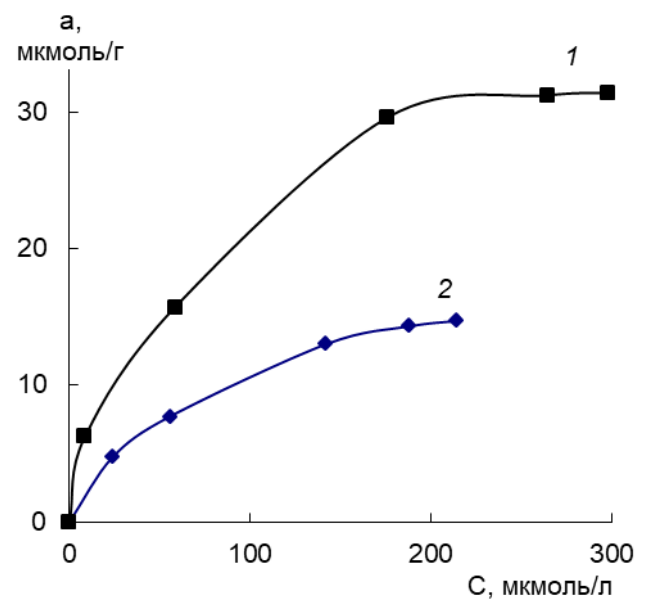


Рисунок 3.39. Изотермы сорбции АлКрС на сорбенте ZrO_2 -ПГМГ (1) и ZrO_2 (2): pH 5, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Аналогичные механизмы закрепления АлКрС происходят и при его извлечении сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ и Al_2O_3 . При извлечении АлКрС сорбентами Al_2O_3 -ПГМГ и Al_2O_3 при pH 1,0–3,0 наблюдается образование коралловой окраски поверхности (рис. 3.40, 3.41). Спектры диффузного отражения имеет максимум при 490 нм. При $pH > 5$ на

сорбенте Al_2O_3 -ПГМГ происходит переход окраски в розовый цвет, дальнейшее увеличение рН приводит к образованию сиреневой окраски с полосой максимума в СДО при 520 нм, соответствующего двухзарядному аниону АлКрС.

При извлечении АлКрС сорбентом Al_2O_3 при рН > 6 наблюдается образование более красной окраски с одновременным снижением интенсивности.

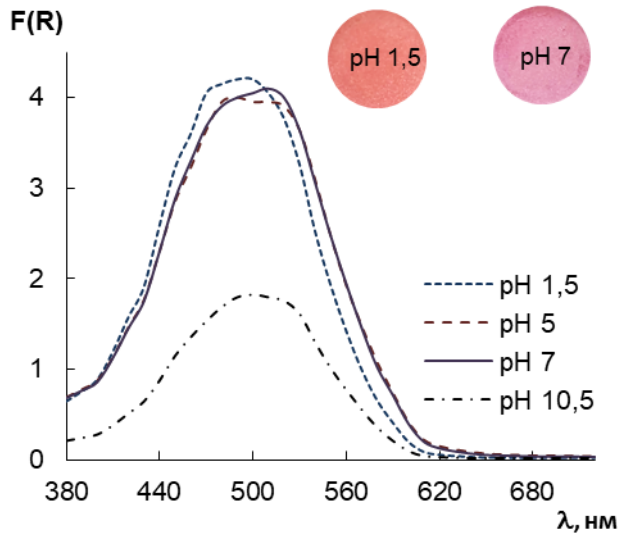


Рисунок 3.40. Спектры диффузного отражения АлКрС на Al_2O_3 -ПГМГ при различных рН: $C_{\text{АлКрС}} = 0,5$ мкмоль/0,1 г, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

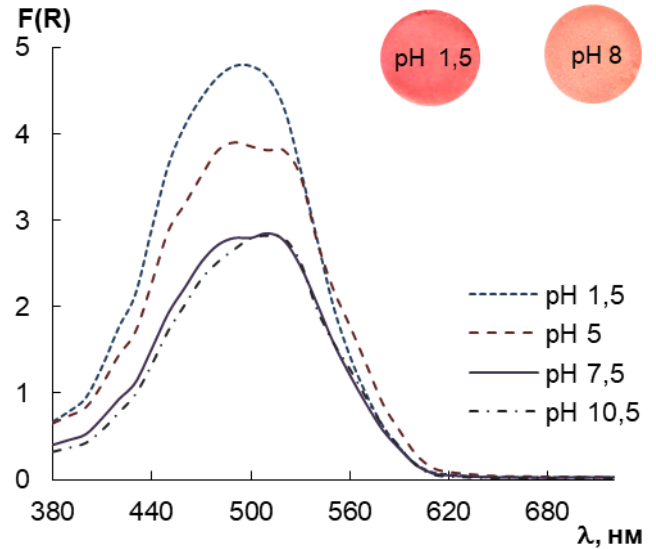


Рисунок 3.41. Спектры диффузного отражения АлКрС на Al_2O_3 при различных рН: $C_{\text{АлКрС}} = 0,5$ мкмоль/0,1 г, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Точка нулевого заряда оксида алюминия находится при рН 6–7, а при изменении рН раствора АлКрС меняются преимущественно механизмы его сорбционного извлечения. На Al_2O_3 -ПГМГ АлКрС при рН больше ТНЗ извлекается за счет электростатического взаимодействия положительно заряженных аминогрупп ПГМГ и отрицательно заряженной сульфогруппы АлКрС. Извлечение АлКрС на Al_2O_3 в данной области рН, вероятнее всего, происходит за счет комплексообразования на льюисовских кислотных центрах и за счет электростатических связей. Как показано в работе [241], при извлечении АлКрС анодным оксидом алюминия в СДО наблюдается полоса с максимумом при 478 нм, соответствующий комплексу Al^{3+} с АлКрС. Авторы данной работы отмечали его извлечение за счет образования комплекса реагента с активными центрами поверхности. В то же время в ряде работ показано извлечение АлКрС на анодированной поверхности оксида алюминия, которую в водном растворе можно представить как $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+$, за счет электростатических взаимодействий [241].

Предположение о том, что закрепление АлКрС на поверхности Al_2O_3 может происходить по двум механизмам: за счет его комплексообразования и за счет электростатического взаимодействия, подтверждает спектр поглощения комплекса Al^{3+} с АлКрС в растворе и СДО, полученный при извлечении комплекса Al^{3+} с АлКрС оксидом алюминия при pH 3,5 (рис. 3.42). Спектр поглощения комплекса в растворе имеет полосу поглощения с максимумом при 468 нм (рис. 3.42, кривая 2). При этом в СДО Al_2O_3 после извлечения АлКрС (рис. 3.42, кривая 3) наблюдается полоса с максимумом при 510 нм и плечом при 470 нм. Вероятно, что плечо при 470 нм принадлежит комплексу АлКрС с Al^{3+} , а максимум при 510 нм – непосредственно самому реагенту АлКрС, адсорбированному на поверхности Al_2O_3 за счет электростатического взаимодействия.

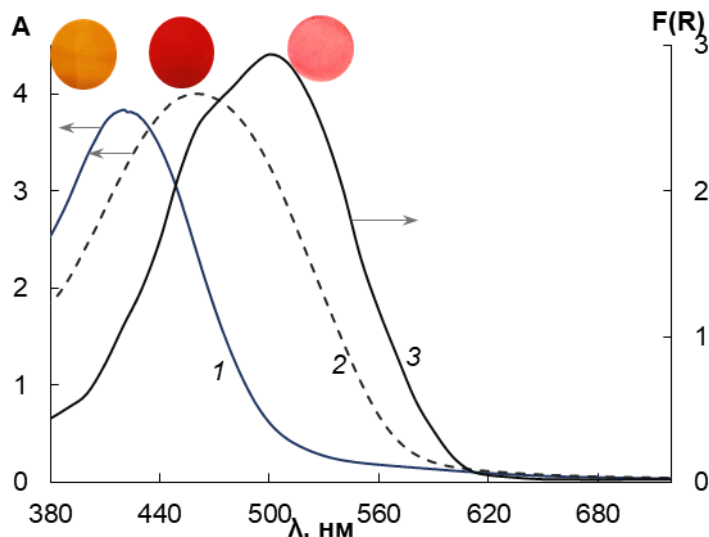


Рисунок 3.42. Спектры оптической плотности АлКрС (1) и комплекса $\text{Al}(\text{III})$ с АлКрС (2) в растворе и СДО комплекса $\text{Al}(\text{III})$ с АлКрС после извлечения сорбентом Al_2O_3 (3): pH 3,5, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г (3), $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Закрепление АлКрС при $\text{pH} > 5$ за счет SO_3^- -групп подтверждается сохранением комплексообразующей способности гидроксогрупп реагента при извлечении ионов металлов из растворов сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС (Глава 5).

Сорбционная емкость сорбентов Al_2O_3 -ПГМГ и Al_2O_3 , определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к АлКрС составляет 93 и 138 мкмоль/г, соответственно.

3.4.3 Закономерности закрепления Феррона на поверхности оксида алюминия, модифицированного полиаминами

Оксид алюминия, модифицированный ПГМГ, ПДДГ, ПБ, извлекает Феррон из водных растворов в диапазоне pH 1,0–9,0 (рис. 3.43, кривые 2–4). Диапазон pH

количественного извлечения Феррона не зависит от природы закрепленного полиамина и наблюдается в диапазоне рН 3,0–8,0. Немодифицированный Al_2O_3 извлекает Феррон в более узком диапазоне рН 4,0–6,0 (рис. 3.43, кривая 1). Феррон является слабой кислотой и существует в виде аниона в кислых средах ($pK_{a1} = 2,50$) [223]. Так как на поверхности Al_2O_3 в кислых и нейтральных растворах присутствует значительное число положительно заряженных брэнстедовских и льюсовских кислотных центров, то возможно взаимодействие Феррона как за счет водородных или электростатических взаимодействий, так и за счет комплексообразования с атомами алюминия основы.

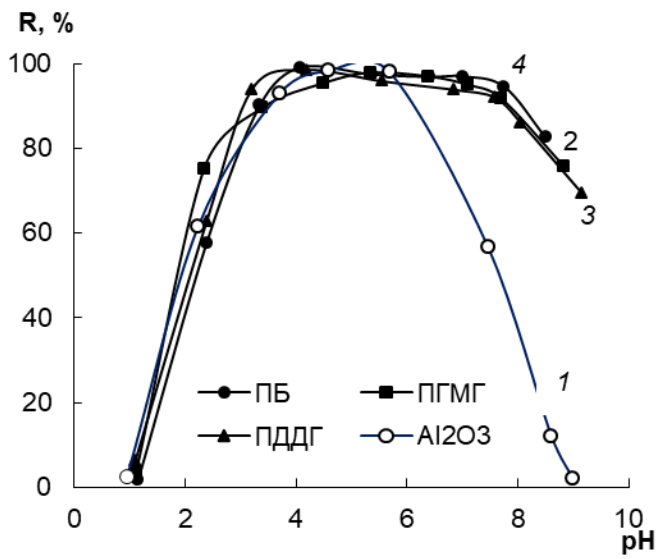


Рисунок 3.43. Зависимости степени извлечения Феррона от рН среды сорбентами Al_2O_3 (1) и Al_2O_3 -ПГМГ (2), Al_2O_3 -ПДДГ (3), Al_2O_3 -ПБ (4): $C_{\text{феррона}} = 0,1$ ммоль/л; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $t_{\text{сорб}} = 15$ мин

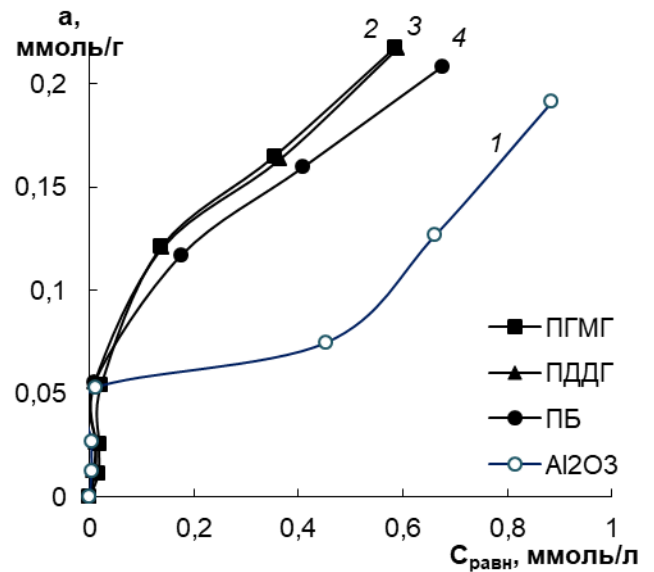


Рисунок 3.44. Изотермы сорбции Феррона на Al_2O_3 (1) и Al_2O_3 -ПГМГ (2), Al_2O_3 -ПДДГ (3), Al_2O_3 -ПБ (4): рН 5,0; $t_{\text{сорб}} = 15$ мин

Сорбционная емкость Al_2O_3 -ПА по Феррону оказывается значительно больше, чем количество нанесенного полимера (рис. 3.44, кривые 2–4), что связано со взаимодействием реагента с аминогруппами полиамина, закрепленного на поверхности оксида алюминия, и с льюисовскими кислотными центрами поверхности. Подтверждением является достаточно сильная адсорбция реагента на немодифицированном Al_2O_3 (рис. 3.44, кривая 1). Полученные изотермы сорбции на сорбентах Al_2O_3 -ПГМГ, Al_2O_3 -ПДДГ и Al_2O_3 -ПБ обрабатывали уравнениями Ленгмюра и Фрейндлиха в линеаризованном виде. Коэффициенты уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, определенные по графическим зависимостям представлены в таблице 3.10.

Исходя из полученных результатов, можно сделать вывод о том, что экспериментально полученные изотермы сорбции Феррона на сорбентах на основе оксида алюминия, удовлетворительно описываются уравнением Фрейндлиха, что также подтверждает предположение о наличии на поверхности аминированного Al_2O_3 , как минимум, двух сорбционных центров различной природы.

Таблица 3.10. Коэффициенты уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для изотерм сорбции Феррона на Al_2O_3 -ПА

Сорбент	Коэффициенты уравнения Ленгмюра			Коэффициенты уравнения Фрейндлиха		
	q_m , ммоль/г	K , л/ммоль	R^2	n	K_F , ммоль/г	R^2
Al_2O_3 -ПГМГ	0,30	4,23	0,82	2,54	0,261	0,98
Al_2O_3 -ПДДГ	0,24	9,34	0,95	2,54	0,258	0,97
Al_2O_3 -ПБ	0,23	7,98	0,94	2,37	0,241	0,99

Поверхность сорбента Al_2O_3 -ПА после извлечения Феррона при pH 5,5 при ее облучении ультрафиолетовым светом люминесцирует желто-зеленым светом, характерным для комплексов алюминия с Ферроном в растворе.

3.4.4 Влияние текстурных характеристик кремнезема на сорбционную емкость аминированных неорганических оксидов

Как показано в разделе 3.4.1, при переходе в ряду сорбентов от SiO_2 -ПГМГ к Al_2O_3 -ПГМГ, а затем к ZrO_2 -ПГМГ и TiO_2 -ПГМГ наблюдается снижение их сорбционной емкости по отношению к сульфопроизводным N-гетероциклическим органическим основаниям и нитрозофталам. Это связано с уменьшением эффективной площади поверхности за счет уменьшения диаметра пор и их перекрытием макромолекулами ПГМГ. Для подтверждения этого предположения исследовано влияние удельной площади поверхности и диаметра пор кремнеземов (табл. 2.3) на их сорбционные емкости по отношению к НРС и Тайрону. При переходе от Силохрому С-80 к Силохрому С-120 емкость по НРС возрастает (рис. 3.45), что находится в соответствии с удельными площадями поверхности данных сорбентов. При переходе к Silica gel 60 количество адсорбированной НРС уменьшается, что связано с уменьшением его эффективной площади поверхности после закрепления ПГМГ (глава 2).

Аналогичные выводы можно сделать из сравнения изотерм сорбции Тайрона различными кремнеземами, модифицированными ПГМГ (рис. 3.46). Как видно из рисунка, максимальная сорбционная емкость по органическому реагенту достигается для сорбентов на основе кремнезема Силохром С-120 ($d_{\text{пор}} = 45\text{--}50$ нм, $S_{\text{уд}} = 80$ мкмоль/г). При переходе к узкопористым кремнеземам - Silica gel L 100/400 ($d_{\text{пор}} = 8$ нм) и Silica gel Davisil Grade 636 ($d_{\text{пор}} = 6$ нм) - наблюдается снижение сорбционной емкости по отношению к Тайрону до 55 и 44 мкмоль/г, что также связано с перекрытием узких пор основы сорбента молекулами ПГМГ.

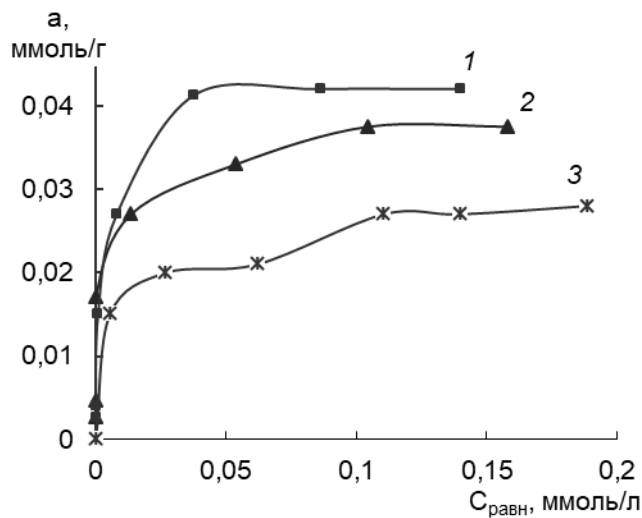


Рисунок 3.45. Изотермы сорбции НРС на SiO_2 -ПГМГ: 1 – Силохром С-120, 2 – Силохром С-80, 3 - Silica gel 60

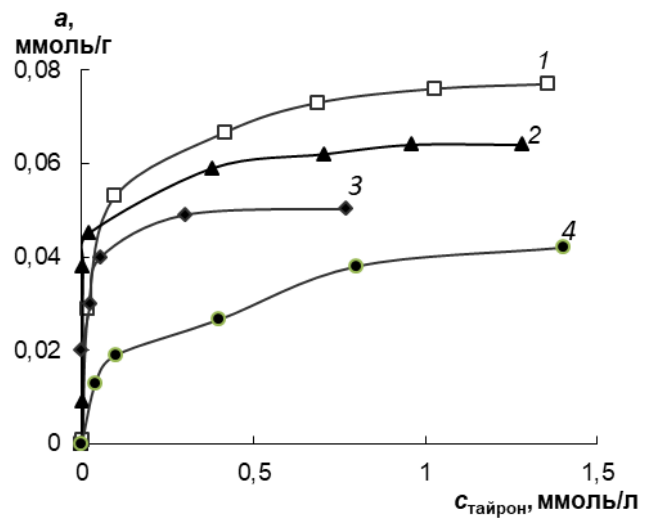


Рисунок 3.46. Изотермы сорбции Тайрона аминированными кремнеземами: 1 – Силохром С-120, 2 – Silica gel Davisil Grade 645, 3 – Silica gel L 100/400, 4 – Silica gel Davisil Grade 636

Таким образом, для достижения максимальной емкости аминированных кремнезёмов по отношению к органическим реагентам кремнезём должен характеризоваться достаточно высокой удельной поверхностью и диаметром пор не менее 15 нм. Поэтому в дальнейшем работали с кремнезёмом Силохром С-120.

3.5 Устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности аминированных кремнезёмов к воздействию высокосолевых и кислых сред

Закрепление органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов происходит за счет электростатических взаимодействий и образования водородных связей. Существенное влияние на прочность их закрепления

могут оказывать кислые или высокосолевые среды. Поэтому устойчивость закрепления органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов изучали обработкой сорбентов растворами NaCl, HCl и HNO₃. Все полученные закономерности на аминированных кремнеземах подтверждаются и на других матрицах.

Влияние природы полиаминов на устойчивость закрепления органических реагентов. Эффективность закрепления органических реагентов к воздействию высокосолевых и кислых сред изучена на примере Феррона и трисульфонафталина, закрепленных на поверхности кремнезема, модифицированного различными полиаминами. Об устойчивости закрепления реагента судили по степени его десорбции (рис. 3.47). Как видно из диаграмм, при увеличении концентрации NaCl в растворе наблюдается и увеличение степени десорбции органических реагентов с поверхности всех сорбентов. Степень десорбции реагентов с поверхности кремнезёмов, модифицированных полиаминами с четвертичными аммониевыми основаниями (ПБ и ПДДА), значительно выше по сравнению с кремнеземами, модифицированными гуанидиновыми группами.

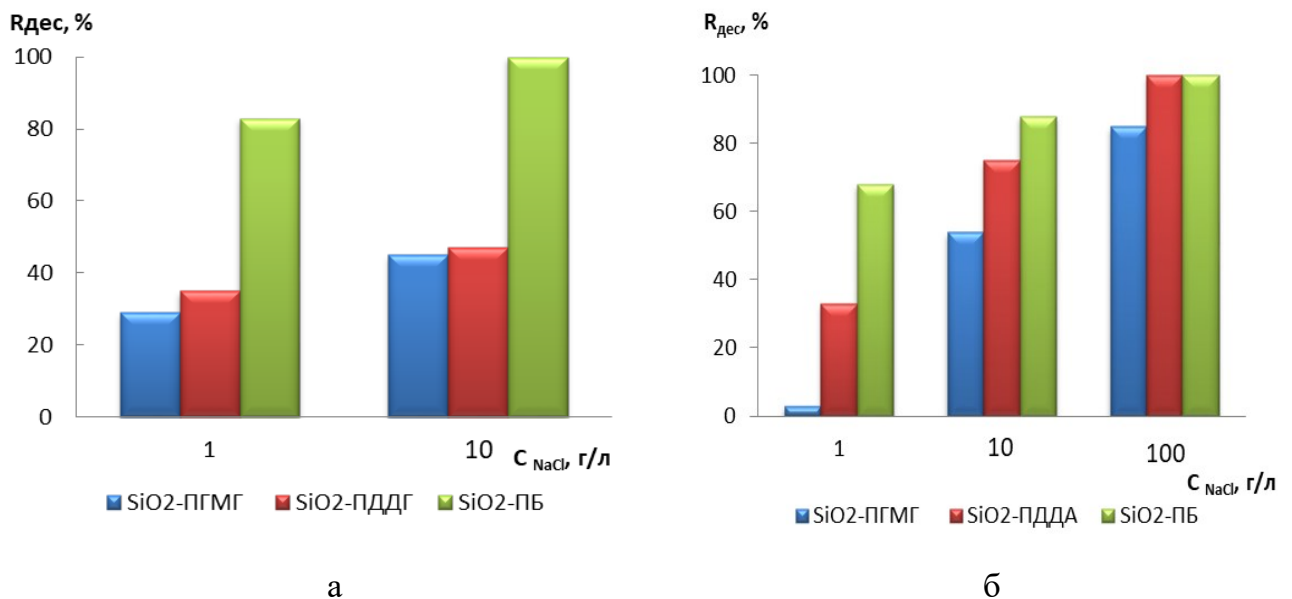


Рисунок 3.47. Степень десорбции (%) Феррона (а) и трисульфонафталина (б) с поверхности SiO₂-ПА при обработке сорбента растворами NaCl

С поверхности SiO₂-ПБ Феррон десорбируется при обработке сорбента 0,1 М NaCl, что, вероятно, связано со слабой устойчивостью закрепления низкомолекулярных олигомеров ПБ, закрепленных на поверхности силикагеля.

Влияние природы и количества функциональных групп органического реагента на устойчивость его закрепления. Устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности SiO₂-ПГМГ в слабокислых и высокосолевых растворах зависит от природы и количества кислотных групп в молекуле реагента (табл. 3.11).

При увеличении концентрации HCl и NaCl наблюдается увеличение степени десорбции всех реагентов. С увеличением количества сульфогрупп в молекуле реагента (ССК→Тайрон, ННС→НРС) устойчивость закрепления возрастает. Этот эффект подтвержден исследованием устойчивости закрепления сульфопроизводных нафталина и антрахинона на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ (табл. 3.12). Установлено, что при переходе от моно- к ди- и далее к трисульфированному нафталину степень десорбции снижается, а прочность их закрепления возрастает.

Таблица 3.12. Степень десорбции (%) сульфопроизводных нафталина и антрахинона с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ в зависимости от количества сульфогрупп в их составе (V_{десорб.р-ра} = 10 мл, t_{десорб} = 5 мин)

Элюент	Производные нафталина			Производные антрахинона		
	1-SO ₃ *	2-SO ₃ *	3-SO ₃ *	1-SO ₃ *	2-SO ₃ *	
NaCl	1 г/л	15	8	3	12	5
	5 г/л	27	19	16	30	19
	10 г/л	47	39	24	43	34
	100 г/л	90	84	85	80	78
HCl	0,01 М	40	5	0	19	15
	0,1 М	80	15	3	43	37
	1 М	99	99	97	83	89

* - количество сульфогрупп в составе органического реагента

Наличие в составе органических реагентов функциональных групп (NH₂-, OH-, O= и др.), способных к взаимодействию с аминогруппами ПГМГ, снижает степень десорбции реагентов при воздействии высокосолевых и кислых растворов. Так ХК, имеющая две функциональных группы (OH-) и две сульфогруппы, значительно десорбируется с поверхности сорбента при воздействии 0,1 М HCl (R_{дес} = 28 %) и 5 г/л раствора NaCl (R_{дес} = 19 %). В то время как степень десорбции Арсеназо I не превышает 9% при воздействии на сорбент раствора 100 г/л NaCl. Аналогичные закономерности в устойчивости реагентов на поверхности аминированного кремнезема наблюдаются и для Ферен С и Феррозина.

Таблица 3.11. Степень десорбции органических реагентов после обработки сорбентов растворами NaCl, HNO₃ и HCl с поверхности SiO₂-ППМГ ($V_{\text{десорб.р-ра}} = 10$ мл, $t_{\text{десорб}} = 5$ мин)

Элюент	Концентрация	$R_{\text{десорб}}, \%$											
		ССК	Тайрон	ХК	НРС	НКС	ННС	АлКрС	АлКомп	АрI	Фз	ФС	КупК
NaCl	1 г/л	34	16	8	1	2	5	2	0	0	20	8	2
	5 г/л	97	53	19	10	12	17	5	3	0,2	41	33	8
	10 г/л	100	72	29	18	17	27	14	8	0,8	66	55	11
	100 г/л	100	99	64	60	64	77	45	40	9	95	94	34
HNO ₃	0,01 М	-	-	-	11	14	32	-	-	-	-	-	-
	0,1 М	-	-	-	26	26	73	-	-	-	-	-	-
	1 М	-	-	-	77	76	81	-	-	-	-	-	-
	6 М	-	-	-	85	86	90	-	-	-	-	-	-
	6 М*	-	-	-	99	99	99	-	-	-	-	-	-
HCl	0,01 М	77	39	1,4	20	17	39	9	50	0,2	26	16	48
	0,1 М	98	75	28	46	50	71	32	83	0,4	63	44	22
	1 М	100	96	90	79	81	85	76	95	18	91	88	0
	2 М	-	99	96	99	98	99	83	-	22	97	92	0

6 М* - двукратная промывка горячим раствором

Заключение к главе 3

Извлечение органических реагентов аминированными неорганическими оксидами наблюдается в диапазоне рН 2–8, при этом диапазон рН количественного извлечения зависит от рКа их функциональных групп. С увеличением числа сульфогрупп в молекуле реагента диапазон рН его количественного извлечения увеличивается и сдвигается в более кислую область. Сорбционное извлечение карбоксипроизводных органических реагентов по сравнению с их сульфированными аналогами наблюдается в более узком диапазоне рН. Время установления сорбционного равновесия при извлечении органических реагентов, не превышает 10 мин.

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПА по органическим реагентам зависит от количества закрепленного полиамина и строения молекулы реагента. С увеличением размера молекулы реагента и количества сульфо- или карбоксигрупп в его составе сорбционная емкость уменьшается. На поверхности аминированного неорганического оксида возможно закрепление любого регулируемого количества органического реагента, не превышающей числа анионообменных центров на поверхности кремнезема.

Сорбционная емкость SiO₂-ПА по отношению к О,О-содержащим органическим реагентам и производным 8-оксихинолина зависит от рН раствора и снижается примерно в 2 раза при переходе от рН 3 к рН 6, что связано с ионизацией ОН-групп реагентов при рН 6 и образованием дополнительных водородных связей с полиаминами, закрепленными на поверхности.

Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ имеют на поверхности активные центры, способные к взаимодействию с закрепленными О,О-содержащими органическими реагентами и производным 8-оксихинолина.

Устойчивость закрепления органических реагентов на поверхности SiO₂-ПА зависит от количества сульфо- или карбоксигрупп в составе молекулы и возрастает при увеличении их количества. Органические реагенты, закрепленные на поверхности за счет карбоксильных группы, менее устойчивы к воздействию растворов минеральных кислот, чем их сульфированные аналоги, закрепление которых осуществляется за счет сильнокислотной группы, более устойчивых к воздействию солевых растворов.

ГЛАВА 4 КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ ЭЛЕМЕНТОВ КРЕМНЕЗЕМАМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНАМИ

Закрепленные полиамины придают поверхности неорганических оксидов положительный заряд, что способствует извлечению не только анионных форм органических реагентов, но и анионов кислородсодержащих форм элементов, например Cr(VI), As(V), Se(VI), анионов хлорокомплексов платиновых металлов, анионных форм комплексов ионов металлов с органическими реагентами.

4.1 Закономерности извлечения кислородсодержащих анионных форм химических элементов

Химические элементы, находящиеся в высших степенях окисления (As(V), Cr(VI), Se(VI)) в водных растворах в широком диапазоне pH находятся в виде анионных форм:

Элемент	Форма нахождения	pK _a	Элемент	Форма нахождения	pK _a	Литература
Cr(VI)	HCrO ₄ ⁻	0,74	Cr(III)	Cr(OH) ²⁺	5,96	[242]
	CrO ₄ ²⁻	6,49		Cr(OH) ₃	6,84	
As(V)	H ₂ AsO ₄ ⁻	2,24	As(III)	H ₂ AsO ₃ ⁻	9,29	[243]
	HAsO ₄ ²⁻	6,96				
	AsO ₄ ³⁻	11,5				
Se(VI)	HSeO ₄ ⁻	-0,3	Se(IV)	HSeO ₃ ⁻	2,35	[244]
	SeO ₄ ²⁻	1,7		SeO ₃ ²⁻	7,94	

Для их извлечения из водных растворов используются сорбенты с анионообменными азотсодержащими функциональными группами. Для концентрирования Cr(VI) предложены хитозан, химически модифицированный хлоридом 2-гидроксиэтилтриметиламмония [245], полимерные смолы с бис-пиколинаминовыми функциональными группами [246, 247], углеродные точки, оксиды кремния и графена, модифицированные полиэтиленимином [248-250], сорбенты на основе кремнеземов и силикагелей, химически модифицированных аминопропильными группами [251-254].

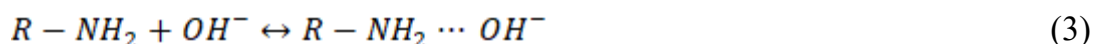
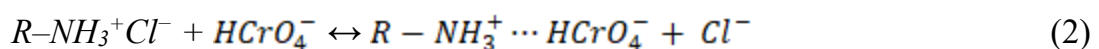
Эффективное сорбционное концентрирование As(V) и Se(VI) достигается при использовании сильноосновных анионитов, таких как Amberlite IRA-410 и IRA-900 [255,

256], Dowex 1-X8 SAX [257], Spectra /Gel IE 1x8 [258], сорбентов с аминопропильными группами [259-261], алкилдидоксид кремния, модифицированного бромидом цетилтриметиламмонием [262, 263]. Оксид графена, модифицированный разветвленным полиэтиленимином [264], извлекает из водных растворов как As(III), так и As(V). Хитозан, сшитый диэтилентриамином, применяли для селективного выделения Se(VI) [265].

4.1.1 Концентрирование Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) кремнеземом, модифицированным полиаминами, в статическом режиме

Концентрирование Cr(VI) и Cr(III). Кремнезем, модифицированный гуанидиновыми группами (SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ) и SiO₂-ПЭИ количественно извлекает (степень извлечения $\geq 99\%$) Cr(VI) в диапазоне pH 4,0–7,0, а сорбенты с четвертичными аммониевыми основаниями – SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ – в диапазоне pH 3,0–7,0 (рис. 4.1). При переходе от ПГМГ и ПДДГ к ПБ и ПДДА увеличивается основность аминогрупп полиаминов, что приводит к смещению области количественного извлечения Cr(VI) в более кислую область и расширению диапазона pH его количественного извлечения. При данных значениях pH время установления сорбционного равновесия при извлечении Cr(VI) всеми сорбентами не превышает 5 мин.

В диапазоне pH 3,0–7,0 в водных растворах Cr(VI) присутствует в виде отрицательно заряженного аниона HCrO₄⁻ [242]. В результате модифицирования кремнезема полиаминами поверхность сорбентов приобретает положительный заряд за счет четвертичных аммониевых оснований ПДДА и ПБ или за счет протонирования аминогрупп ПГМГ и ПДДГ, как показано в уравнении (1). Сорбция Cr(VI) происходит по анионообменному механизму за счет взаимодействия отрицательно заряженного аниона HCrO₄⁻ с положительно заряженной поверхностью (уравнение (2) [243]:



Увеличение pH растворов приводит к увеличению концентрации OH-групп, которые оказывают конкурирующее влияние на сорбцию анионов HCrO₄⁻ (уравнение (3)). Поэтому в растворах при pH ≥ 7 наблюдается снижение степени извлечения HCrO₄⁻.

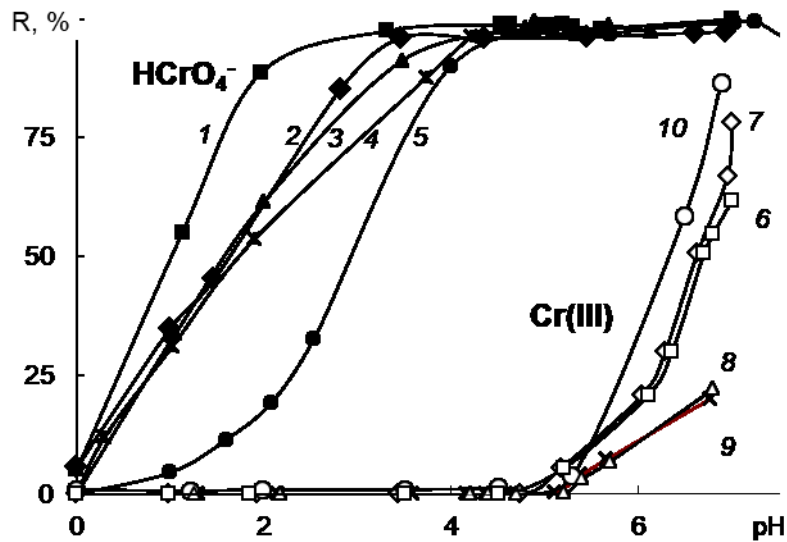


Рисунок 4.1. Зависимости степени извлечения Cr(VI) (1–5) и Cr(III) (6–10) сорбентами SiO_2 -ПДДА (1,6), SiO_2 -ПБ (2,7) SiO_2 -ПГМГ (3,8), SiO_2 -ПДДГ (4,9), SiO_2 -ПЭИ (5,10) от pH раствора: $C_{\text{Cr}} = 1$ мг/л, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $t = 10$ мин

При этом сорбенты SiO_2 -ПА не извлекают Cr(III) при $\text{pH} < 5$, а его извлечение при $\text{pH} \geq 6$ может быть связано с осаждением Cr(III) на поверхности сорбента в виде нейтрального гидроксида Cr(OH)_3 или сорбцией его анионных форм [242]. Таким образом, при $\text{pH} 4,0\text{--}5,0$ достигается количественное выделение Cr(VI) всеми сорбентами при отсутствии сорбции Cr(III) (рис. 4.1), что позволяет проводить эффективное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III) в данных условиях.

Сорбция Cr(VI) в виде HCrO_4^- по анионообменному механизму сорбентами SiO_2 -ПА подтверждается идентичностью формы спектров поглощения Cr(VI) в водном растворе и спектров диффузного отражения сорбентов после сорбции Cr(VI) из растворов с $\text{pH} 5$ (рис. 4.2). Незначительное смещение максимумов в спектрах диффузного отражения HCrO_4^- в длинноволновую область связано с искажением координационной сферы аниона Cr(VI) при его взаимодействии с поверхностными анионообменными группами. Форма спектров диффузного отражения, положение максимумов и интенсивность не зависят от природы полиамина при одинаковой концентрации HCrO_4^- на поверхности сорбента.

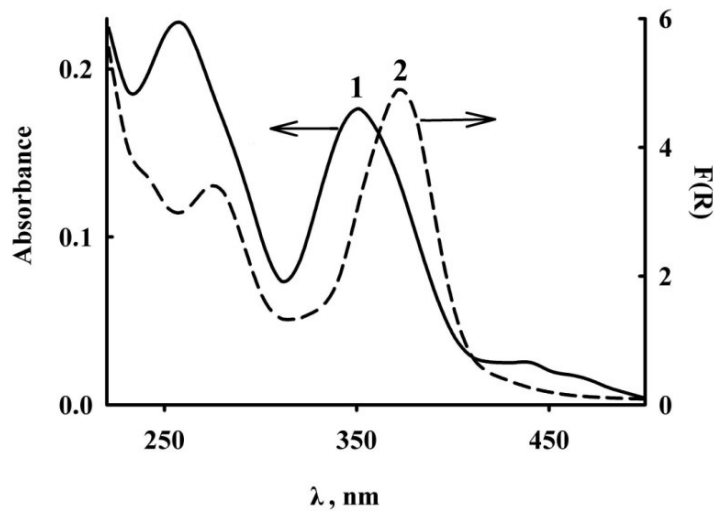


Рисунок 4.2. Спектры поглощения Cr(VI) (1) в растворе и спектры диффузного отражения Cr(VI) (2) на поверхности сорбента SiO₂- ПГМГ:

$$C_{Cr} = 1 \text{ мг/л (1)}, V = 10 \text{ мл}, m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$$

ИК-спектры сорбента SiO₂-ПГМГ до (синяя линия) и после сорбции Cr(VI) (зеленая линия) приведены на рисунке 4.3. Широкая интенсивная полоса исходного сорбента SiO₂-ПГМГ в диапазоне от 3200 до 3600 см⁻¹ связана с перекрытием валентных колебаний –ОН (~3446 см⁻¹) и валентных колебаний групп–NH (~3422 см⁻¹). Колебания 2924 см⁻¹, 2853 см⁻¹ относятся к группам –CH₂ и –CH₃. Полоса при частоте 1081 см⁻¹, относится к деформационному колебанию –NH [267], а полоса при 1638 см⁻¹ – валентному колебанию связи –NH. После извлечения Cr(VI) в ИК-спектрах появляются слабые полосы при 900,76 и 760 см⁻¹, характерные для CrO₄²⁻ [268].

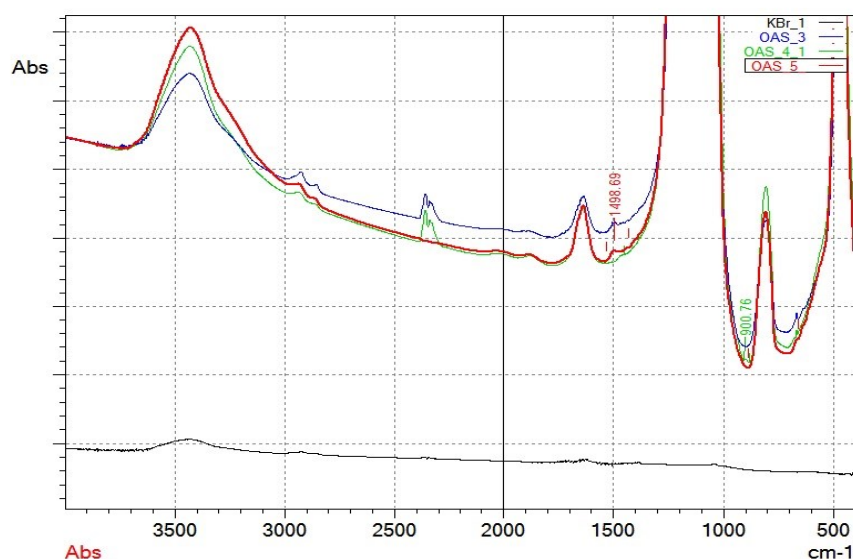


Рисунок 4.3. ИК-спектры сорбента SiO₂-ПГМГ до (синяя линия) и после концентрирования Cr(VI) (зеленая линия)

При концентрировании Cr(VI) сорбентом SiO₂-ПЭИ происходит его окрашивание в светло-зеленый цвет, характерный для Cr(III), что связано с восстановлением Cr(VI) до Cr(III) в процессе сорбции. Подобные эффекты наблюдались также авторами работ [269, 270] при концентрировании Cr(VI) аэробными гранулами и мембраной яичной скорлупы, химически модифицированными ПЭИ.

Изотермы сорбции Cr(VI) на всех изученных сорбентах относятся к L-типу, что свидетельствует о высоком сродстве сорбента к низким концентрациям извлекаемого иона (рис. 4.4). Сопоставление сорбционной емкости ($a_{экс}$) сорбентов SiO₂-ПА по Cr(VI), определенной из горизонтальных участков изотерм сорбции, и количества анионообменных центров на поверхности сорбентов (табл. 4.1) позволяет сделать вывод о взаимодействии одного аниона HCrO₄⁻ с одной анионообменной группой фрагмента полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема. Коэффициент распределения Cr(VI) достигает $1,7 \cdot 10^4$ см³/г с использованием сорбента SiO₂-ПДДА.

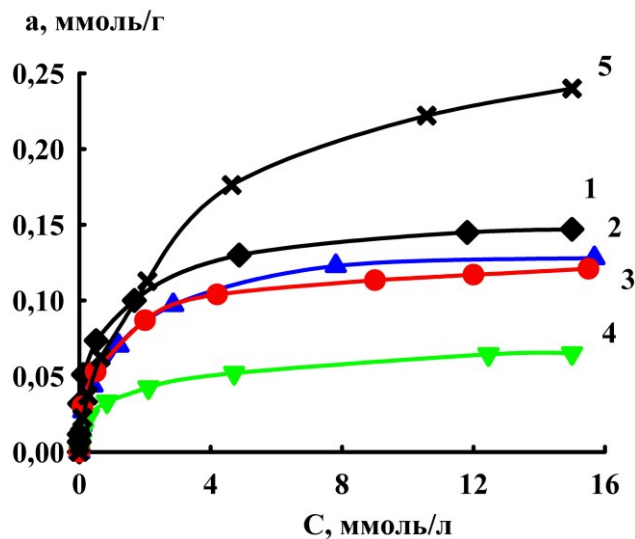


Рисунок 4.4. Изотермы сорбции Cr(VI) на сорбентах SiO₂- ПДДА (1), SiO₂- ПГМГ (2), SiO₂- ПДДГ (3), SiO₂- ПБ (4), SiO₂-ПЭИ (5): pH 5

Модели сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха использованы для характеристики концентрирования Cr(VI) сорбентами SiO₂-ПА в условиях равновесия. Как видно из приведенных в таблице 4.1 данных, все описанные системы соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не ниже 0,99. Это свидетельствует о сорбции в виде монослоя на энергетически однородной поверхности при отсутствии взаимодействия между адсорбированными молекулами. Рассчитанные максимальные ёмкости (q_{max}) согласуются с экспериментальными значениями ($a_{экс}$), полученными из горизонтальных участков изотерм сорбции (табл. 4.1). Для всех систем значения

фактора разделения изотермы Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0–1, что указывают на благоприятную адсорбцию.

Таблица 4.1. Сорбционная ёмкость сорбентов SiO₂-ПА, параметры изотерм сорбции Cr(VI) по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	SiO ₂ -ПГМГ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА	SiO ₂ -ПБ	SiO ₂ -ПЭИ
$a_{экс}$, ммоль/г	0,125	0,121	0,147	0,065	0,240
$C_{АОЦ}$, ммоль/г	0,162	0,122	0,167	0,065	0,300
Модель Ленгмюра					
q_{max} , ммоль/г	0,124	0,124	0,149	0,067	0,252
K_L , л/ммоль	0,85	1,47	2,39	1,43	0,78
R_L	0,95-0,03	0,63-0,04	0,86-0,25	0,84-0,04	0,98-0,07
R^2	0,997	0,999	0,996	0,996	0,981
Модель Фрейндлиха					
K_F , ммоль/г	0,039	0,062	0,081	0,028	0,071
n	2,70	3,61	3,86	2,53	1,85
R^2	0,954	0,966	0,977	0,948	0,988

Коэффициенты корреляции, рассчитанные для модели Фрейндлиха, имеют более низкое значение по сравнению с коэффициентами корреляции для модели Ленгмюра, а рассчитанные значения максимальной сорбционной емкости (K_F) значительно отличаются от экспериментальных значений в меньшую сторону.

Концентрирование As(V) и As(III). Количественное ($\geq 99\%$) извлечение As(V) при комнатной температуре сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ достигается в диапазоне pH 4,3–7,0, а сорбентами SiO₂-ПДДА и SiO₂-ПБ – в диапазоне pH 4,8–7,0 (рис. 4.5). При данных значениях pH As(V) существует преимущественно в виде $H_2AsO_4^-$ [243] и извлекается по анионообменному механизму. Время установления сорбционного равновесия при извлечении As(V) всеми сорбентами не превышает 5 мин.

Заметное извлечение As(III) кремнеземом, модифицированным полиаминами, достигается при pH > 7 (рис. 4.5, кривые 5–10), что связано ионизацией мышьяковистой кислоты по первой ступени ($pK_{a1} = 9,2$) [243] и сорбцией $H_2AsO_3^-$ по анионообменному механизму.

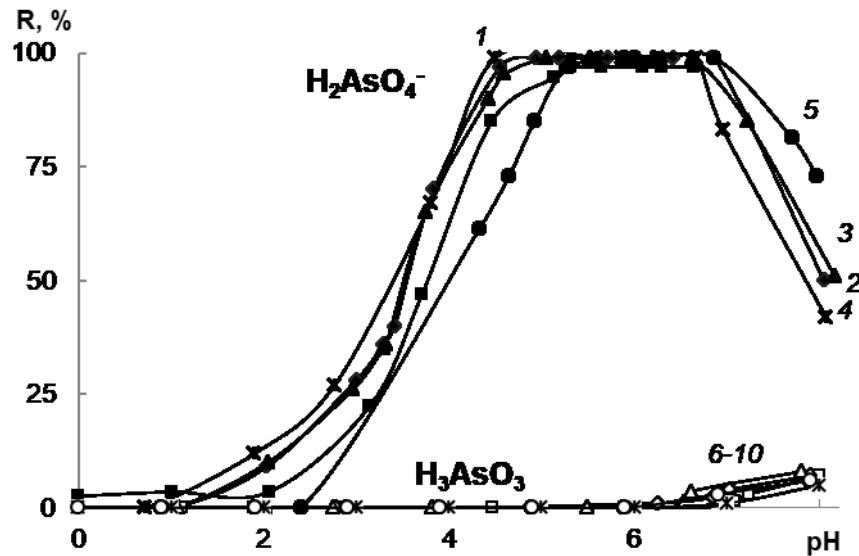


Рисунок 4.5. Зависимость степени извлечения As(V) (1-5) и As(III) (6-10) сорбентами SiO₂-ПГМГ (1, 6), SiO₂-ПДДА (2, 7), SiO₂-ПДДГ (3, 8) SiO₂-ПБ (4, 9), SiO₂-ПЭИ (5, 10) от pH раствора: C_{As} = 1 мг/л, V = 10 мл, m_{сорб} = 0,1 г, t = 5 мин.

Изотермы сорбции As(V) кремнеземами, модифицированными полиаминами, также представляют собой L-образные кривые (рис. 4.6). Максимальные значения сорбционной емкости по отношению к As(V) возрастают для сорбентов в ряду SiO₂-ПБ < SiO₂-ПДДГ < SiO₂-ПГМГ ≈ SiO₂-ПЭИ < SiO₂-ПДДА, что коррелирует с количеством нанесенного полиамина и концентрацией анионообменных центров (табл. 4.2). Коэффициент распределения с использованием сорбента SiO₂-ПДДА As(V) достигает $7,3 \cdot 10^3$ см³/г.

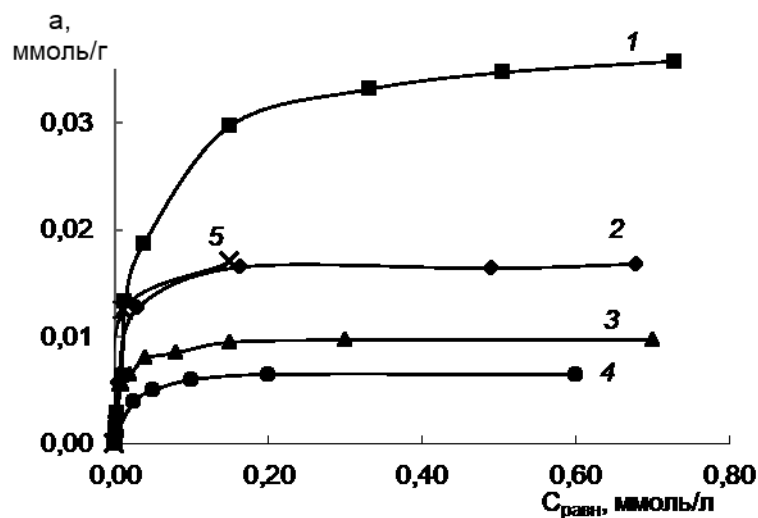


Рисунок 4.6. Изотермы сорбции As(V) на сорбентах SiO₂-ПДДА (1), SiO₂-ПГМГ (2), SiO₂-ПДДГ (3), SiO₂-ПБ (4), SiO₂-ПЭИ (5): pH 5, t = 5 мин

Таблица 4.2. Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПА и параметры изотерм сорбции As(V) моделей Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	SiO ₂ -ПГМГ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА	SiO ₂ -ПБ	SiO ₂ -ПЭИ
a _{экс} , ммоль/г	0,0168	0,0097	0,0358	0,0065	0,0178
C _{АОЦ} , ммоль/г	0,162	0,122	0,285	0,080	0,300
Модель Ленгмюра					
q _{max} , ммоль/г	0,0168	0,0097	0,0358	0,067	0,0180
K _L , л/ммоль	0,0347	0,0319	0,0055	1,43	0,0518
R _L	0,76-0,006	0,78-0,007	0,99-0,029	0,84-0,04	0,68-0,01
R ²	0,997	0,998	0,995	0,996	0,993
Модель Фрейндлиха					
K _F , ммоль/г	0,039	0,062	0,081	0,028	0,517
n	2,70	3,61	3,86	2,53	1,94
R ²	0,954	0,963	0,977	0,948	0,912

* - значения сорбционной емкости, полученные из экспериментальных изотерм адсорбции

Как видно из приведенных в таблице 4.2 данных, все описанные системы соответствуют модели сорбции Ленгмюра ($R^2 = 0,99$): рассчитанные значения максимальной ёмкости сорбентов по As(V) (a_{max} , ммоль/г) хорошо согласуются с экспериментальными значениями, полученными из горизонтальных участков изотерм сорбции (рис. 4.6, табл. 4.2). Для всех систем значения фактора разделения изотермы Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0–1, что указывает на благоприятную сорбцию.

Концентрирование Se(VI) и Se(IV). Сорбенты SiO₂-ПА извлекают Se(VI) из растворов при pH > 1. С увеличением значения pH раствора степень извлечения Se(VI) возрастает и достигает 80% при pH 2,0, что связано с возрастанием доли депротонированной селеновой кислоты в растворе. При этом 50%-ная сорбция Se(VI) наблюдается при pH 1,7, что соответствует значению константы ионизации селеновой кислоты по второй ступени ($pK_{a1} = 1,7$) [244]. Количественное извлечение Se(VI) (>95%) достигается в диапазоне pH 3,0–7,0 (рис.4.7).

В диапазоне pH 1,0–2,5 отсутствует сорбция Se(IV) (рис. 4.7, кривые 4–6), что связано с нахождением селенистой кислоты при данных значениях pH в недиссоциированной молекулярной форме. При увеличении pH степень извлечения Se(IV) возрастает и достигает 20% при pH 3, что связано с появлением в растворе депротонированной по первой ступени селенистой кислоты ($pK_{a1} = 2,35$) [244].

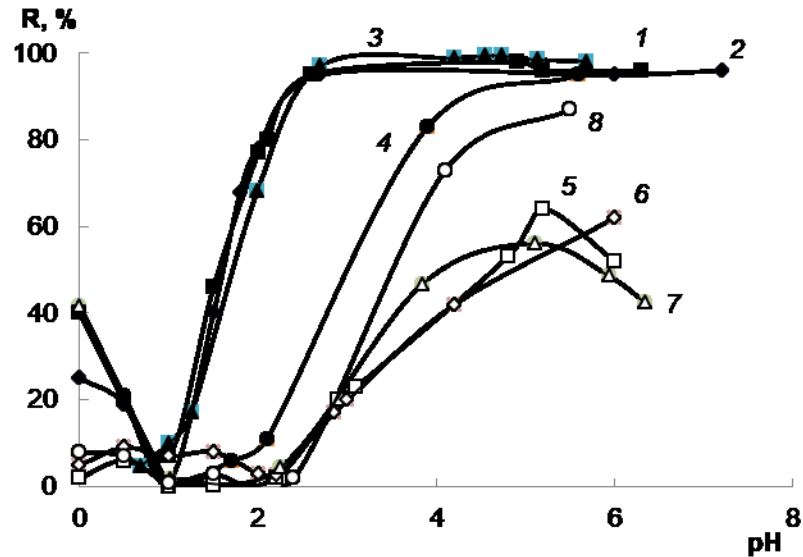


Рисунок 4.7. Зависимость степени извлечения Se(VI) и Se(IV) сорбентами SiO₂-ПГМГ(1, 5), SiO₂-ПДДГ(2, 6), SiO₂-ПДДА(3, 7), SiO₂-ПЭИ (4, 8) от pH:

$C_{Se}=1$ мг/л, $V = 10$ мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $t = 10$ мин

Характер зависимости извлечения обеих форм Se(IV) и Se(VI) на SiO₂-ПЭИ от pH оказался практически одинаковым (рис. 4.7, кривые 4, 8). При pH 2 отсутствует значительная степень извлечения Se(VI), ранее наблюдавшаяся у других сорбентов SiO₂-ПА. Максимальная степень извлечения Se(VI) наблюдается при pH > 4 и составляет 80–90%, при этом же значении pH степень извлечения Se(IV) составляет 70–80 %. Это может быть связано с восстановлением Se(VI) до Se(IV) при его контакте с аминогруппами ПЭИ, обладающими восстановительными свойствами.

Максимальное отличие в степени извлечения Se(VI) и Se(IV) достигается в очень узкой области при pH 2.

Таким образом, сорбция Se(VI) и Se(IV) сорбентами SiO₂-ПА осуществляется по анионообменному механизму за счет взаимодействия отрицательно заряженных анионов кислот с положительно заряженными аминогруппами, закрепленными на поверхности кремнезема. Для подтверждения этого сорбент SiO₂-ПДДГ до (красная линия) и после (черная линия) сорбции Se(VI) охарактеризован методом ИК-Фурье-спектроскопии (рис. 4.8). После сорбции Se(VI) в ИК-спектрах появляется полоса с максимумом при 875 см⁻¹, соответствующая колебаниям Se–O в анионе SeO₄²⁻. Также наблюдается значительное уширение и уменьшение интенсивности полосы в диапазонах частот 1300–1000 см⁻¹, соответствующих группе –Si–O–Si– кремнеземной матрицы и деформационному колебанию –NH в валентном колебании группы –NH₂ в ПА. Это

может быть связано с влиянием адсорбированного аниона SeO_4^{2-} , извлекаемого по анионообменному механизму через взаимодействие с NH_2 -группами молекулы ПДДГ.

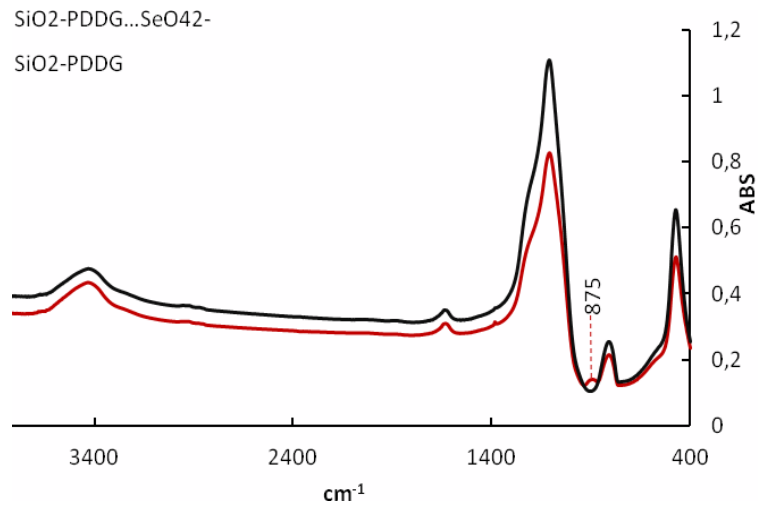


Рисунок 4.8. ИК-Фурье спектры сорбента SiO_2 -ПДДГ до (черная линия) и после сорбции Se(VI) (красная линия)

Изотермы сорбции на SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ и SiO_2 -ПДДА по отношению к Se(VI) имеют L-образный вид (рис. 4.9). Сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, коррелирует с количеством анионообменных центров на поверхности сорбента ($C_{\text{АОЦ}} = 0,25$ ммоль/г) и позволяет сделать вывод о взаимодействии аниона SeO_4^{2-} с двумя анионообменными группами ПА, закрепленного на поверхности SiO_2 . Совпадение начального участка изотерм сорбции Se(VI) с осью y свидетельствует о высокой силе взаимодействия сорбат-сорбент. В оптимальных условиях коэффициент распределения Se(VI) достигает $3 \cdot 10^4$ $\text{cm}^3/\text{г}$.

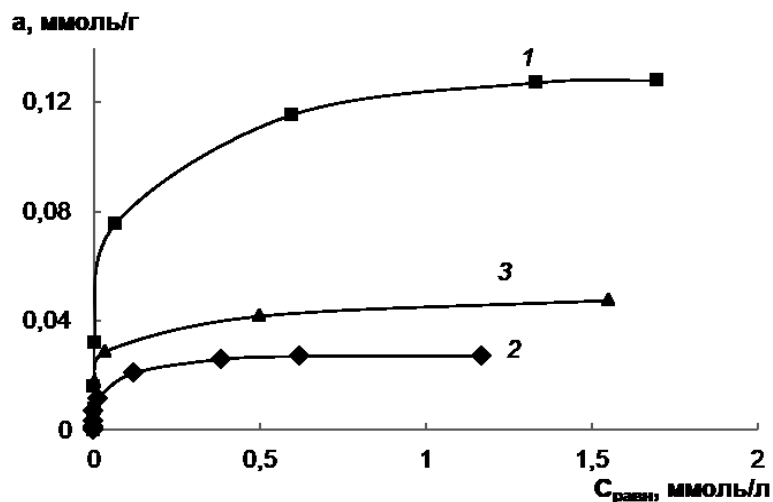


Рис. 4.9 Изотермы сорбции Se(VI) на сорбентах SiO_2 -ПГМГ (1), SiO_2 -ПДДГ (2); SiO_2 -ПДДА (3): pH 5, $t = 10$ мин

Экспериментальные изотермы сорбции Se(VI), проанализированные в рамках моделей сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха, соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не ниже 0,99. Рассчитанная максимальная емкость сорбентов по Se(VI) хорошо согласуется с экспериментальными значениями, полученными из горизонтальных участков изотерм сорбции (табл. 4.3).

Таблица 4.3 Сорбционная емкость модифицированных кремнезёмов при pH 5 и параметры сорбции Se(VI) по моделям Ленгмюра и Фрейндлиха

Параметры	Сорбент		
	SiO ₂ -ПГМГ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ -ПДДА
a _{экс} , ммоль/г	0,120	0,028	0,047
Модель Ленгмюра			
q _{max} , ммоль/г	0,120	0,024	0,038
K _L , л/ммоль	33,87	230,19	59,85
R _L	0,95-0,01	0,92-0,01	0,91-0,01
R ²	0,994	0,992	0,984
Модель Фрейндлиха			
K _F , ммоль/г	0,174	0,044	0,057
n	1,784	2,027	2,589
R ²	0,813	0,809	0,799

4.1.2 Динамическое концентрирование Cr(VI), As(V), Se(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами

Малые времена установления сорбционного равновесия при извлечении Cr(VI), As(V), Se(VI) позволяют использовать динамический режим их концентрирования. Для изучения динамического концентрирования применяли стеклянные колонки с внутренним диаметром 2-3 мм, заполненные 0,1 г сорбента SiO₂-ПА при концентрировании Cr(VI) и Se(VI) и 0,2 г сорбента SiO₂-ПА - при концентрировании As(V), что связано с меньшей сорбционной емкостью сорбента по данному иону. Поскольку в процессе концентрирования Cr(VI) и Se(VI) сорбентом SiO₂-ПЭИ происходит восстановление хрома до Cr(III) и селена до Se(IV), то сорбцию в динамическом режиме на данном сорбенте не изучали.

При пропускании растворов Cr(VI) через колонку верхний слой сорбентов в ней окрашивается в желтый цвет, характерный для аниона HCrO₄⁻ (рис. 4.10). Длина

окрашенной зоны возрастает пропорционально увеличению объема пропускаемого раствора и, соответственно, при увеличении содержания хрома в колонке, что позволяет контролировать протекание процесса сорбции Cr(VI) визуально.

Объем пропускаемого через сорбент раствора, содержащего Cr(VI), As(V), Se(VI), зависит от природы полиамина, закрепленного на поверхности кремнезема. На рисунке 4.11 приведены выходные кривые сорбции 1 мг/л Cr(VI) и As(V) при pH 5 всеми исследованными сорбентами при скорости потока раствора 1 мл/мин. Как видно, объем раствора, из которого наблюдается количественное извлечение Cr(VI) и As(V), пропорционально увеличивается с увеличением концентрации АОЦ на поверхности SiO₂-ПА, которые указаны в таблицах 4.1–4.2.

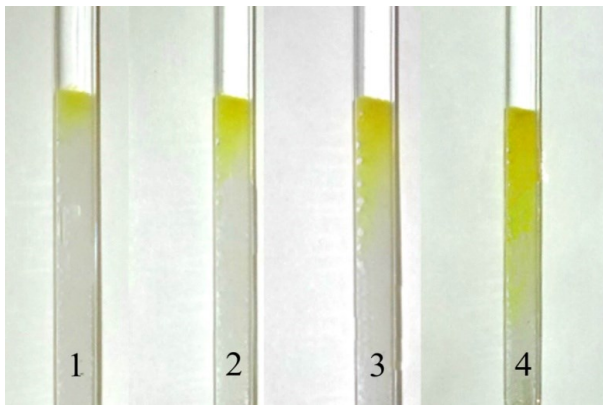


Рисунок 4.10. Фотографии колонок, заполненных SiO₂-ПДДА, после сорбции Cr(VI): C_{Cr} = 1 мг/л, V = 10 (1), 30 (2), 50 (3), 100 (4) мл, m_{сорб} = 0,1 г, pH 5, v = 1 мл/мин

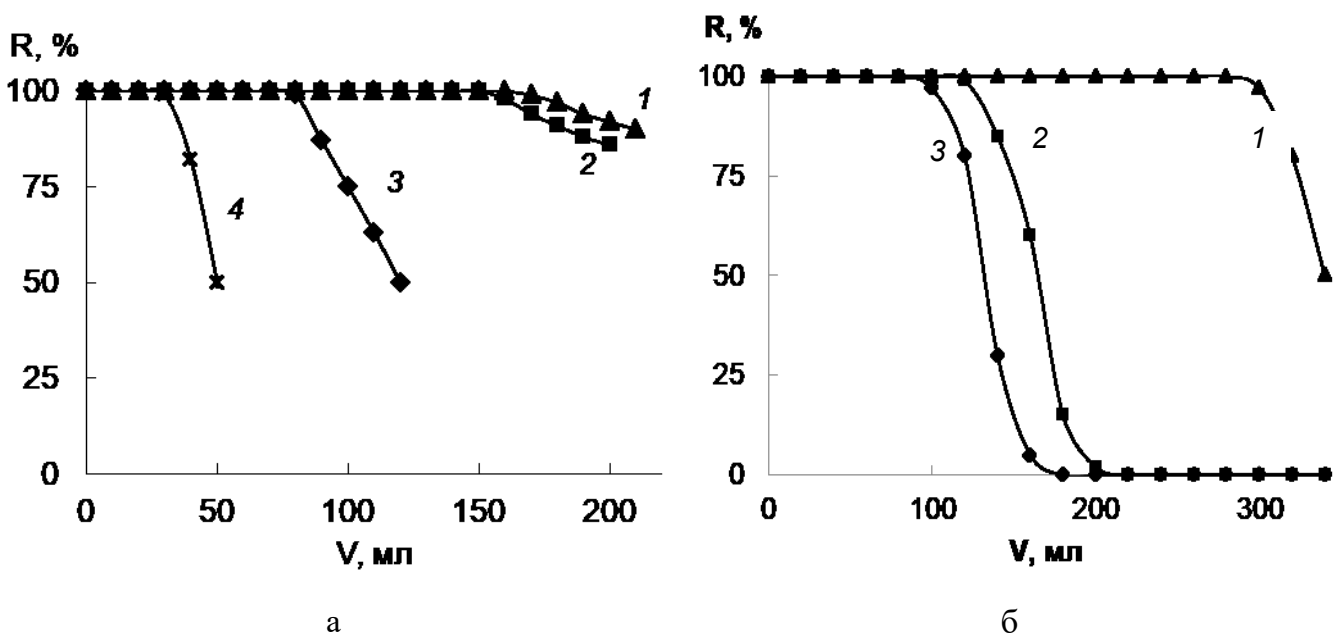


Рисунок 4.11. Влияние объема раствора на степень извлечения Cr(VI) (а) и As(V) (б) сорбентами SiO₂-ПДДА (1), SiO₂-ПГМГ (2), SiO₂-ПДДГ (3), SiO₂-ПБ (4): C_{Cr} = 1 мг/л, m_{сорб} = 0,1 г (а), 0,2 г (б), pH 5, v = 1 мл/мин

Аналогичные зависимости наблюдаются и при извлечении Se(VI) сорбентами SiO₂-ПА. Объем раствора, содержащего Se(VI), до точки проскока уменьшается в ряду сорбентов SiO₂-ПГМГ > SiO₂-ПДДА > SiO₂-ПДДГ и находится в соответствии с концентрацией анионообменных центров на поверхности SiO₂-ПА. Сорбенты SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА обладают максимальной емкостью по отношению ко всем извлекаемым ионам как в статическом, так и в динамическом режимах.

Увеличение (рис. 4.12а,б, кривые 3) или уменьшение (рис. 4.12а,б, кривые 1) концентрации, как показано на примере Cr(VI) и As(V), в растворе в 2 раза приводит к пропорциональному уменьшению или увеличению, соответственно, объема пропускаемого раствора до точки проскока также в 2 раза. Емкость сорбента в колонке не зависит от начальной концентрации раствора и составляет порядка 170 мкг Cr(VI) и Se(VI) на 0,1 г SiO₂-ПДДА, 300 мкг As(V) на 0,2 г SiO₂-ПДДА. Влияние исходной концентрации Cr(VI), As(V), Se(VI) наблюдается и при их извлечении другими сорбентами SiO₂-ПА. Значения динамической сорбционной емкости, рассчитанной до точки проскока, остаются постоянными и приведены в таблице 4.4.

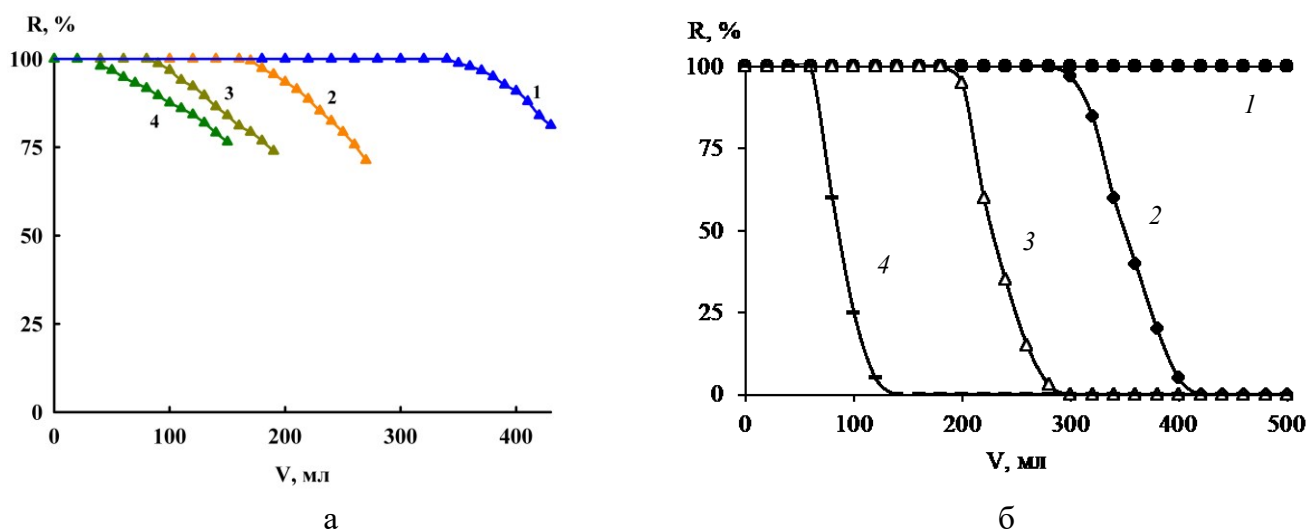


Рисунок 4.12. Влияние исходной концентрации Cr(VI) (а) и As(V) (б) на его степень извлечения в динамическом режиме сорбентом SiO₂-ПДДА: C, мг/л: 0,5 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), m_{сорб}=0,1 г (а), 0,2 г (б), pH 5, 1 мл/мин

Таблица 4.4. Значения динамической сорбционной емкости (мкмоль/г) SiO₂-ПА по отношению к Cr(VI), As(V), Se(VI)

Ион	SiO ₂ -ПДДА	SiO ₂ -ПГМГ	SiO ₂ -ПДДГ	SiO ₂ - ПБ
Cr(VI)	34	33	15	5,8
As(V)	20	10	6,7	2,1
Se(VI)	23	40	13	-

Увеличение скорости потока раствора с 1 до 2 и далее до 4 мл/мин приводит к уменьшению объема пропускаемого раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI) сорбентами SiO₂-ПА (рис. 4.13). Увеличение скорости потока раствора через колонку с 1 до 2 мл/мин не влияет на степень извлечения As(V) из 300 мл раствора и 170 мл раствора Se(VI) с концентрацией 1 мкг/мл.

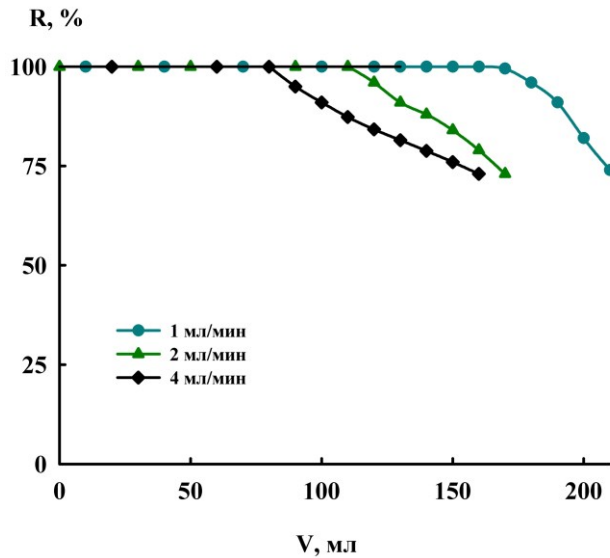


Рисунок 4.13. Влияние скорости потока на пропускаемый объем раствора Cr(VI) через сорбент SiO₂-ПДДА: C_{Cr} = 1 мг/л, m_{сорб} = 0,1 г, pH 5

4.2 Концентрирование хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) кремнеземом, модифицированным ПДДА

Сорбент SiO₂-ПДДА извлекает анионные хлорокомплексы Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) и Au(III) в широком диапазоне pH 1–8 (рис. 4.14). Количественное извлечение Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) достигается при pH 2–6 и составляет 90–93 %. Максимальная степень извлечения хлорокомплексов Ru(IV) при pH 1 не превышает 60 %, а хлорокомплексов Rh(III) и Au(III) - 20 % во всем диапазоне pH.

Сорбционные емкости сорбента SiO₂-ПДДА по отношению к хлорокомплексам Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) и Ru(IV), определенные из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляют 13, 43, 79 и 27 мкмоль/г соответственно. Изотермы сорбции хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) имеют L-образный вид, для Ru(IV) – S-образный (рис. 4.15), обусловленный гидролизом комплексов Ru(IV) при низкой концентрации хлороводородной кислоты. Сопоставление количества АОЦ на поверхности сорбента SiO₂-ПДДА (157 мкмоль/г) с сорбционной емкостью по Pt(IV) в виде [PtCl₆]²⁻, свидетельствует о взаимодействии одного аниона с двумя анионообменными центрами.

Экспериментальные изотермы сорбции удовлетворительно описываются уравнением изотермы Ленгмюра (табл. 4.5).

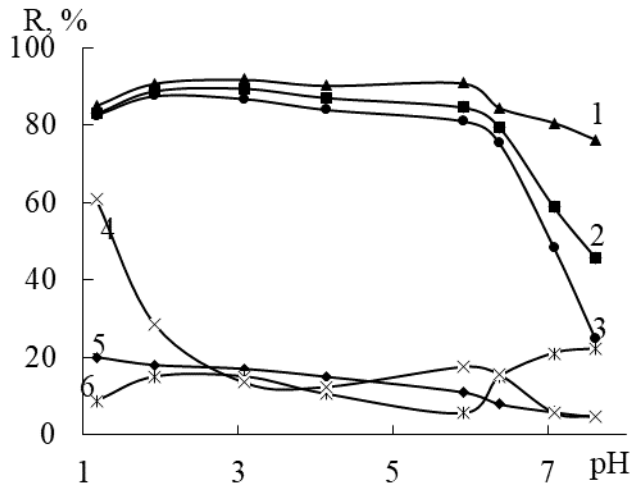


Рисунок 4.14. Зависимость степени извлечения хлорокомплексов Pt(IV) (1), Ir(IV) (2), Pd(II) (3), Ru(IV) (4), Au(III) (5) и Ru(IV) (6) сорбентом SiO₂-ПДДА от pH: C_{Me} = 2 мг/л; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл

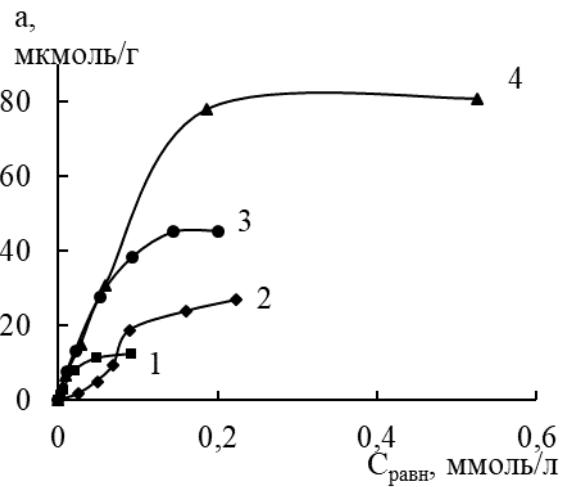


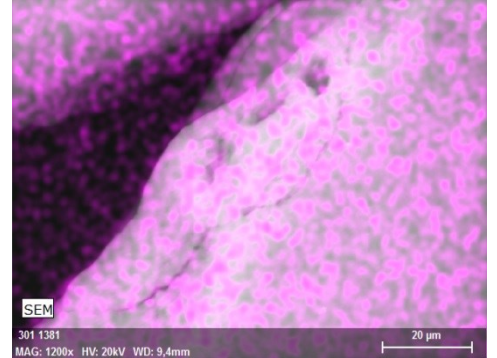
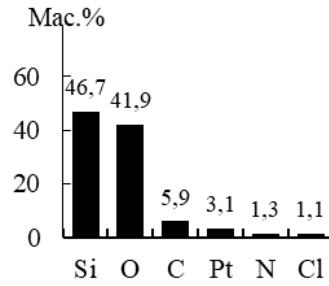
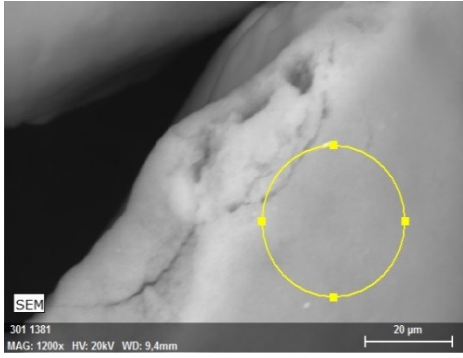
Рисунок 4.15. Изотермы сорбции хлорокомплексов Ir(IV) (1), Ru(IV) (2), Pd(II) (3), Pt(IV) (4) на SiO₂-ПДДА: pH 1,5

Таблица 4.5. Коэффициенты уравнения Ленгмюра и Фрейндлиха для изотерм сорбции хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) на SiO₂-ПДДА

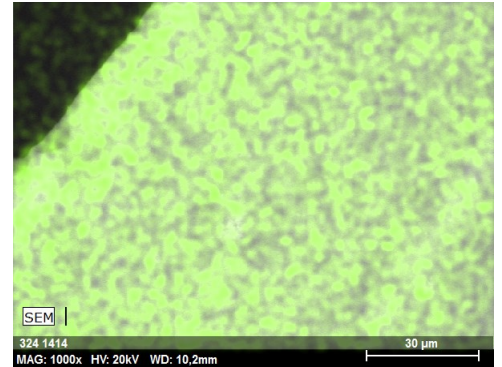
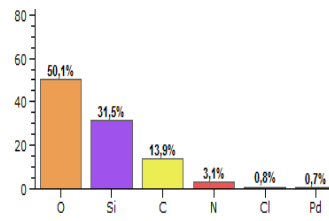
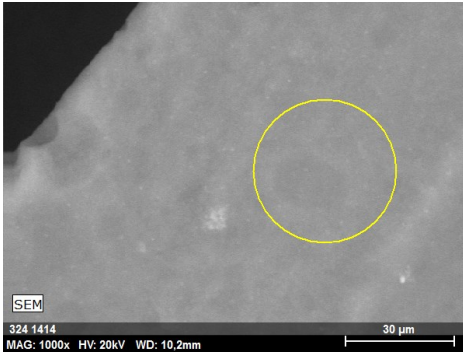
Коэффициенты уравнения Ленгмюра				
Ион	q _{эксп} , мкмоль/г	K _L , л/мкмоль	R	
Pd(II)	46	0,013	0,98	
Pt(IV)	85	0,007	0,98	
Ir(IV)	12	0,010	0,98	
Коэффициенты уравнения Фрейндлиха				
Ион	K _F , мкмоль/г	1/n	n	R ²
Pd(II)	1,90	0,64	1,56	0,93
Pt(IV)	1,35	0,71	1,41	0,88
Ir(IV)	0,02	1,42	0,70	0,94

Электронно-микроскопическое исследование (с использованием энергодисперсионного анализатора) аминированного кремнезема с сорбированными хлорокомплексами Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) и Ru(IV) показал их равномерное распределение по всей поверхности сорбента (рис. 4.16).

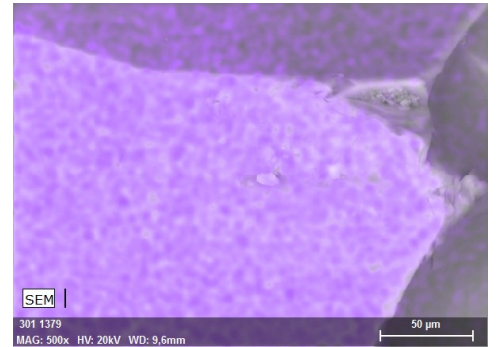
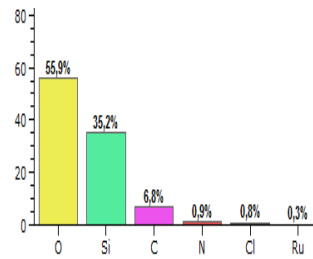
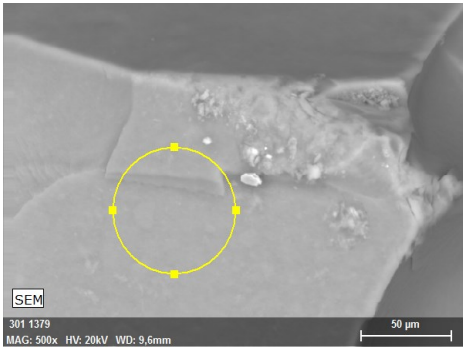
Pt(IV)



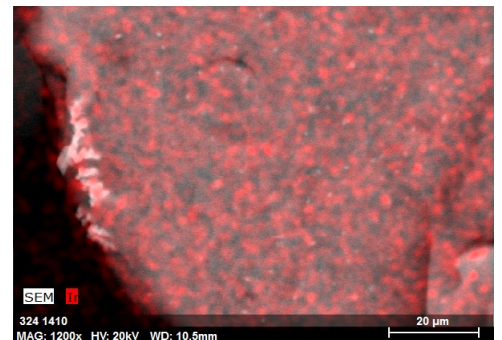
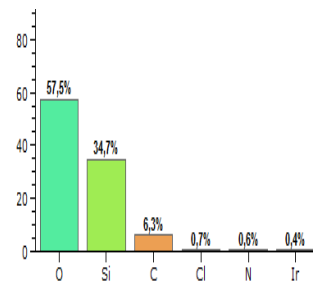
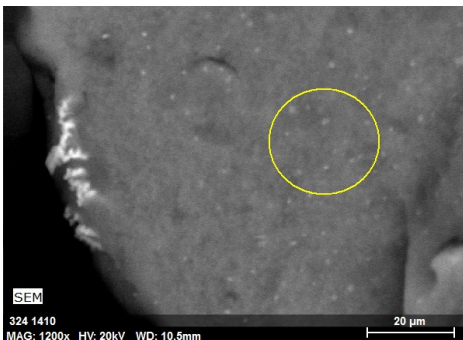
Pd(II)



Ru(IV)



Ir(IV)



а

б

в

Рисунок 4.16. Изображение SiO₂-ПДДА с сорбированными хлорокомплексами Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV), Ru(IV) (а), диаграмма распределения элементов (б) и элементное распределение хлорокомплексов Pt(IV), Pd(II) и Ir(IV), Ru(IV) (в) по поверхности SiO₂-ПДДА

В процессе сорбции хлорокомплекса Ir(IV) и Pd(II) из индивидуальных растворов поверхность сорбента окрашивается в желто-коричневый и коричневый цвет, соответственно. СДО хлорокомплекса Ir(IV), сорбированного на поверхности SiO₂-ПДДА, представляет собой широкую полосу с двумя максимумами, расположенными при 430 и 490 нм (рис. 4.17), соответствующие максимумам полос поглощения (ЭСП) комплекса [IrCl₆]²⁻ в растворе при 440 и 490 нм [271]. Идентичность спектров поглощения (рис. 4.17) хлорокомплексов Ir(IV) в растворе и на поверхности подтверждает его извлечение по анионообменному механизму. Максимальная интенсивность окраски сорбента при извлечении хлорокомплекса Ir(IV) достигается при pH 1,0–1,9 (рис. 4.18). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, составляет 5 мин.

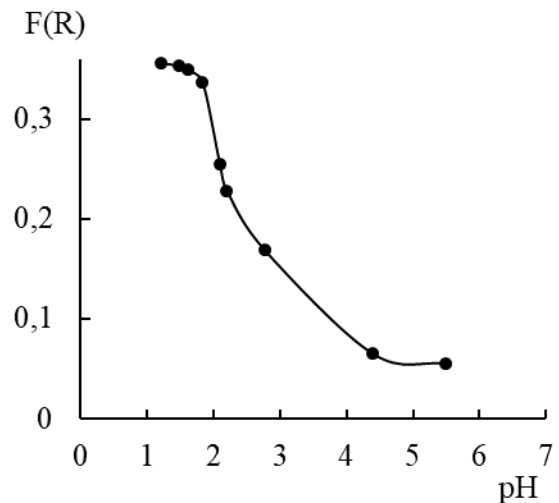
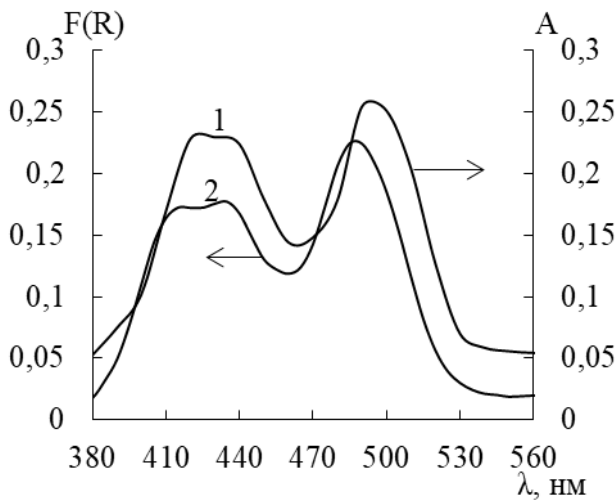


Рисунок 4.17. СДО хлорокомплекса Ir(IV) на поверхности SiO₂-ПДДА (1) и его ЭСП в растворе (2): C_{Ir(IV)} = 10 мкг/мл; pH = 1,5; m_c = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; t = 5 мин

Рисунок 4.18. Влияние pH на F(R) хлоркомплексов Ir(IV) на сорбенте SiO₂-ПДДА: C_{Ir(IV)} = 20 мкг/0,1 г; t = 5 мин

Максимальная интенсивность окраски сорбента при извлечении хлорокомплекса Pd(II) достигается при pH 1,2–3,0 при времени контакта фаз 5 мин и в том же диапазоне pH, что и его количественное извлечение (рис. 4.19). В СДО хлорокомплекса Pd(II) на поверхности SiO₂-ПДДА при сорбции его из растворов с pH 1,0–5,0 наблюдается полоса поглощения при 470 нм (рис. 4.20), соответствующая комплексу [PdCl₄]²⁻ [272]. При pH > 6 интенсивность окраски сорбента после сорбции хлорокомплекса Pd(II) снижается, а полученные СДО представляют собой ниспадающие кривые, не имеющие выраженных максимумов, соответствующие различным аквахлоридным комплексам Pd(II).

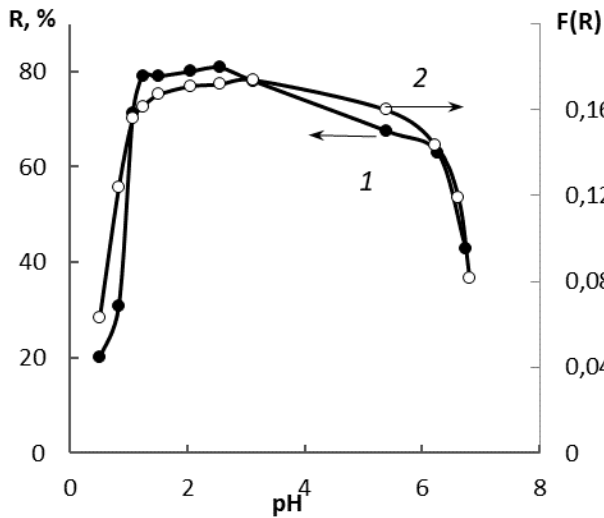


Рисунок 4.19. Зависимость степени извлечения хлоркомплекса Pd(II) (1) сорбентом SiO₂-ПДДА и интенсивность окраски комплекса на поверхности (2) от pH: C_{Pd} = 1,8 мкг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; t = 5 мин

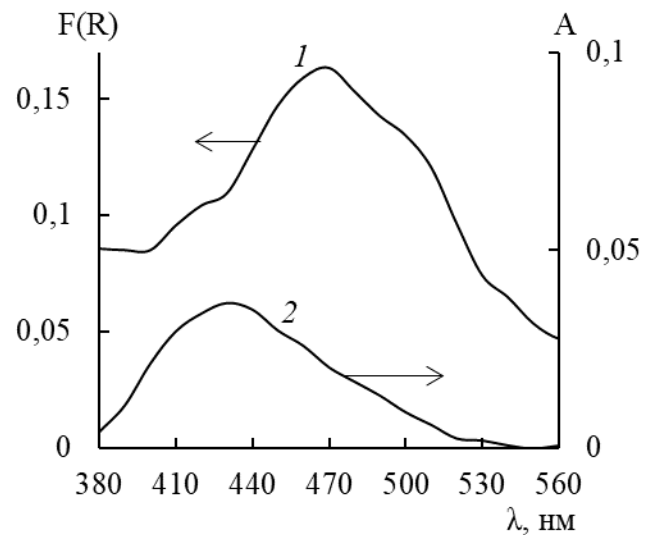


Рисунок 4.20. СДО хлорокомплекса Pd(II) на поверхности SiO₂-ПДДА (1) и ЭСП хлорокомплекса Pd(II) в растворе (2): C_{Pd} = 1,8 мкг/мл; V_{р-ра} = 10 мл; m_{сорб} = 0,1 г; t = 5 мин; pH 2

Как показано в таблице 4.6, применение динамического режима концентрирования позволяет значительно увеличить степень извлечения Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) и Ru(IV).

Таблица 4.6. Степень извлечения (%) хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) и Au(III) сорбентом SiO₂-ПДДА в динамическом режиме (C_{Ме} = 2 мкг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; v = 1 мл/мин)

pH	Элемент					
	Ir(IV)	Pd(II)	Pt(IV)	Ru(IV)	Rh(III)	Au(III)
1,0	83	95	94	72	20	20
1,5	95	95	98	80	50	20

При пропускании 100 мл раствора, содержащего 2 мкг/мл каждого иона металла, через 0,1 г сорбента при pH 1,0 количественное извлечение сохраняется из объемов 40 и 20 мл для Pt(IV) и Pd(II) соответственно (рис. 4.21). Максимальная степень извлечения хлорокомплексов Ir(IV) и Ru(IV) не превышает 83 и 72 %, соответственно, при пропускании 10 мл, степень извлечения Rh(III) и Au(III) - 20 %. Понижение pH до 1,5 приводит к увеличению пропускаемого объема раствора хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) (R > 95 %) до 20, 40 и 80 мл раствора соответственно.

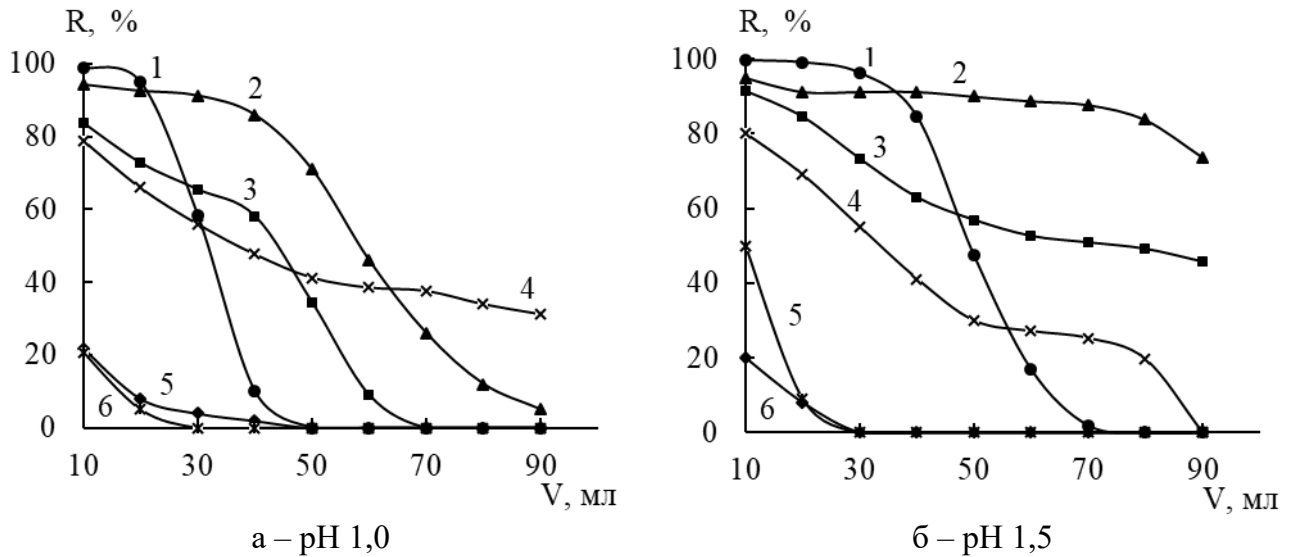


Рисунок 4.21. Влияние объема прокачиваемого раствора на степень извлечения хлорокомплексов Pd(II) (1), Pt(IV) (2), Ir(IV) (3), Ru(IV) (4), Au(III) (5) и Rh(III) (6) сорбентом SiO₂-ПДДА: pH 1,0 (а); pH 1,5 (б); $C_{Me} = 2$ мкг/мл; $m_{сорб} = 0,1$ г; $v = 1,0$ мл/мин

При динамическом режиме концентрирования увеличение скорости потока от 0,6 до 1 и далее до 2 мл/мин не влияет на степень извлечения хлорокомплексов Pd(II), Pt(IV), Ir(IV) и Ru(IV). В качестве примера на рис. 4.22 приведены степени извлечения ионов Pt(IV) и Pd(II) в зависимости от пропускаемого объема раствора через колонку с разными скоростями.

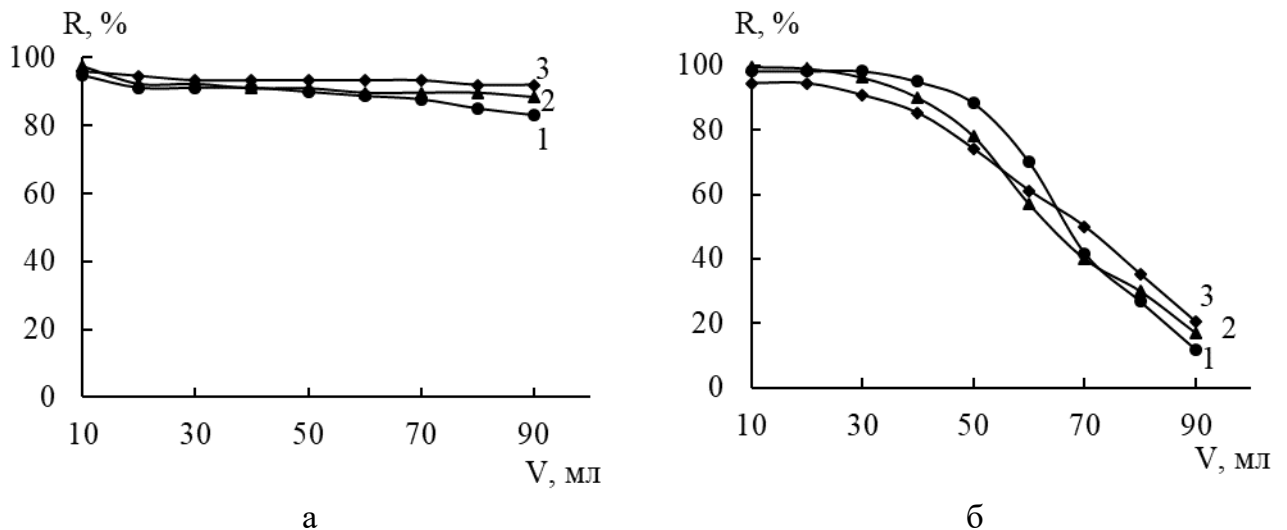


Рисунок 4.22. Зависимость степени извлечения хлорокомплексов Pt(IV) (а), Pd(II) (б), сорбентом SiO₂-ПДДА от скорости потока: v , мл/мин: 0,6 (1); 1 (2); 2 (3)

$C_{Me} = 1$ мкг/мл; pH 1,5; $m_{сорб} = 0,1$ г

4.3 Концентрирование унитиольных комплексов Pd(II) и As(III)

Унитиол образует прочные комплексы с благородными металлами и другими халькофильными элементами [273]. Сульфогруппа унитиола сильнокислотная ($pK_1 < 1$), а тиольные группы – слабокислотные ($pK_2 = 8,6$; $pK_3 = 10,6$) [273]. Комплексы тяжелых металлов с Унитиолом извлекаются силикагелем, функционализированным группами четвертичного аммониевого основания [274]. Основные компоненты растворов, такие как Ca^{2+} , Mg^{2+} , Al^{3+} , Na^+ и K^+ , комплексов с Унитиолом не образуют. Унитиол образует комплексы с тяжелыми металлами в кислых растворах стехиометрии 1:1, а в нейтральных и слабощелочных – 2:1 [275, 276].

Исследована сорбция прочных анионных комплексов Pd(II) и As(III) с Унитиолом, образующихся в водных растворах, сорбентами SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА

Сорбция унитиольных комплексов Pd(II). В процессе взаимодействия Pd(II) с Унитиолом в 1 М HCl и при pH 2,0–6,0 образуются комплексные соединения, окрашенные в жёлтый цвет. Спектры поглощения комплекса Pd(II) с Унитиолом представляют собой ниспадающую кривую, расположенную в диапазоне 250–500 нм со слабовыраженным максимумом при 330 нм (рис. 4.23). Максимальная оптическая плотность растворов достигается при соотношении Pd(II):УТ = 1:2 (рис. 4.24). Так как в молекуле Унитиола имеется две тиольные группы, способные к координации с ионом Pd(II), то можно заключить, что в процессе комплексообразования с Унитиолом образуется комплекс $[Pd(УТ)_2]^{4-}$. Максимальная интенсивность окраски комплекса Pd(II) с Унитиолом в растворе наблюдается в диапазоне pH 3–7.

Сорбент SiO₂-ПГМГ количественно (>95%) извлекает комплексы Pd(II) с Унитиолом из водных растворов в диапазоне pH 4,5–6,0 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающим 10 мин (рис. 4.25). В процессе сорбции комплексов $[Pd(УТ)_2]^{4-}$ поверхность сорбента окрашивается в жёлтый цвет. Максимальная интенсивность окраски сорбента наблюдается при pH 4,5–6,0 (рис. 4.25) и совпадает с диапазоном pH количественной сорбции $[Pd(УТ)_2]^{4-}$. Время развития максимальной окраски поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ составляет 10 мин и совпадает со временем установления сорбционного равновесия.

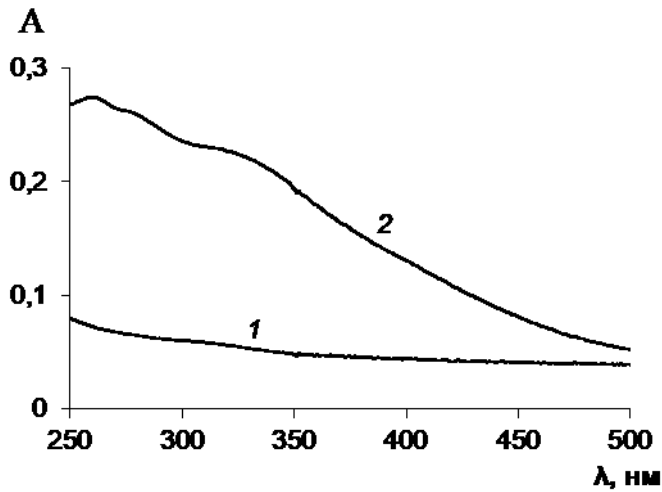


Рисунок 4.23. Спектры поглощения УТ (1) и комплекса Pd(II) с УТ (2): $C_{Pd(II)} = 0,04$ мМ/л рН 6

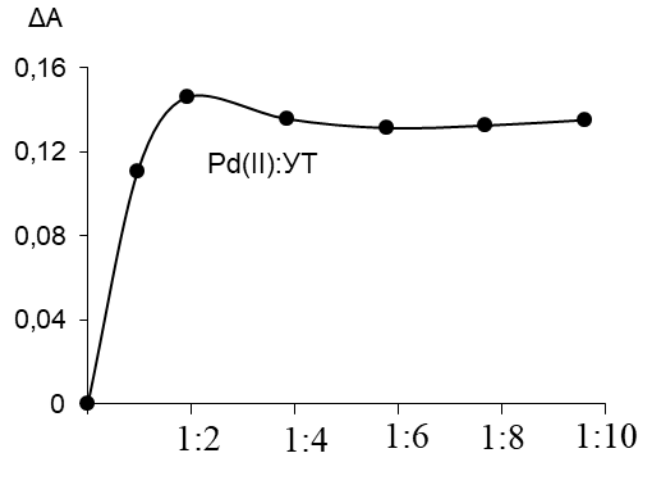


Рисунок 4.24. Зависимость оптической плотности растворов от соотношения Pd(II):УТ при рН 6, $C_{Pd(II)} = 0,024$ мМ/л, $\lambda = 330$ нм

СДО поверхностных комплексов представляют собой ниспадающие кривые, расположенные на границе УФ и видимой области без выраженных максимумов и перегибов. При увеличении содержания комплексов Pd(II) с унитиолом на поверхности сорбента возрастает интенсивность их окраски (рис.4.26).

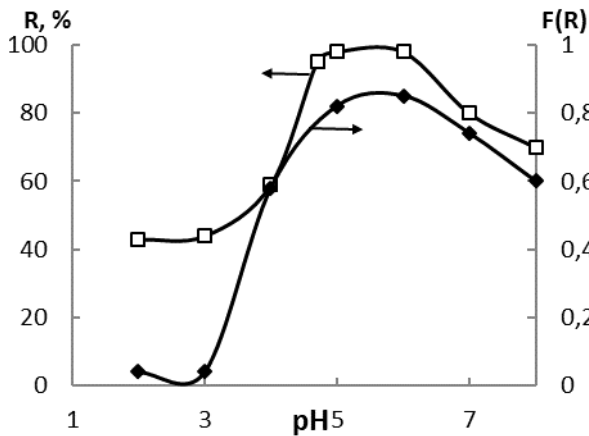


Рисунок 4.25. Степень извлечения и $\Delta F(R)$ комплекса Pd(II) с унитиолом на сорбенте SiO₂-ПГМГ в зависимости от рН: $C_{Pd(II)} = 10$ мкг/0,1 г сорбента, $C_{УТ} = 0,1$ ммоль/л, $V_{p-pa} = 10$ мл, $t = 10$ мин

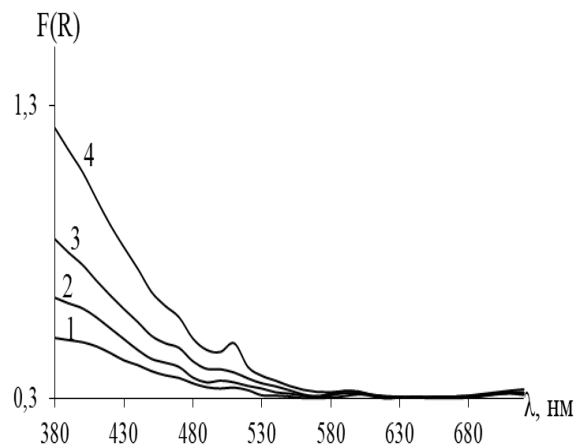


Рисунок 4.26. СДО комплекса Pd(II) с унитиолом на поверхности SiO₂-ПГМГ: $C_{Pd(II)}$, мкг/мл: 0 (1), 0,2 (2), 0,6 (3), 1,0 (4), $C_{УТ} = 0,1$ ммоль/л, $V_{p-pa} = 10$ мл, рН 6,0, $t_{сорб} = 10$ мин, $m_{сорб} = 0,1$ г

Сорбция унитиольных комплексов As(III). Мышьяк(III) образует комплексы с унитиолом в водных растворах стехиометрии As(III):УТ = 1:2 и константой

устойчивости $\log \beta_2 \sim 10$ [277]. Количественное извлечение As(III) в виде комплекса с унитиолом достигается в диапазоне pH 3,5–6,5 (рис. 4.27, кривая 1), что соответствует диапазону образования комплекса As(III) с унитиолом в водном растворе (рис. 4.27, кривая 2). Снижение степени извлечения комплекса As(III) с унитиолом при pH < 3 связано с как с протонизацией комплекса, так и конкурирующим влиянием хлорид-ионов, а при pH > 6 – с ростом ионной силы раствора. Образующийся комплекс $[\text{As}(\text{УТ})_2]^{3-}$ количественно (> 98%) извлекается сорбентом SiO₂-ПА по анионообменному механизму с временем установления сорбционного равновесия 10 мин.

Концентрация унитиола в растворе оказывает значительное влияние на степень извлечения As(III) сорбентом. Количественное извлечение ($\geq 98\%$) комплекса As(III) с УТ наблюдается при мольном соотношении 1:10 и остается постоянным до соотношения 1:200. Дальнейшее увеличение концентрации УТ приводит к снижению извлечения As(III) до 80%, что связано с конкурирующим влиянием самого реагента.

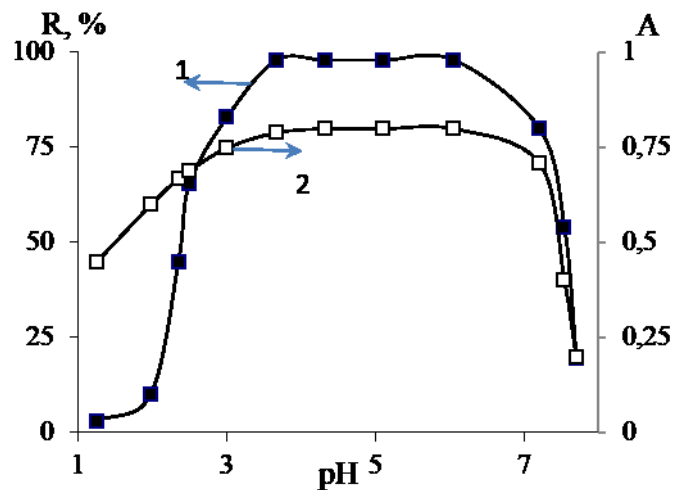


Рисунок 4.27. Зависимость оптической плотности комплекса As(III) с унитиолом (2) и степени его извлечения (1) сорбентом SiO₂-ПДДА от pH раствора:

1 - $C_{\text{As(III)}}=0,1$ мг/л, $V_{\text{р-ра}}=10$ мл, $m_c=0,1$ г, $t = 10$ мин, As(III): УТ = 1:20

2 - $C_{\text{As(III)}}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $C_{\text{УТ}} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ М, $\lambda=235$ нм

При использовании динамического режима концентрирования количественное извлечение унитиольного комплекса As(III) сорбентом SiO₂-ПДДА при pH 5 достигается при мольном соотношении As(III) : УТ $\geq 1:10$. Максимальная динамическая сорбционная емкость по отношению к комплексу As(III) с УТ достигается при использовании сорбента SiO₂-ПДДА и составляет порядка 30 мкг As(III) на 0,1 г сорбента (рис. 4.28). Более низкая сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПДДА по анионному комплексу As(III) с УТ (~4 мкмоль/г), по сравнению с сорбционной

емкостью по аниону H_2AsO_4^- (20 мкмоль/г, раздел 4.2) связана с бóльшим размером и более высоким отрицательным зарядом аниона унитиольного комплекса As(III).

Сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ по отношению к унитиольному комплексу As составляет 3,2 мкмоль/г, SiO_2 -ПДДГ – 2,4 мкмоль/г. Снижение сорбционной емкости в ряду SiO_2 -ПДДА > SiO_2 -ПГМГ > SiO_2 -ПДДГ находится в соответствии с количеством закрепляемого полиамина.

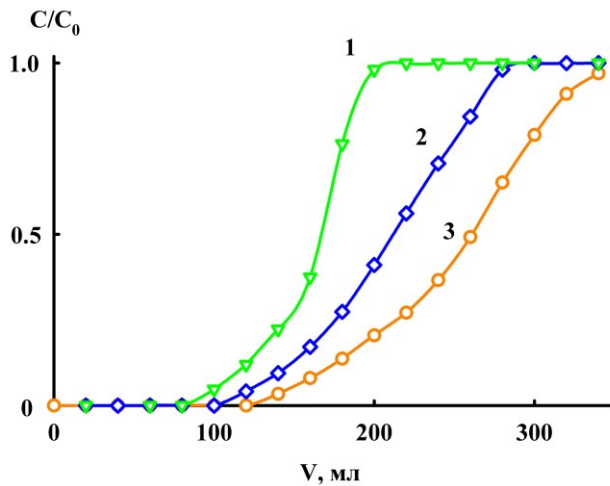


Рис. 4.28. Выходные кривые извлечения унитиольного комплекса As(III) сорбентами SiO_2 -ПДДГ (1), SiO_2 -ПГМГ (2), SiO_2 -ПДДА (3): $C_{\text{As}} = 0,2$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г, pH 5, $v = 1$ мл/мин

Увеличение скорости потока раствора от 1 до 2 мл/мин не приводит к снижению степени извлечения As(III) в виде комплекса с унитиолом из 120 мл раствора с концентрацией As(III) 0,2 мг/л. Увеличение скорости потока раствора до 3 мл/мин приводит к снижению степени извлечения до 90%.

4.4 Концентрирование катионов металлов аминированными кремнеземами

Сорбционные свойства SiO_2 -ПА по отношению к катионным формам ионов металлов рассмотрены на примере сорбентов SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДА и SiO_2 -ПЭИ. В диапазоне pH 1,0–7,0 практически отсутствует сорбция Al(III), Cd(II), Fe(III), Zn(II), Mn(II), Ni(II), Co(II) сорбентами SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДА (рис. 4.29). Увеличение степени извлечения данных элементов при pH > 7 может быть связано с гидролизом ионов металлов и их сорбцией в виде гидролизованых форм. Полиэтиленимин, имеющий в своем составе первичные и вторичные аминогруппы, способен к комплексообразованию с рядом ионов металлов [278–280]. Кремнезем, модифицированный ПЭИ, количественно извлекает Co(II), Cu(II), Ni(II) при pH 6,0–7,8 (рис. 4.30). Сорбция происходит по комплексообразующему механизму за счет взаимодействия ионов металлов с первичными аминогруппами ПЭИ.

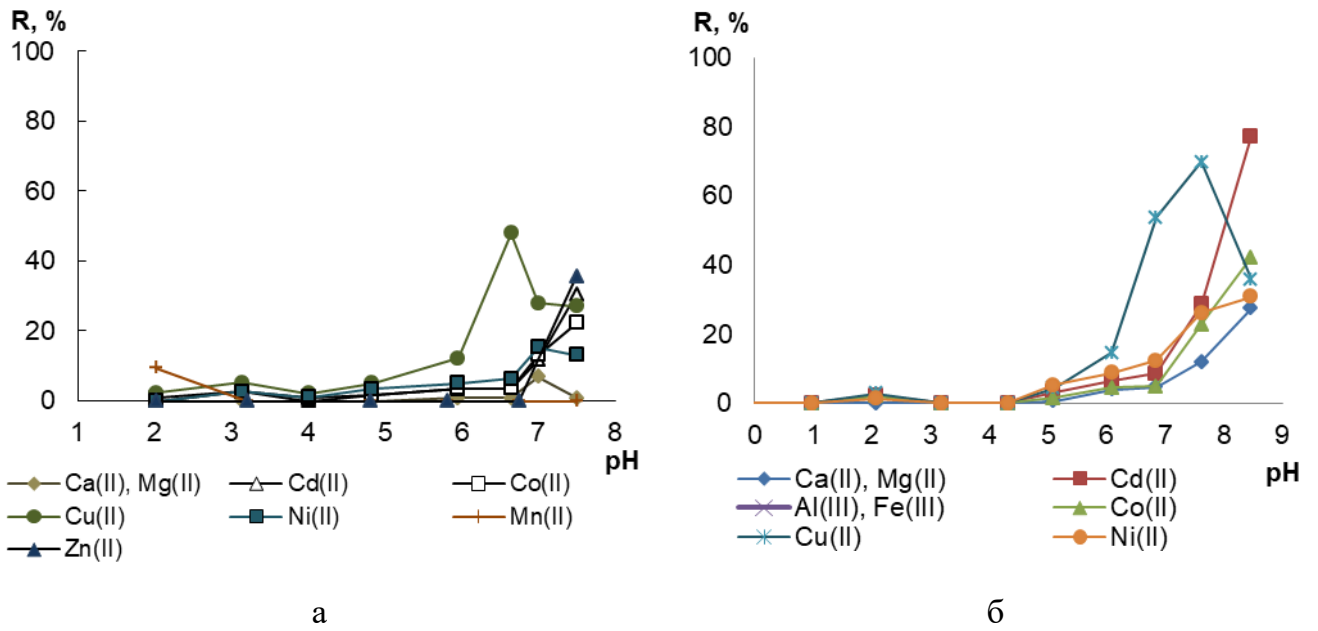


Рисунок 4.29. Зависимость степени извлечения Cd(II), Co(II), Cu(II), Mn(II), Ni(II), Zn(II), Ca(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ (а) и SiO₂-ПДДА (б) от pH: C_{Me} = 0,2 мкг/мл, m_{сорб} = 0,1 г, V = 10 мл

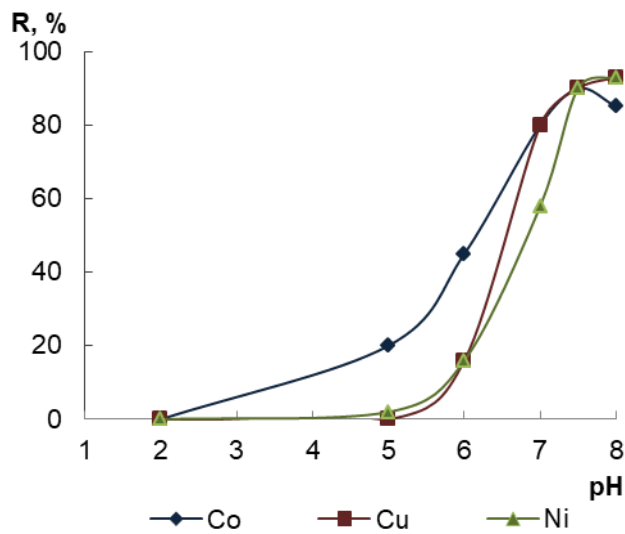


Рисунок 4.30. Зависимость степени извлечения Ni(II), Co(II), Cu(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ от pH: C_{Me} = 0,2 мкг/мл, m_{сорб} = 0,1 г, V = 10 мл, t_{сорб} = 5 мин

В литературе описано применение сорбционных материалов различного состава, модифицированных ПЭИ, для извлечения Cu(II): предложены сорбенты на основе смолы, мембраны яичной скорлупы, магнитного порошка [279-281]. Сорбент SiO₂-ПЭИ извлекает из водных растворов Cu(II) в диапазоне pH 4,0–9,0. Максимальная степень извлечения (R = 90%) достигается в диапазоне pH 6,0–8,0 (рис. 4.31, кривая 2). Медь(I) также извлекается сорбентом SiO₂-ПЭИ в тех же диапазонах pH, что и Cu(II) (рис. 4.31, кривая 1). Время установления сорбционного равновесия при извлечении Cu(II) не

превышает 3 мин, в то время как максимальная степень извлечения Cu(I) (60 %) достигается при времени контакта фаза 30 мин (рис. 4.31б).

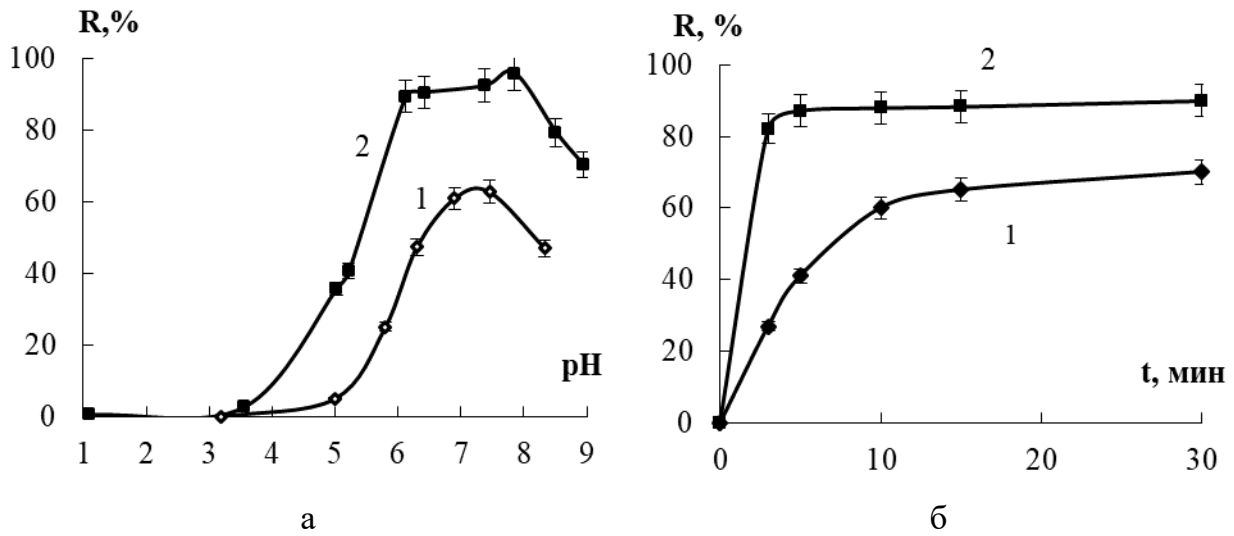


Рис. 4.31. Зависимости степени извлечения Cu(I) (1) и Cu(II) (2) сорбентом SiO₂-ПЭИ от pH (а) и от времени сорбции (б): $C_{Cu} = 5$ мкг/мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V_{p-ра} = 10$ мл, pH 6

В процессе сорбции Cu(II) поверхность SiO₂-ПЭИ окрашивается в синий цвет, а максимальная интенсивность окраски сорбента наблюдается при извлечении Cu(II) при с pH 6,0–8,0 (рис. 4.32 а). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски, составляет 10 минут (рис. 4.32 б). При концентрировании Cu(I) в течение 20–30 мин наблюдается слабое окрашивание сорбента в голубой, а максимальная интенсивность окраски достигается через сутки цвет (рис. 4.32 б).

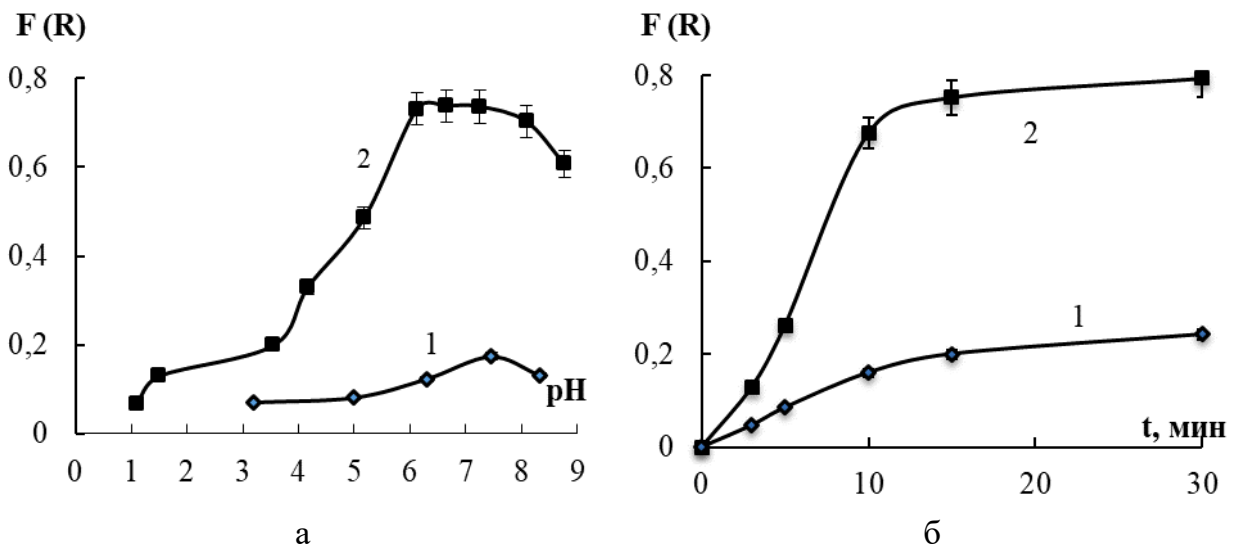


Рисунок 4.32. Зависимость F(R) поверхностных комплексов Cu(I) (1) и Cu(II) (2) на SiO₂-ПЭИ от pH (а) и времени сорбции (б): $C_{Cu} = 10$ мкг/мл, $m_{сорб} = 0,1$ г; $V_{p-ра} = 10$ мл; pH 6 (б)

Спектр диффузного отражения поверхностного комплекса Cu(II) представляет собой широкую полосу с максимумом при 650 нм (рис. 4.33, кривая 1) и аналогичен электронному спектру поглощения комплекса Cu(II) с ПЭИ в растворе (рис.4.33, кривая 2), что свидетельствует об идентичности образующихся комплексов в растворе и на поверхности.

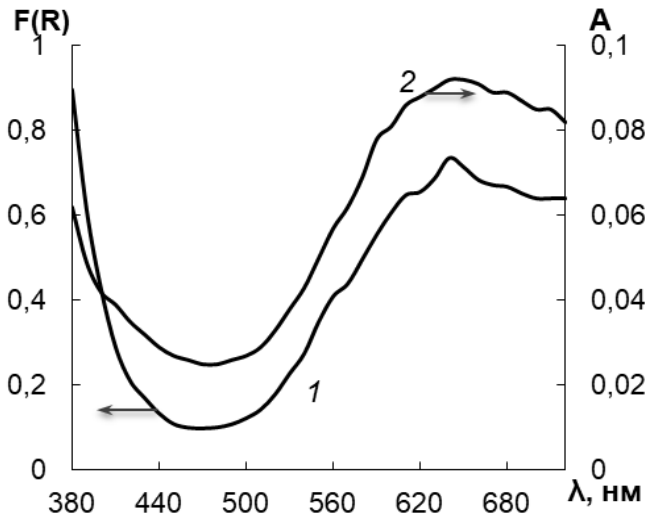


Рисунок 4.33. СДО Cu(II) на поверхности SiO₂-ПЭИ (1) и электронный спектр поглощения Cu(II) в растворе (2): C_{Cu} = 1 мкг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; pH 6,0

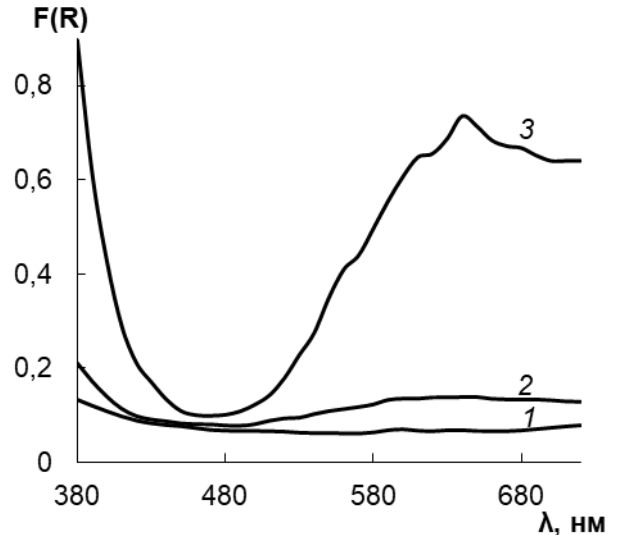


Рисунок 4.34. СДО Cu(I) (2) и Cu(II) (3) на поверхности SiO₂-ПЭИ: C_{Cu}, мкг/0,1 г = 0 (1); 10 (2, 3); pH 6,0

СДО сорбента SiO₂-ПЭИ после извлечения Cu(I) в течение 20 мин не имеет выраженного максимума (рис. 4.34, кривая 2), а окрашивание поверхности сорбента SiO₂-ПЭИ в голубой цвет в процессе извлечения Cu(I) связано с ее окислением до Cu(II), как это отмечалось в работе [282].

Сорбционная емкость SiO₂-ПЭИ, по отношению к Cu(II), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составляет 167 мкмоль/г на новом сорбенте и 88 мкмоль/г на сорбенте, который хранился в течение года. Это связано с тем, что первичные и вторичные аминогруппы на ПЭИ могут легко вступать в реакцию с CO₂ воздуха с образованием карбамата, что потенциально влияет на адсорбционные характеристики ПЭИ [279]. При построении изотерм сорбции использовали сорбент с концентрацией первичных аминогрупп на поверхности SiO₂-ПЭИ ~ 316 мкмоль/г (массовая доля закрепленного ПЭИ 3,46 мас%). Таким образом, соотношение Cu(II) с NH₂-группами ~ 1:2.

Изотерма сорбции имеет S-образный вид (рис. 4.35), что может быть связано с наличием конкурирующих реакций в растворе и на поверхности сорбента.

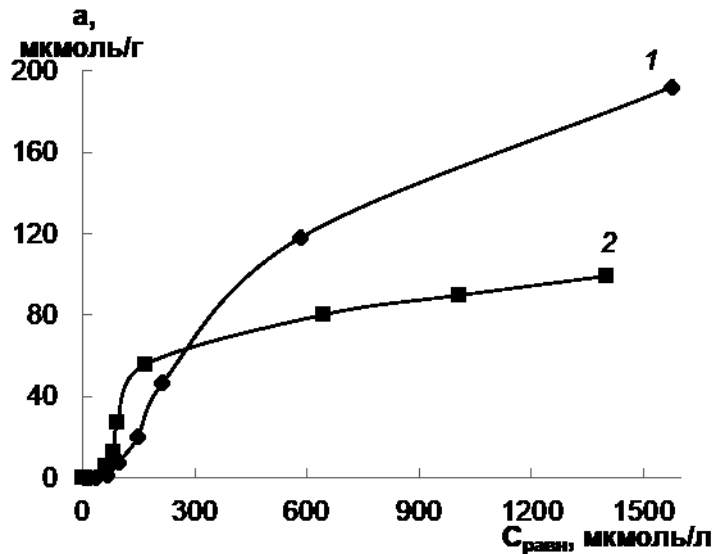


Рисунок 4.35. Изотерма сорбции Cu(II) на сорбенте SiO₂-ПЭИ, модифицированном 7 дней назад (1) и год назад (2)

Концентрирование Cu(II) в динамическом режиме. При концентрировании Cu(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ в динамическом режиме при пропускании 10–100 мл раствора с pH 6,0 или 8,0 достигается ее количественное извлечение (степень извлечения 95–98%), в то время как степень извлечения Cu(I) не превышала 24% из 10 мл раствора.

При пропускании 200 мл раствора Cu(II) с концентрацией 1 мкг/мл при pH 6,0 через колонку, заполненную 0,1 г SiO₂-ПЭИ, наблюдается ее количественное извлечение из 120 мл раствора (рис. 4.36 а). Дальнейшее увеличение исходной концентрации до 2, 5 и 10 мкг/мл приводит к снижению объема пропускаемого раствора до 60, 40 и 20 мл соответственно. При этом динамическая емкость сорбента SiO₂-ПЭИ, определенная до точки проскока, при pH 6,0 составляет 19 мкмоль/г. При pH 8,0 увеличение концентрации Cu(II) в исходном растворе не приводит к значительному снижению пропускаемого объема раствора. Динамическая сорбционная емкость SiO₂-ПЭИ по отношению к Cu(II) при исходной концентрации 1 мкг/мл составляет ~32 мкмоль/г, при исходной концентрации Cu(II) 2 мкг/мл – 50 мкмоль/г.

Такое различие в степени извлечения Cu(II) при различных pH, вероятно, связано с тем, что ее сорбция при pH 6,0 происходит только за счет комплексообразования с аминогруппами ПЭИ, а при pH 8,0 извлечение меди происходит не только за счет

комплексобразования, но и за счет гидролитического осаждения. С увеличением концентрации Cu(II) в растворе при $\text{pH } 8,0$ увеличивается степень ее гидролиза, и как следствие происходит увеличение сорбированного ее количества.

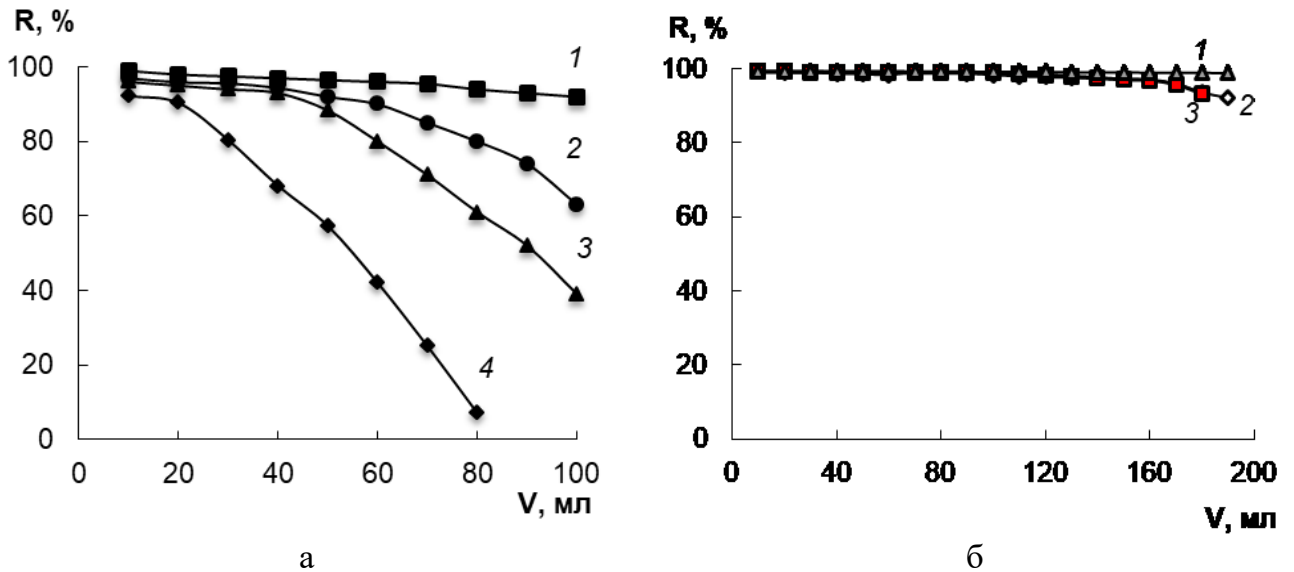


Рисунок 4.36. Зависимость степени извлечения Cu(II) сорбентом SiO_2 -ПЭИ от объема раствора при $\text{pH } 6,0$ (а), $\text{pH } 8,0$ (б): $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, C_{Cu} , мкг/мл = 1,0 (1); 2,0 (2); 5,0 (3); 10,0 (4)

Для определения влияния скорости потока раствора на степень извлечения 2,0 мкг/мл Cu(II) через колонку с 0,1 г сорбента ПЭИ пропускали растворы при $\text{pH } 6$ и $\text{pH } 8$ (рис. 4.37). При $\text{pH } 6$ на сорбционное извлечение Cu(II) значительное влияние оказывает скорость потока раствора.

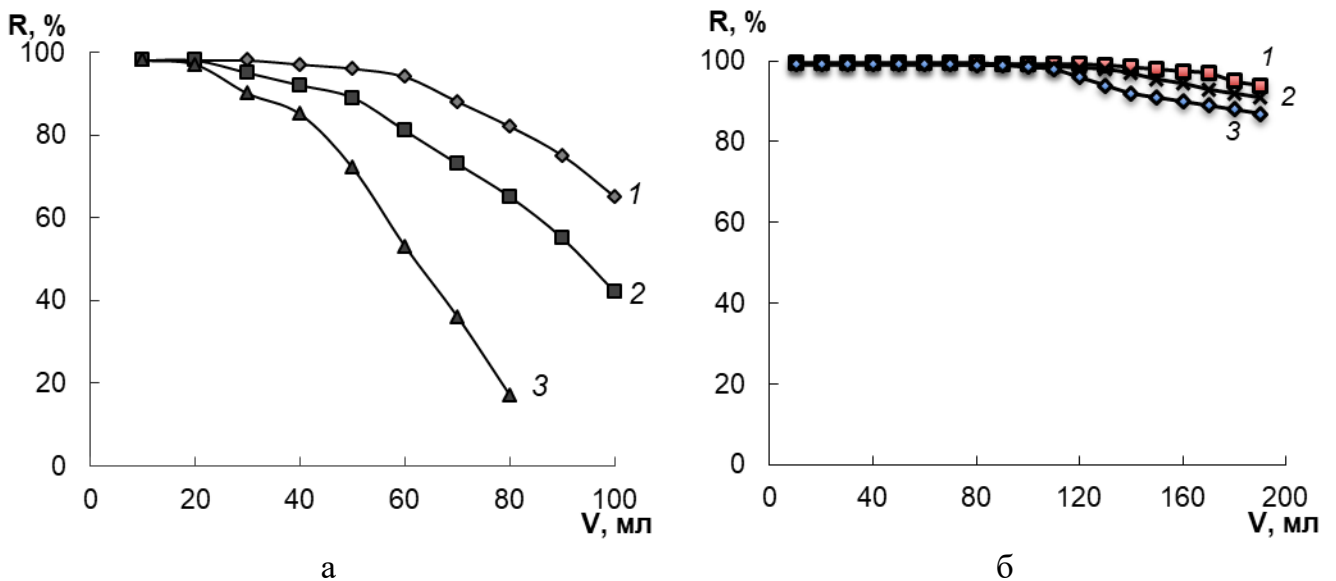


Рисунок 4.37. Зависимость степени извлечения Cu(II) сорбентом SiO_2 -ПЭИ от скорости потока раствора при $\text{pH } 6$ (а), $\text{pH } 8$ (б): $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, C_{Cu} , мкг/мл = 2,0, $v_{\text{потока}}=0,6$ (1); 1,2 (2); 2 (3) мл/мин

Увеличение скорости потока раствора до 1 мл/мин приводит к уменьшению объема пропускаемого раствора (до точки проскока) с 60 до 30 мл, а динамическая сорбционная емкость SiO_2 -ПЭИ по отношению к Cu(II) уменьшается в 2 раза с 19 до 10 мкмоль/г. Дальнейшее увеличение скорости до 2 мл/мин приводит к проскоку меди уже при пропускании через колонку 20 мл раствора. При pH 8 изменение скорости потока раствора не оказывает такого значительного влияния на извлечение меди, как при pH 6. Увеличение скорости с 0,6 до 2 мл/мин приводит к уменьшению динамической сорбционной емкости SiO_2 -ПЭИ по меди с 50 мкмоль/г до 35 мкмоль/г.

Заключение к главе 4

Кремнеземы, модифицированные полиаминами, обладают высокой сорбционной способностью по отношению к анионным формам химических элементов: кислородсодержащим соединениям элементов в высших степенях окисления, например, Cr(VI) , As(V) и Se(VI) , анионным хлоридным комплексам платиновых металлов, а также анионным комплексам ионов металлов с органическими реагентами. Отсутствие заметного извлечения катионов металлов, а также нейтральных соединений химических элементов позволяет использовать неорганические оксиды, модифицированные полиаминами, для разделения анионных, катионных и нейтральных форм химических элементов.

Кремнеземы, модифицированные полиаминами, количественно извлекающие Cr(VI) , As(V) и Se(VI) в диапазоне pH 3–7, могут использоваться для их отделения от Cr(III) , As(III) и Se(IV) . Извлечение анионных хлорокомплексов платиновых металлов аминированным кремнеземом позволяет проводить их отделение от преобладающих количеств катионов цветных и ряда других металлов.

Различие в кинетике сорбции Cu(II) и Cu(I) сорбентом SiO_2 -ПЭИ может эффективно использоваться для определения форм меди в растворах в зависимости от степени ее окисления.

ГЛАВА 5 ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ОКСИДАМИ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПОЛИАМИНАМИ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СУЛЬФО- И КАРБОКСИПРОИЗВОДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Для эффективного концентрирования и извлечения заданных микрокомпонентов системы и отделения их от сопутствующих макрокомпонентов целесообразно применение комплексообразующих сорбентов с функциональными группами селективными к одному или группе выделяемых элементов. Неорганические оксиды, последовательно модифицированные полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами, могут быть применены для этих целей. Нековалентное закрепление сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов происходит с сохранением их хромофорных свойств. Закрепленные на поверхности аминированных оксидов органические реагенты устойчивы в водных и солевых растворах, что позволяет проводить сорбцию элементов из данных сред. При закреплении соответствующего комплексообразующего реагента существует возможность предсказания физико-химических и аналитических свойств получаемого сорбента.

5.1. Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными N-гетероциклическими основаниями

Для селективного концентрирования железа, находящегося в степени окисления +2, и меди, находящейся в степени окисления +1, успешно применяются сорбенты с функциональными группами N-гетероциклических органических оснований. Для сорбционного концентрирования Fe(II) из водных растворов предложены сорбенты различной природы с закрепленными группами 1,10-фенантролина, 2,2'-дипиридила, пиридилтриазина и их производными [283-287]. Железо(II) взаимодействует с атомами азота в гетероциклах этих реагентов с образованием устойчивых интенсивно окрашенных комплексных соединений.

Наиболее специфичными реагентами для селективного концентрирования Cu(I) являются купроин (2,2'-дихинолил), неокупроин (2,9-диметил-1,10-фенантролин),

батокупроин (2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролин) и их производные. Замещение атомов водорода в молекуле 1,10-фенантролина в положении 2 и 9 на метильные группы делает последний реагент нереакционноспособными по отношению к ионам Fe(II).

5.1.1 Концентрирование Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами Феррозина и Ферен С

Сорбенты на основе неорганических оксидов с функциональными группами Феррозина и Ферен С извлекают Fe(II) в области pH 1,0–8,0. Наиболее широкий диапазон количественного извлечения Fe(II) (степень извлечения $\geq 98\%$) достигается для сорбентов на основе оксидов кремния и алюминия: SiO₂-ПГМГ-Фз, Al₂O₃-ПГМГ-Фз и SiO₂-ПГМГ-ФС, Al₂O₃-ПГМГ-ФС и составляет pH 2,5–7,5 (рис. 5.1а, б). Для сорбентов ZrO₂-ПГМГ-Фз и ZrO₂-ПГМГ-ФС количественное извлечение Fe(II) достигается в диапазоне pH 2,5–7,0, а для TiO₂-ПГМГ-Фз и TiO₂-ПГМГ-ФС – pH 2,5–5,5.

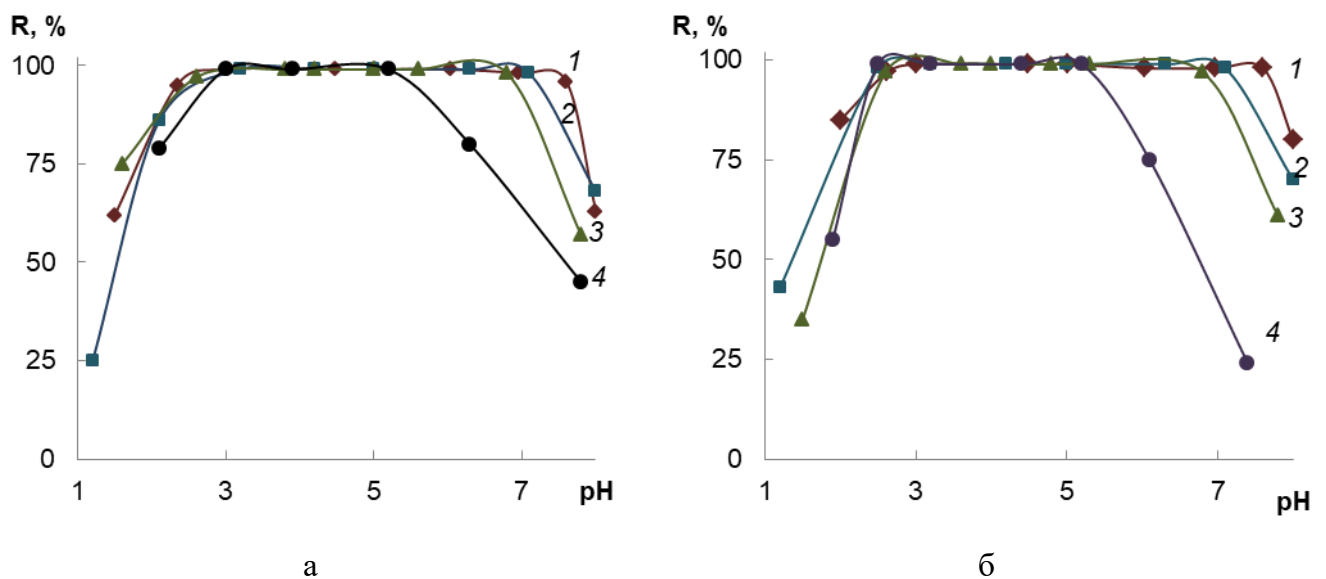


Рисунок 5.1. Степень извлечения Fe(II) в зависимости от pH неорганическими оксидами (SiO₂ (1), Al₂O₃ (2), ZrO₂ (3), TiO₂ (4)), модифицированными ПГМГ и Феррозином (а) или Ферен С (б): C_{Fe} = 0,1 мкг/мл, m_{сорб} = 0,1 г, V = 10 мл, 0,01 М NH₂OH

Для предотвращения окисления Fe(II) до Fe(III) кислородом воздуха сорбционное концентрирование Fe(II) проводили в присутствии гидросиламина. Концентрация гидросиламина в растворе в диапазоне 0,005–0,1 М не влияет на степень извлечения Fe(II).

Время установления сорбционного равновесия Fe(II) зависит от количества закрепленного реагента на поверхности сорбентов и природы неорганического оксида. На примере сорбентов на основе оксидов кремния и алюминия (рис. 5.2 и 5.3) показано влияние количества закрепленного органического реагента на время установления сорбционного равновесия. Количественное извлечение Fe(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-Фз и SiO₂-ПГМГ-ФС достигается в течение 5 мин при концентрации реагента $\geq 14,4$ мкмоль/г (рис. 5.2, кривая 5). Уменьшение поверхностной концентрации реагентов в два раза приводит к увеличению времени установления сорбционного равновесия до 40 мин. При поверхностной концентрации органических реагентов менее 4 мкмоль/г (соотношение на поверхности Fe:Реагент = 1:40) количественного извлечения Fe(II) не удается достичь даже за время сорбции 120 мин.

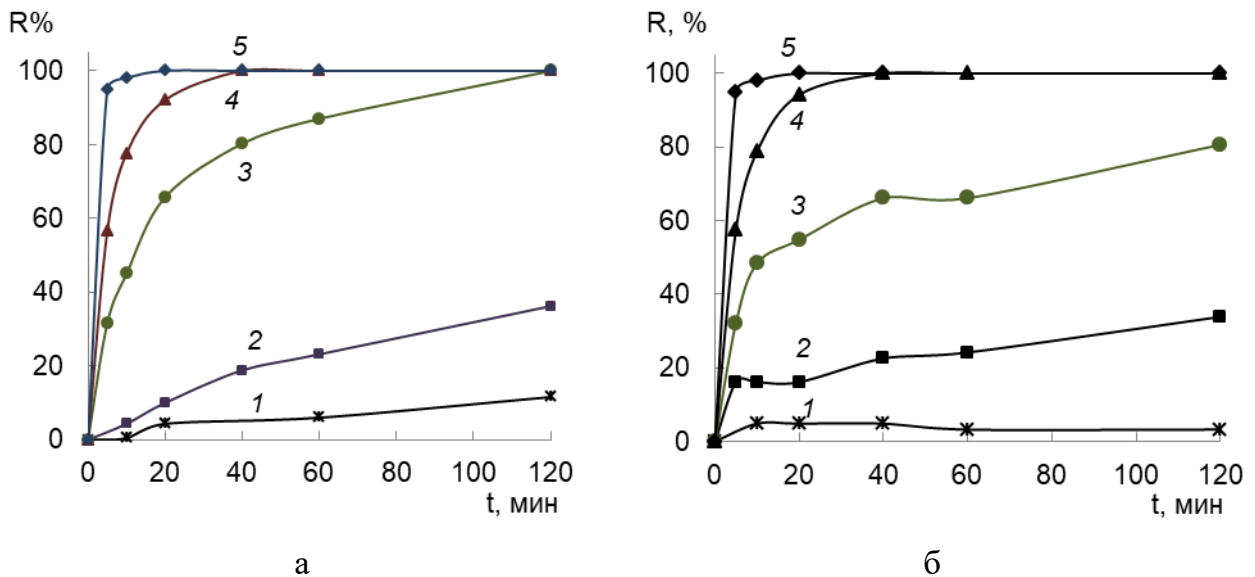


Рисунок 5.2. Степень извлечения Fe(II) в зависимости от времени контакта фаз при различной поверхностной концентрации Феррозина (а) и Ферен С (б) на SiO₂-ПГМГ: 0,27 (1), 0,9 (2), 3,6 (3), 7,2 (4), 14,4 (5) мкмоль/г. C_{Fe} = 0,5 мкг/0,1 г, V = 10 мл, pH 3,0

Аналогичные закономерности наблюдаются и при концентрировании Fe(II) модифицированным Al₂O₃. При поверхностной концентрации реагента 0,3 мкмоль/г степень извлечения железа в независимости от природы реагента составляет 22 % (рис. 5.3, кривая 1) при времени контакта фаз 10 минут и не увеличивается при дальнейшем перемешивании в течение часа. Увеличение поверхностной концентрации реагентов в 6 раз не приводит к заметному увеличению степени извлечения, которая не превышает 27 % (рис. 5.3, кривая 2). При поверхностной концентрации Феррозина и

Ферен С более 20 мкмоль/г количественное (98–99%) извлечение Fe(II) достигается при времени контакта фаз 10 мин (рис. 5.3, кривые 3–4).

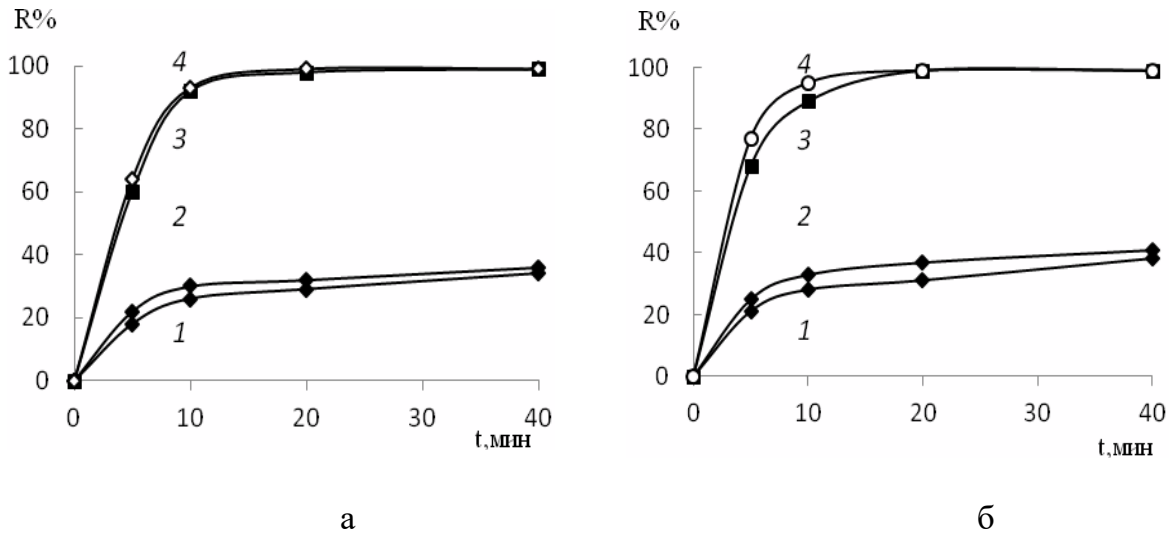


Рисунок 5.3. Зависимости степени извлечения Fe(II) сорбентом Al₂O₃-ПГМГ-Фз (а) и Al₂O₃-ПГМГ-ФС (б) от времени контакта фаз при разных поверхностных концентрациях реагента: 0,3 (1); 1,8 (2); 20 (3); 36 (4) мкмоль/г
 $C_{\text{Fe(II)}} = 0,1$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл

При максимальной поверхностной концентрации Феррозина и Ферен количественное извлечение Fe(II) сорбентами на основе ZrO₂-ПГМГ и TiO₂-ПГМГ достигается за 10 и 15 мин соответственно.

Процессы, происходящие на поверхности сорбента, отличаются от процессов комплексообразования в растворах, в которых время образования комплексов не превышает 5 мин уже при соотношении Fe:Реагент = 1:40.

Проведены исследования по влиянию температуры растворов на степень извлечения железа сорбентами с поверхностной концентрацией 1,8 мкмоль/г при соблюдении условия $C_{\text{Fe}} \ll C_L$. Увеличение температуры с 25°C до 60°C приводит к увеличению степени извлечения Fe(II) практически в 2,5 раза (рис. 5.4). Аналогичная зависимость наблюдается и для сорбентов с поверхностной концентрации 0,3 мкмоль/г. При максимальном заполнении поверхности сорбента реагентом изменение температуры не влияет на степень извлечения и время установления сорбционного равновесия.

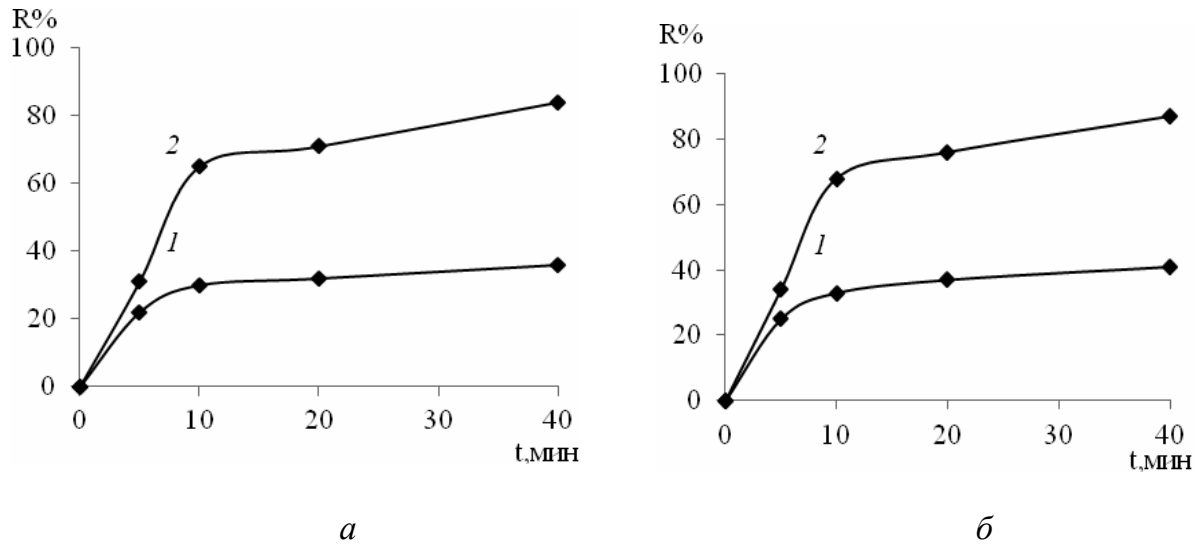


Рисунок 5.4. Зависимости степени извлечения Fe(II) сорбентами Al₂O₃-ПГМГ-Фз (а) и Al₂O₃-ПГМГ-ФС (б) от времени контакта фаз при разных температурах: 25 °С (1), 60 °С (2): $C_{\text{реаг}} = 1,8$ мкмоль/г; $C_{\text{Fe(II)}} = 0,05$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл

Сорбционная емкость сорбентов по отношению к Fe(II), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, приведена в таблице 5.1. Изотермы сорбции Fe(II), построенные в оптимальных условиях, на всех матрицах имеют L-образный вид. Сопоставление сорбционной емкости сорбентов по Fe(II) с поверхностной концентрацией реагентов свидетельствует об образовании комплексов на поверхности стехиометрии Fe(II):Реагент=1:3. Комплексы Fe(II) с Фз и ФС аналогичного состава образуются в водных растворах [288].

Таблица 5.1. Сорбционная емкость неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и Феррозином или Ферен С, по отношению к Fe(II)

Сорбент	Количество реагента, мкмоль/г	Сорбционная емкость, мкмоль/г
SiO ₂ -ПГМГ-Фз	20,3	6,6
SiO ₂ -ПГМГ-ФС	20,3	6,3
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Фз	14	4,5
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-ФС	14	4,4
ZrO ₂ -ПГМГ- Фз	5,1	1,6
ZrO ₂ -ПГМГ- ФС	5,2	1,6

Методом сдвига равновесия в варианте спектроскопии диффузного отражения определено соотношение Fe(II):Реагент и условная константа устойчивости ($\lg\beta$) по графику зависимости $\lg(\Delta F(R)_i/(\Delta F(R)_{\text{max}}-\Delta F(R)_i)) - \lg C_{\text{Реагента}}$, где $\Delta F(R)_{\text{max}}$ – разность

функций $F(R)$ максимального значения и контрольного опыта, $\Delta F(R)_i$ – разность между значениями $F(R)$ i -го и контрольного опытов (рис. 5.5). По тангенсу угла наклона прямой определена стехиометрия комплекса Fe(II) с органическими реагентами, равная 1:3. Значения условной константы устойчивости поверхностных комплексов Fe(II) определяли по отсекаемому отрезку на оси ординат. Исходя из уравнения $\lg(\Delta F(R)_i/(\Delta F(R)_{\max} - \Delta F(R)_i)) = \lg\beta \cdot m/V + \lg[\text{Реагента}]_s$, значение $\lg\beta \cdot m/V$ численно равно отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат. Поскольку отношение m/V равно 10^{-2} , то $\lg\beta = 19,3 \pm 0,5$ для Fe[Фз]₃ и $\lg\beta = 18,5 \pm 0,5$ для Fe[ФС]₃. Полученные значения условных констант устойчивости согласуются с данными [288] для этих комплексов в растворе.

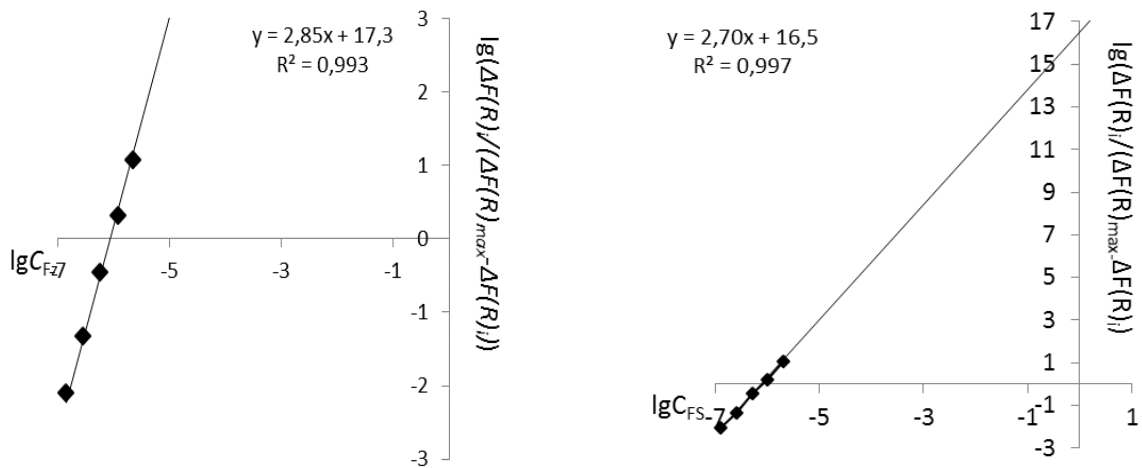
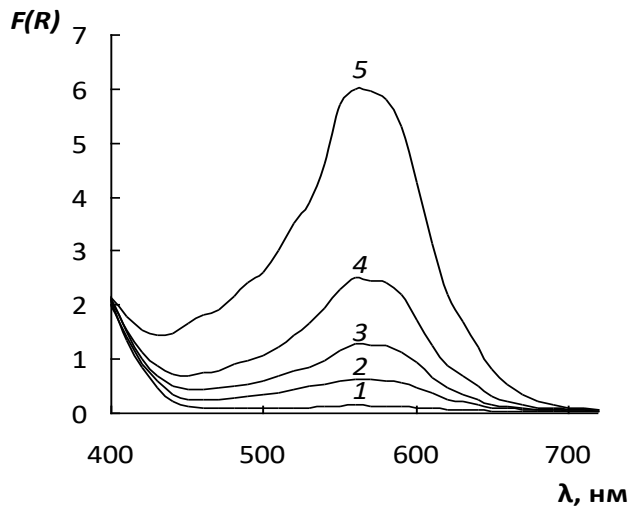


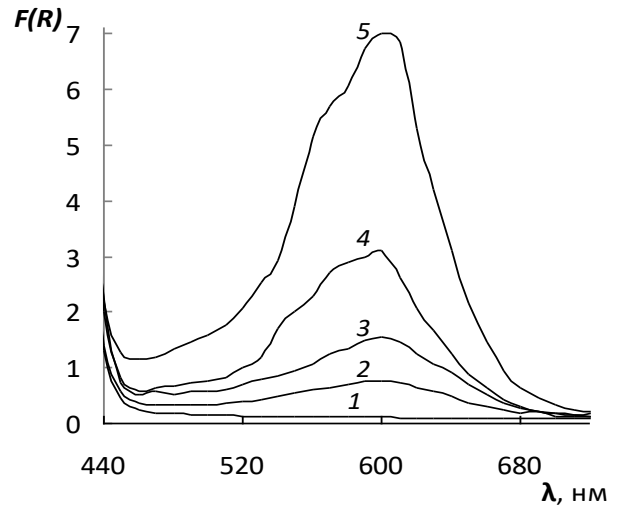
Рисунок 5.5. Определение условной константы устойчивости и соотношения компонентов в комплексе Fe(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Фз (а) и SiO₂-ПГМГ-ФС (б) методом сдвига равновесия в варианте спектроскопии диффузного отражения:

$$C_{\text{Fe}}=1 \text{ мкг}, m_{\text{сорб}}=0,1 \text{ г}, 0,01 \text{ М NH}_2\text{OH}, \text{pH } 3,5$$

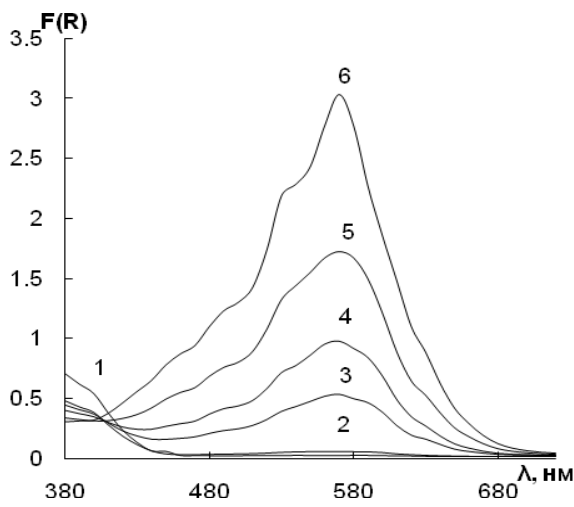
В процессе сорбции Fe(II) поверхность сорбентов, модифицированных Феррозином, окрашивается в сиреневый цвет, а сорбентов, модифицированных Ферен С – в синий цвет. СДО поверхностного комплекса Fe(II) с Феррозином представляет собой широкую полосу с максимумом при 560 нм, а комплекса Fe(II) с Ферен С – при 600 нм (рис. 5.6). Форма СДО и их максимумов не зависят от природы матрицы сорбентов SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ, ZrO₂-ПГМГ или TiO₂-ПГМГ. Спектры диффузного отражения комплексов Fe(II) с Ферен С или Fe(II) с Феррозином аналогичны спектрам поглощения этих комплексов в растворе.



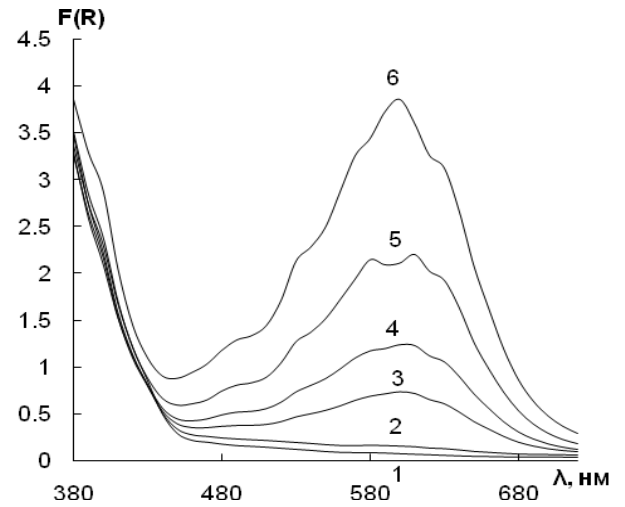
a - Al_2O_3 -ПГМГ- Fe_3



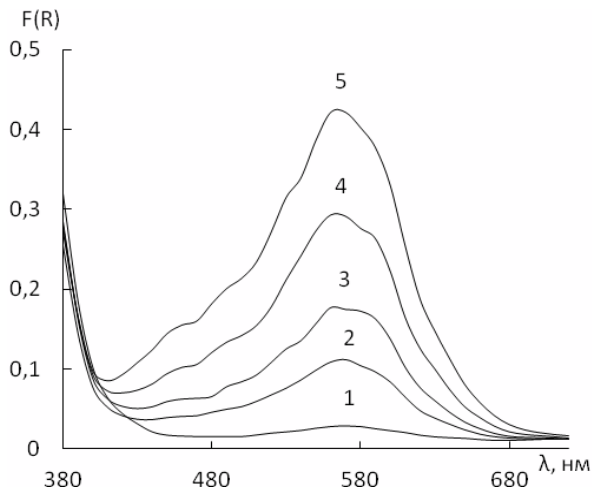
б - Al_2O_3 -ПГМГ- FeC



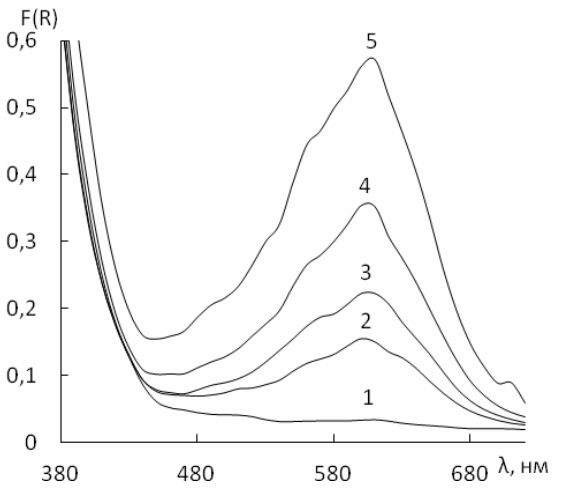
в - ZrO_2 -ПГМГ- Fe_3



з - ZrO_2 -ПГМГ- FeC



д - TiO_2 -ПГМГ- Fe_3



е - TiO_2 -ПГМГ- FeC

Рисунок 5.6. СДО комплекса Fe(II) на поверхности Al_2O_3 -ПГМГ- Fe_3 (*a*), Al_2O_3 -ПГМГ- FeC (*б*), ZrO_2 -ПГМГ- Fe_3 (*в*), ZrO_2 -ПГМГ- FeC (*з*), TiO_2 -ПГМГ- Fe_3 (*д*), TiO_2 -ПГМГ- FeC (*е*)

a, б: $C_{\text{Fe(II)}}$, мкг/0,1 г сорбента: 0 (1); 0,5 (2); 1 (3); 2 (4); 5 (5)

в, з: C_{Fe} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5), 4 (6)

д, е: C_{Fe} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 0,6 (2), 1 (3), 2 (4), 3,5 (5)

Неорганические оксиды, модифицированные только ПГМГ, извлекают комплексы Fe(II) с Феррозином и Ферен С, полученные в водных растворах в диапазоне pH 3,0–7,0. Спектроскопические характеристики поверхностных комплексов Fe(II) с Феррозином и Ферен С, полученных непосредственно на поверхности сорбентов, аналогичны спектроскопическим характеристикам извлеченных из раствора комплексов Fe[Фз]₃ и Fe[ФС]₃ сорбентами SiO₂-ПГМГ, что также подтверждает идентичность образующихся комплексов в растворе и на поверхности (рис. 5.7).

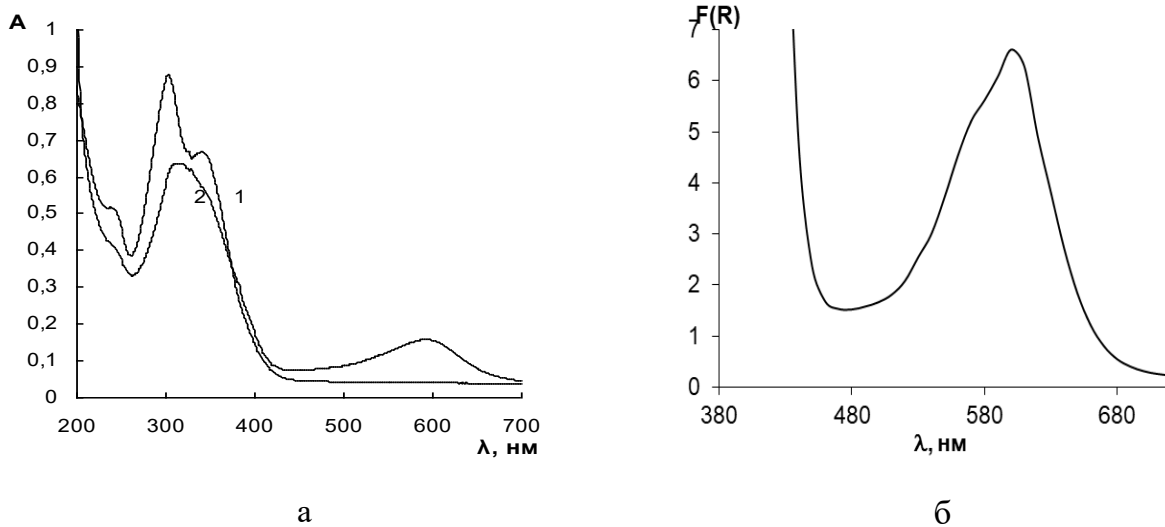


Рисунок 5.7. Спектры поглощения Ферен С (1) и комплекса Fe[ФС]₃ (2) в водном растворе (а) и СДО поверхностного комплекса Fe[ФС]₃ после его извлечения из раствора сорбентом SiO₂-ПГМГ (б): C_{ФС} = 32 мкМ/л, C_{Fe} = 4,4 мкМ/л, m_{сорб} = 0,1 г

Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Fe(II) на сорбентах SiO₂-ПГМГ-Фз, SiO₂-ПГМГ-ФС и Al₂O₃-ПГМГ-Фз, Al₂O₃-ПГМГ-ФС развивается в диапазоне pH 3,0–6,0 (рис. 5.8), для сорбентов на основе ZrO₂-ПГМГ и TiO₂-ПГМГ с функциональными группами Феррозина и Ферен С – при pH 3,0–5,0. При значениях pH < 3 и pH > 6,5 происходит частичная десорбция Феррозина и Ферен С в раствор. Образование окрашенного комплекса Fe(II) с реагентами происходит как на поверхности, так и в растворе при pH > 6,5. Сорбенты на основе кремнезема имеют более интенсивную окраску по сравнению с другими матрицами. Интенсивность окраски сорбентов при одинаковой концентрации Fe(II) на поверхности снижается в ряду SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂, а значения ΔF(R) поверхностных комплексов Fe(II) на сорбентах с функциональными группами Ферен С выше, чем на сорбентах с функциональными группами Феррозина (рис. 5.6, 5.8).

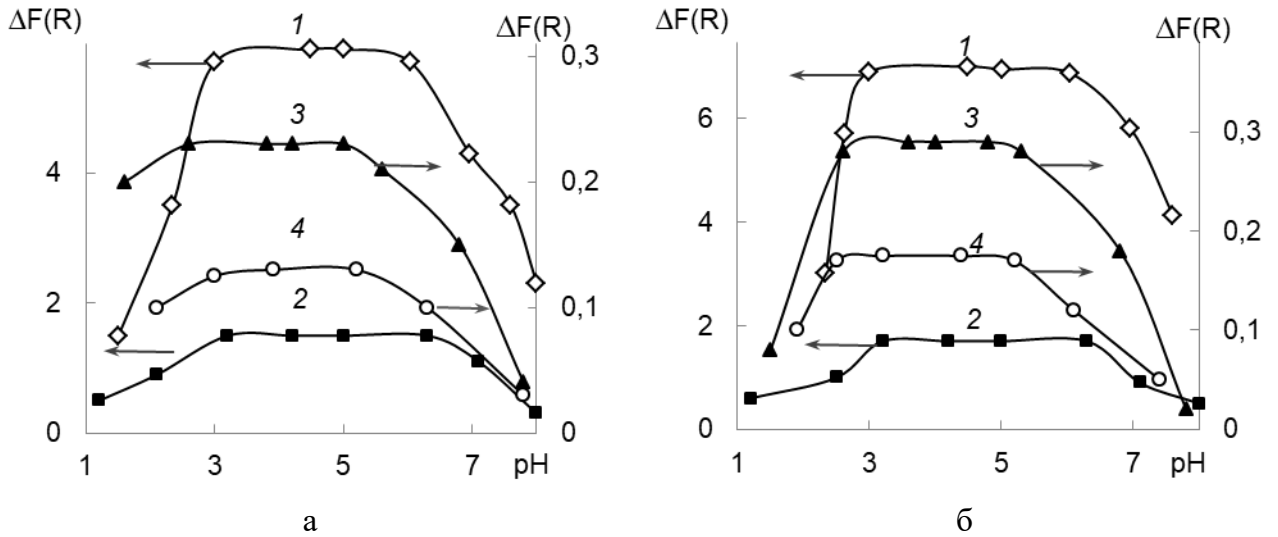


Рисунок 5.8. Влияние pH на $\Delta F(R)$ поверхностного комплекса Fe(II) на неорганических оксидах SiO_2 (1), Al_2O_3 (2), ZrO_2 (3), TiO_2 (4), модифицированных ПГМГ и Феррозином (а) и Ферен С (б): $C_{\text{Fe}} = 1,5 \text{ мкг}/0,1 \text{ г}$; pH 3,5

Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, зависит от концентрации органического реагента на поверхности и достигается при его максимальной концентрации за время контакта фаз 10 мин для сорбентов SiO_2 -ПГМГ-Фз и SiO_2 -ПГМГ-ФС и 20 мин для остальных матриц. Сорбенты с концентрацией групп меньше 7,2 мкмоль/г не достигают максимальной окраски даже за время контакта фаз 120 мин (рис.5.9). Концентрация гидроксиламина в растворе до 0,1 М не влияет на интенсивность окраски его поверхностных комплексов.

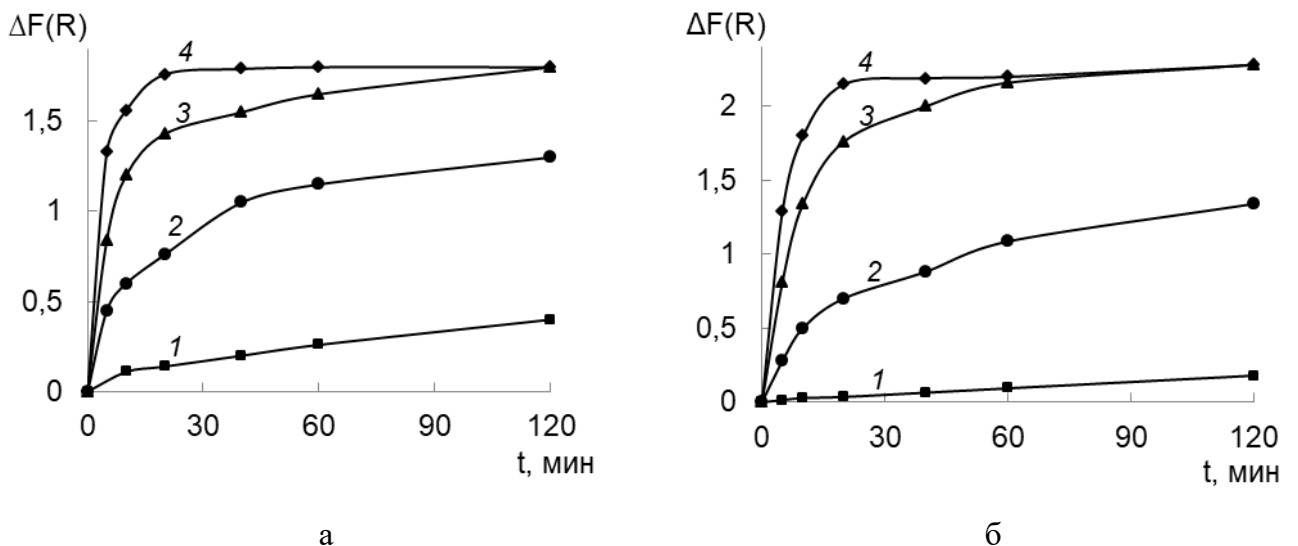


Рисунок 5.9. Зависимость $\Delta F(R)$ комплексов Fe(II) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Фз (а) и SiO_2 -ПГМГ-ФС (б) от времени контакта фаз: $C_{\text{Fe}} = 0,05 \text{ мкг}/\text{мл}$; $C_{\text{Реагент}}$, мкмоль/г: 0,9 (1), 3,6 (2), 7,2 (3), 14,4 (4); $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; $V = 10 \text{ мл}$; pH 3,5

Образующиеся на поверхности комплексы Fe(II)-Феррозин и Fe(II)-Ферен С достаточно устойчивы к воздействию кислых сред. В 1 М кислотах десорбируется порядка 10% металла. Это связано с достаточно высокими условными константами устойчивости комплексов, а также с высоким отрицательным зарядом данных комплексов на поверхности $[\text{Fe}(\text{Фз})_3]^{4-}$ и $[\text{Fe}(\text{ФС})_3]^{4-}$ за счет чего увеличивается их сила взаимодействия с положительно заряженной поверхностью.

5.1.2 Концентрирование Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты

Максимальная степень извлечения Fe(II) неорганическими оксидами, последовательно модифицированными ПГМГ и БатофенС, достигается из растворов с рН 4,0–6,5 и составляет 97–98% (рис. 5.10). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин для сорбентов SiO_2 -ПГМГ-БФС и Al_2O_3 -ПГМГ-БФС и 10 мин для ZrO_2 -ПГМГ-БФС и TiO_2 -ПГМГ-БФС. Гидроксиламин в широком диапазоне концентраций ($1 \cdot 10^{-4}$ – $5 \cdot 10^{-1}$ М) не влияет на степень извлечения Fe(II), что позволяет использовать его в качестве восстановителя Fe(III). В оптимальных условиях сорбции коэффициенты распределения составляют $5 \cdot 10^3$ – $1 \cdot 10^4$ см³/г.

Сорбционная емкость сорбентов по отношению к Fe(II) зависит от количества, закрепленного на поверхности БФС. В качестве примера на рисунке 5.11 приведены изотермы сорбции Fe(II) на сорбенте SiO_2 -ПГМГ-БФС с разным числом функциональных групп на поверхности. Как видно из рисунка, сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 3,5 мкмоль/г для поверхностной концентрации БатофенС 11 мкмоль/г и 4,8 мкмоль/г для поверхностной концентрации БатофенС 15 мкмоль/г. Сопоставление сорбционной емкости по Fe(II) с количеством БатофенС, закрепленного на поверхности кремнезема, позволяет сделать вывод об образовании комплексов состава Fe:БФС=1:3 на поверхности сорбента. Коэффициент распределения, рассчитанный по начальному участку изотермы сорбции, составляет $1,8 \cdot 10^4$ см³/г.

Методом насыщения установлено, что на поверхности сорбентов Al_2O_3 -ПГМГ-БФС, ZrO_2 -ПГМГ-БФС и TiO_2 -ПГМГ-БФС образуется комплекс Fe(II) стехиометрии Fe(II):БФС=1:3. Аналогичный комплекс Fe(II) с БатофенС образуется в водных растворах [193]. Сорбционная емкость Al_2O_3 -ПГМГ-БФС, ZrO_2 -ПГМГ-БФС по

отношению к Fe(II) при концентрации реагента 4,7 мкмоль/г составляет 1,52 и 1,47 мкмоль/г, соответственно. Сорбционная емкость TiO₂-ПГМГ-БФС по отношению к Fe(II) равна 0,8 мкмоль/г при концентрации функционального реагента 2,6 мкмоль/г.

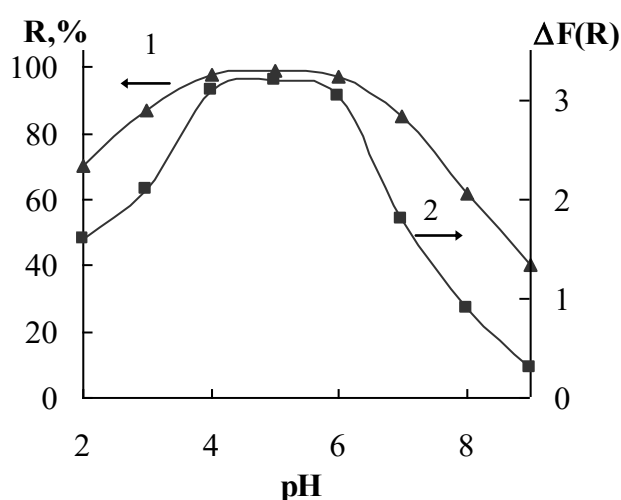


Рис. 5.10

Рисунок 5.10. Зависимости степени извлечения Fe(II) (1) и $\Delta F(R)$ поверхностного комплекса Fe(II) (2) от pH на SiO₂-ПГМГ-БФС: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $C_{\text{Fe}} = 0,1$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $0,01$ М NH₂OH

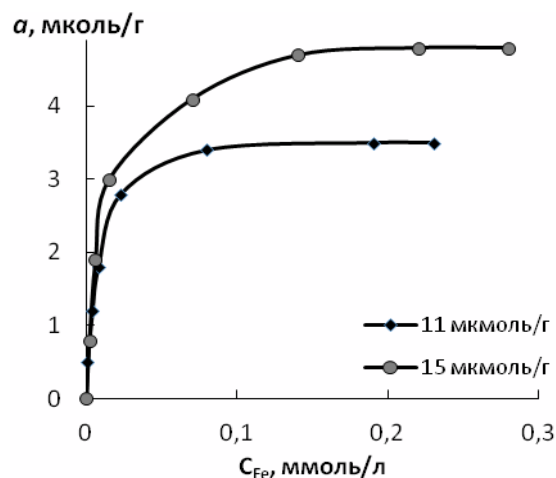


Рис. 5.11

Рисунок 5.11. Изотерма сорбции Fe(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-БФС при разной поверхностной концентрации реагента: $C_{\text{БФС}} = 11, 15$ мкмоль/г; pH 5,2; $0,1$ М NH₂OH

В процессе сорбции на поверхности сорбентов образуются окрашенные в красный цвет комплексы Fe(II) с БатофенС, а интенсивность окраски сорбентов зависит от наличия гидроксилamina и порядка сливания реагентов. При сорбции Fe(III) в отсутствие гидроксилamina на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-БФС в диапазоне pH 3,0–4,0 наблюдается окрашивание сорбента в красный цвет, свидетельствующий о прохождении реакции восстановления Fe(III) до Fe(II) и образовании фенантролината Fe(II). Протекание реакции комплексообразования в отсутствие гидроксилamina определяется восстановительными свойствами самого реагента. Увеличение pH до 6 приводит к уменьшению интенсивности окраски и ее практически полному исчезновению при pH 7, вероятно, из-за гидролиза Fe(III) в растворе и образования его мало реакционноспособных гидролизованных форм.

При восстановлении Fe(III) гидроксилamiном при pH 3,0, доведении до pH 4,0–8,0 и проведении сорбции максимальная интенсивность окраски комплексов Fe(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-БФС достигается в диапазоне pH 4,0–6,0 (рис. 5.10); на Al₂O₃-ПГМГ-БФС, ZrO₂-ПГМГ-БФС, TiO₂-ПГМГ-БФС наблюдается в тех же диапазонах pH, что извлечение Fe(II), при pH 5,0–6,0 (рис. 5.12). При pH > 6 происходит снижение

интенсивности полосы поглощения вплоть до полного исчезновения окраски при рН 9. При значениях рН < 4 и рН > 7 реагент частично десорбируется в раствор, что приводит к образованию окрашенного комплекса Fe(II) с БФС на поверхности сорбента и в растворе. Кроме того, при рН < 3 происходит протонизация реагента и уменьшается его комплексообразующая способность. Оптимальные условия образования окрашенного комплекса Fe(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-БФС совпадают с областью его количественного извлечения, но имеют более узкий диапазон по сравнению с диапазоном рН образования комплекса Fe(II) с БФС в водном растворе (рН 3,0–9,0).

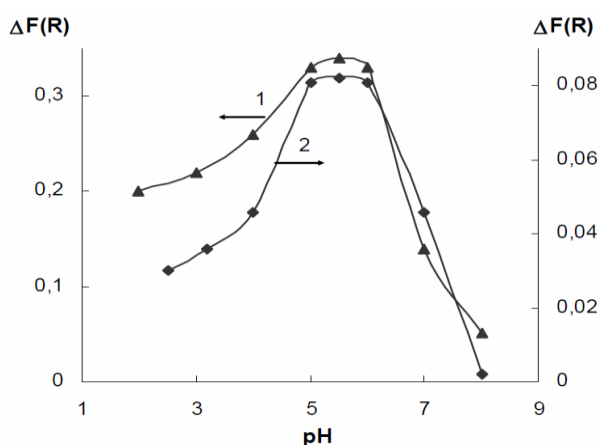


Рисунок 5.12. Зависимость $\Delta F(R)$ поверхностного комплекса Fe(II) от pH на ZrO₂-ПГМГ-БФС (1), TiO₂-ПГМГ-БФС (2): $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $C_{\text{Fe}} = 0,1$ мкг/мл; $V = 10$ мл; $C_{\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}} = 0,1$ М

Интенсивность окраски поверхностных комплексов Fe(II) с БФС снижается в ряду SiO₂-ПГМГ > Al₂O₃-ПГМГ > ZrO₂-ПГМГ > TiO₂-ПГМГ. Спектр диффузного отражения поверхностных комплексов Fe(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-БФС представляет собой широкую полосу с выраженным максимумом при 530 нм (рис. 5.13). На поверхности ZrO₂-ПГМГ-БФС, TiO₂-ПГМГ-БФС и Al₂O₃-ПГМГ-БФС максимум спектра диффузного отражения расположен при 540 нм (рис. 5.14). Максимумы спектров поглощения поверхностных комплексов Fe(II) сдвинуты в коротковолновую область по сравнению с максимумом спектра поглощения водного раствора комплекса Fe(II) с БФС, расположенного при 550 нм (рис. 5.14).

Синтезированный в растворе комплекс Fe(II) с БатофенС количественно извлекается сорбентами SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ, ZrO₂-ПГМГ, TiO₂-ПГМГ в тех же диапазонах pH, что при сорбции Fe(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-БФС, Al₂O₃-ПГМГ-БФС, ZrO₂-ПГМГ-БФС и TiO₂-ПГМГ-БФС, но не извлекается немодифицированным ПГМГ силикагелем. Это обусловлено отталкиванием отрицательно заряженного комплекса от гидроксильных групп поверхности неорганического оксида. Сорбированный на поверхности SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ, ZrO₂-ПГМГ, TiO₂-ПГМГ препаративно

синтезированный комплекс Fe(II) с БатофенС имеет те же спектроскопические характеристики, что и комплекс, образующийся на поверхности SiO₂-ПГМГ-БФС, ZrO₂-ПГМГ-БФС, TiO₂-ПГМГ-БФС и Al₂O₃-ПГМГ-БФС в процессе сорбции Fe(II). Это подтверждает идентичность образующихся комплексов Fe(II) с БатофенС в растворе и на поверхности модифицированных сорбентов.

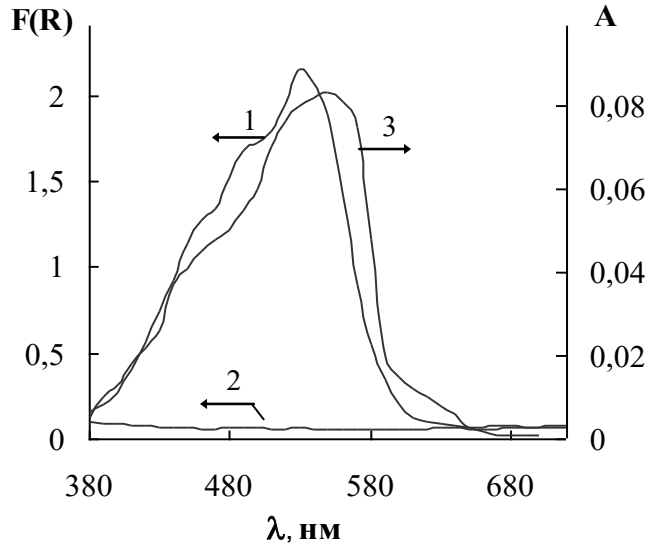


Рис. 5.13

Рисунок 5.13. СДО поверхностного комплекса Fe(II) (1) на SiO₂-ПГМГ-БФС и спектр поглощения комплекса Fe(II) с БатофенС в водном растворе (3): $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; C_{Fe} , мкг/мл: 0,05 (1), 0 (2), 0,2 (3); $V = 10$ мл; pH 5,2; 0,01 М NH₂OH

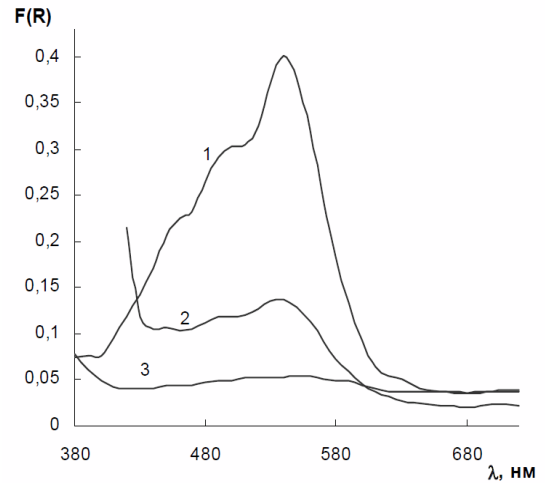


Рис. 5.14

Рисунок 5.14. СДО комплекса Fe(II) на поверхности ZrO₂-ПГМГ-БФС (1) и TiO₂-ПГМГ-БФС (2, 3): C_{Fe} , мкг/ 0,1 г: 1 (1, 2), 0 (3); $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; pH 5,5; 0,01 М NH₂OH

Сорбция Fe(II) кремнеземной тканью, модифицированной ПГМГ и БатофенС. Максимальная степень (80 %) извлечения Fe(II) материалом Supersil S, модифицированным ПГМГ и БФС (SS-ПГМГ-БФС), достигается в диапазоне pH 4,0–5,0 при времени контакта фаз 10 мин.

Сопоставление сорбционной емкости по Fe(II) с количеством БатофенС (7 мкмоль/г), закрепленного на поверхности кремнеземной ткани, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности комплексов состава Fe:БФС=1:3.

В процессе сорбции Fe(II) поверхность SS-ПГМГ-БФС окрашивается в ярко-розовый цвет, соответствующий комплексу Fe(II) с БатофенС. Спектр диффузного отражения поверхностного комплексов Fe(II) на сорбенте SS-ПГМГ-БФС, представляет собой широкую полосу с максимумом при 530 нм (рис. 5.15). Аналогичная полоса с максимумом наблюдается в СДО комплекса Fe(II) и на поверхности других

неорганических оксидов с функциональными группами БФС. При этом максимальная интенсивность окраски поверхности сорбента SS-ПГМГ-БФС наблюдается в диапазоне pH 3,0–6,0.

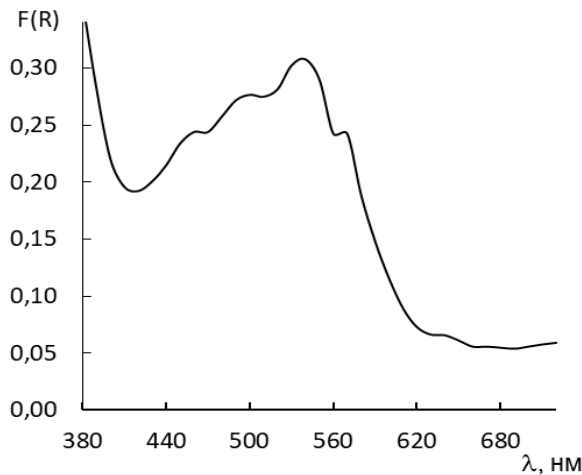


Рисунок 5.15. СДО поверхностного комплекса Fe(II) на SS-ПГМГ-БФС:
 $m_{\text{тк}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $C_{\text{Fe}} = 0,5$ мкг/мл; $t_{\text{сорб}} = 10$ мин

Таким образом, не зависимо от вида матрицы сорбента на поверхности сорбентов образуются комплексы аналогичные данным комплексам в водном растворе по составу и спектроскопическим характеристикам.

5.1.3 Концентрирование Cu(I), Cu(II) неорганическими оксидами с функциональными группами 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислоты

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Cu(I) в присутствии восстановителя гидроксиламина гидрохлорида 0,005–0,1 М не превышает 5 мин для сорбентов SiO₂-ПГМГ-БКС, Al₂O₃-ПГМГ-БКС и 10 мин для сорбентов ZrO₂-ПГМГ-БКС и TiO₂-ПГМГ-БКС.

Количественное извлечение ($\geq 98\%$) Cu(I) в присутствии гидроксиламина сорбентом SiO₂-ПГМГ-БКС достигается в диапазоне pH 2,0–7,0 (рис. 5.16). При использовании сорбентов на основе других неорганических оксидов диапазон количественного извлечения уменьшается и составляет pH 3,0–7,0 для Al₂O₃-ПГМГ-БКС, pH 4,5–7,0 для ZrO₂-ПГМГ-БКС и TiO₂-ПГМГ-БКС. Медь(II) также извлекается сорбентами с функциональными группами БКС. Максимальная степень извлечения наблюдается при pH 6,0–8,0 (98–99 %) с временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин.

Изотермы сорбции Cu(I) всеми изученными сорбентами (рис. 5.17) представляет собой L-образные кривые. По начальному участку изотермы сорбции рассчитан коэффициент распределения, который составляет $1 \cdot 10^5$ см³/г.

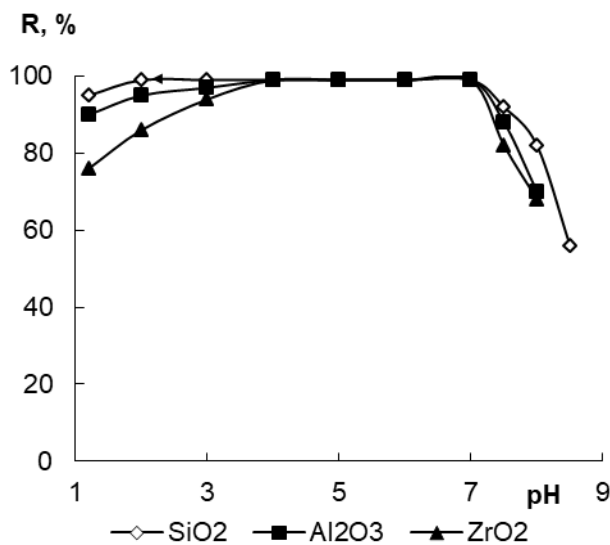


Рис. 5.16

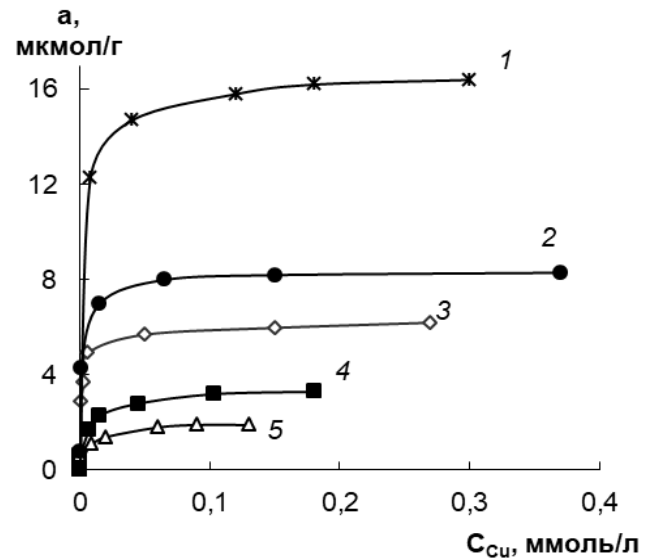


Рис. 5.17

Рисунок 5.16. Зависимости степени извлечения Cu(I) сорбентами SiO₂-ПГМГ-БКС, Al₂O₃-ПГМГ-БКС и ZrO₂-ПГМГ-БКС

Рисунок 5.17. Изотермы сорбции Cu(I) на SiO₂-ПГМГ-БКС (1, 2) Al₂O₃-ПГМГ-БКС (3), ZrO₂-ПГМГ-БКС (4), TiO₂-ПГМГ-БКС (5) при поверхностной концентрации реагента: C_{БКС}, мкмоль/г: 34 (1); 17 (2); 12 (3), 7 (4), 4 (5); pH 6,2; C_{NH₂OH·HCl} = 0,1 М

В независимости от поверхностной концентрации БатокупС сорбционная емкость сорбентов, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, по отношению к меди в два раза меньше количества закрепленного реагента, что свидетельствует об образовании на поверхности комплексов стехиометрии Cu: БКС=1:2. Комплексы Cu(I) с БКС аналогичного состава образуются в водных растворах [193].

В процессе сорбции Cu(II) поверхность сорбентов окрашивается в оранжевый цвет, характерный для комплекса Cu(I) с БатокупС, как без восстановителя, так и в присутствии гидросиламина гидрохлорида (рис. 5.18).

СДО поверхностных комплексов Cu(I), полученных после извлечения Cu(II) в присутствии восстановителя и без него, представляет собой широкую полосу в диапазоне 400–550 нм с максимумом при 480 нм на SiO₂-ПГМГ-БКС и 490 нм на Al₂O₃-ПГМГ-БКС, ZrO₂-ПГМГ-БКС и TiO₂-ПГМГ-БКС (рис. 5.18–5.20). Максимальная интенсивность окраски сорбента SiO₂-ПГМГ-БКС достигается при времени контакта фаз 5 мин, сорбентов на основе Al₂O₃, ZrO₂ и TiO₂ – при времени контакта фаз 10 мин.

При этом интенсивность окраски сорбентов (значение $F(R)$) после извлечения меди в присутствии восстановителя значительно выше, чем без него (рис. 5.18).

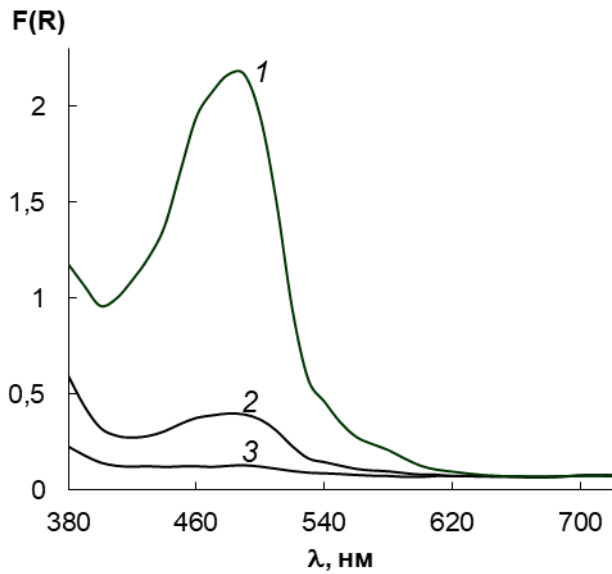


Рисунок 5.18. СДО сорбента SiO_2 -ПГМГ-БКС концентрирования Cu(II) в присутствии восстановителя (1) и без восстановителя (2): C_{Cu} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (3), 0,3 (1, 2)

Спектроскопические характеристики комплекса Cu(I) с БатокупС, образующегося в водном растворе при pH 4,0–8,0 (рис. 5.19, кривая 3), аналогичны спектроскопическим характеристикам поверхностного комплекса на SiO_2 -ПГМГ-БКС (рис. 5.19, кривая 2). Таким образом, на основании идентичности спектроскопических характеристик можно заключить, что в растворах и на поверхности образуется комплекс аналогичного состава $\text{Cu:БКС}=1:2$.

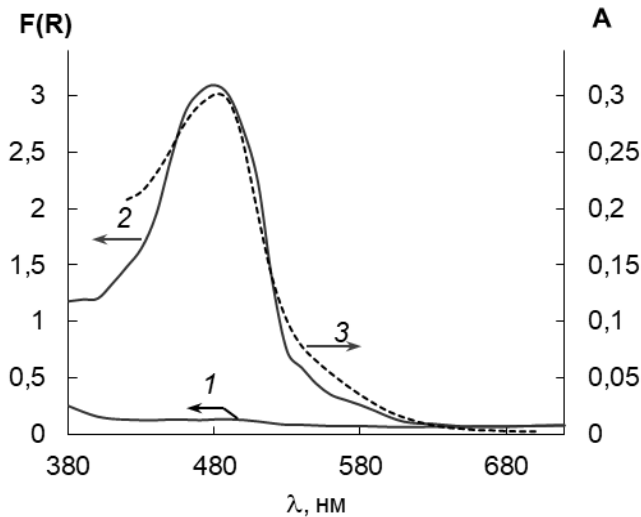


Рис. 5.19.

Рисунок 5.19. СДО поверхностного комплекса Cu(I) на SiO_2 -ПГМГ-БКС (1, 2) и спектр поглощения комплекса Cu(I) с БатокупС в водном растворе (3):

C_{Cu} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 0,4 (2); $C_{\text{Cu}} = 0,4$ мкг/мл (3)

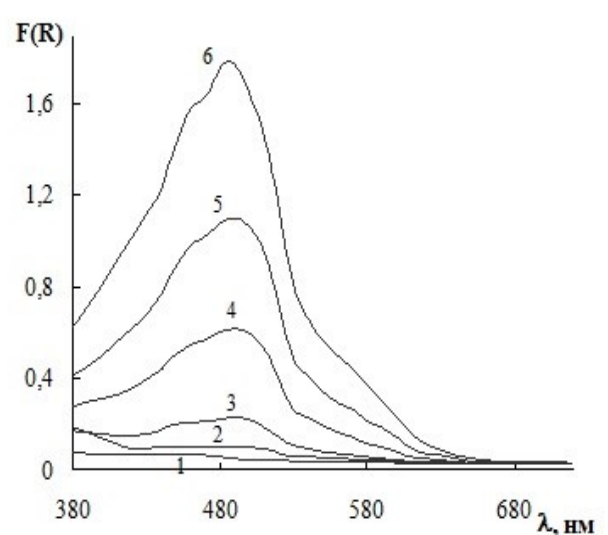


Рис. 5.20.

Рисунок 5.20. СДО поверхностных комплексов Cu(I) на Al_2O_3 -ПГМГ-БКС: C_{Cu} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 0,25 (2), 1 (3), 3 (4), 5 (5), 10 (6); pH 6,3

Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса Cu(I) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-БКС постоянна в диапазоне pH 5,0–8,0; на сорбентах Al₂O₃-ПГМГ-БКС, ZrO₂-ПГМГ-БКС и TiO₂-ПГМГ-БКС – pH 6,0–8,0 и совпадает с диапазоном pH ее количественного извлечения (рис. 5.21). При увеличении концентрации Cu(I) на поверхности сорбента пропорционально возрастает интенсивность полосы с максимумом при 490 нм (рис. 5.20). При одинаковой поверхностной концентрации Cu(I) сорбент на основе оксида кремния имеют более яркую окраску по сравнению с другими матрицами.

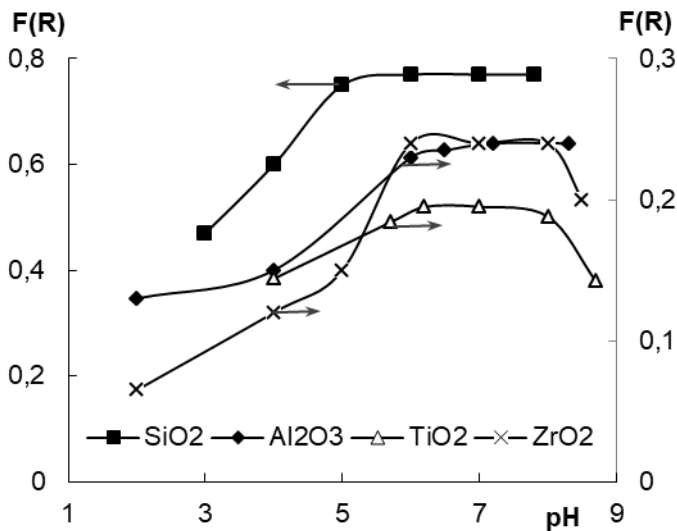


Рисунок 5.21. Зависимости F(R) поверхностного комплекса Cu(I) от pH на SiO₂-ПГМГ-БКС, Al₂O₃-ПГМГ-БКС, ZrO₂-ПГМГ-БКС и TiO₂-ПГМГ-БКС: C_{NH₂OH·HCl}=0,1 М, C_{Cu}=1 мкг/0,1 г сорбента

Таким образом, в независимости от природы неорганического оксида основные закономерности концентрирования элементов определяются природой закрепленного на поверхности реагента.

5.1.4 Концентрирование Fe(II), Tb(III), Eu(III) кремнеземом с функциональными группами 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновой кислоты

Сорбционное концентрирование Fe(II). 2,2'-дипиридил и его производные взаимодействуют с ионами Fe²⁺ в водных и органических средах с образованием устойчивых комплексов. В качестве восстановителей использовали аскорбиновую кислоту и гидроксилламин [193].

На диапазон pH количественного извлечения Fe(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ДипК значительное влияние оказывает природа восстановителя. В присутствии гидроксилламина с концентрацией 0,01–0,1 М диапазон количественного извлечения

Fe(II) составляет pH 3,5–6,5. При использовании аскорбиновой кислоты в качестве восстановителя диапазон количественного извлечения Fe(II) достигается при pH 3,5–4,2.

В процессе сорбции Fe(II) поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК окрашивается в розовый цвет. СДО поверхностного комплекса Fe(II) с ДипК представляет широкую полосу с максимумом при 540 нм. Аналогичные спектроскопические характеристики имеет и комплекс Fe(II) с ДипК в растворе. Максимальная интенсивность окраски поверхностного комплекса Fe(II) с ДипК наблюдается при pH 4,5–6,0 (рис. 5.22). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, составляет 10 мин.

С увеличением концентрации Fe(II) и на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК пропорционально увеличивается и интенсивность его окраски (рис.5.23).

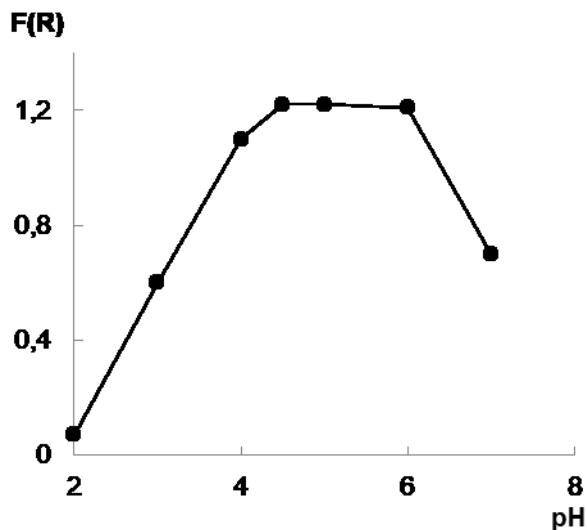


Рисунок 5.22. Зависимость интенсивности окраски комплекса Fe(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК от pH: C_{Fe(II)} = 1мкг/0,1 г сорбента, t_{сорб} = 15 мин

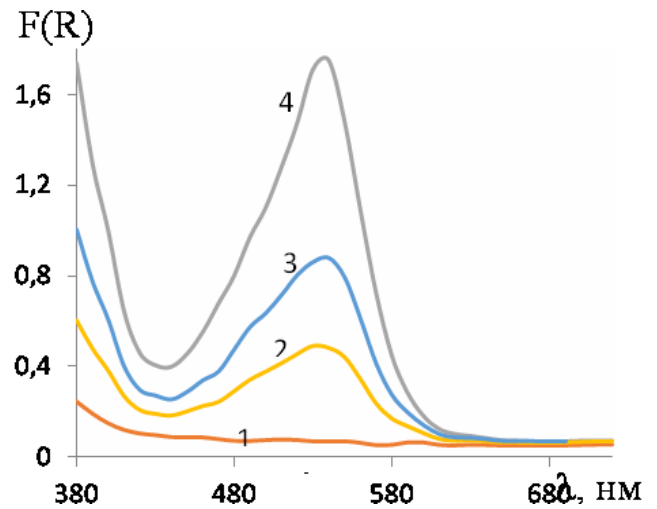


Рисунок 5.23. СДО комплекса Fe(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК: C_{Fe(II)} мкг/0,1 г сорбента: 0 (1); 0,4 (2); 0,6 (3); 1,2 (4), pH 6

Сорбционное концентрирование Tb(III) и Eu(III). В процессе сорбции Tb(III) и Eu(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК образуются комплексные соединения интенсивно люминесцирующие зеленым (Tb) и красным (Eu) светом при комнатной температуре при их облучении ультрафиолетовым светом. Спектр возбуждения люминесценции комплекса Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК представляет собой полосу с максимумом при 330–350 нм, Eu(III) – 320–340 нм. Спектр люминесценции комплекса Tb(III) с ДипК на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК представляет собой структурированную полосу с максимумами при 490, 547, 584 нм и

619 нм (рис. 5.24), соответствующие переходам ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4, 3$) соответственно [289].

При возбуждении поверхностного комплекса Eu(III) на SiO₂-ПГМГ-ДипК светом с длиной волны 325 нм обнаруживаются полосы для перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$. Переход ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ и полоса при 613 нм является наиболее интенсивной, полосы 7F_J ($J = 0, 1, 3, 4$) низко интенсивны (рис. 5.24 б). Интенсивность полос и их соотношения в спектре люминесценции комплекса Eu(III) с ДипК в водном растворе и на поверхности сорбента отличаются: в водном растворе наиболее интенсивной является полоса $\lambda = 594$ нм (рис. 5.24 в). Соотношение интенсивностей перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ и перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ дает значение $\frac{1}{2}$ (рис. 5.25). Эти данные позволяют предположить, что ион Eu(III) на поверхности сорбента находится в точечной группе с низкой симметрией [289].

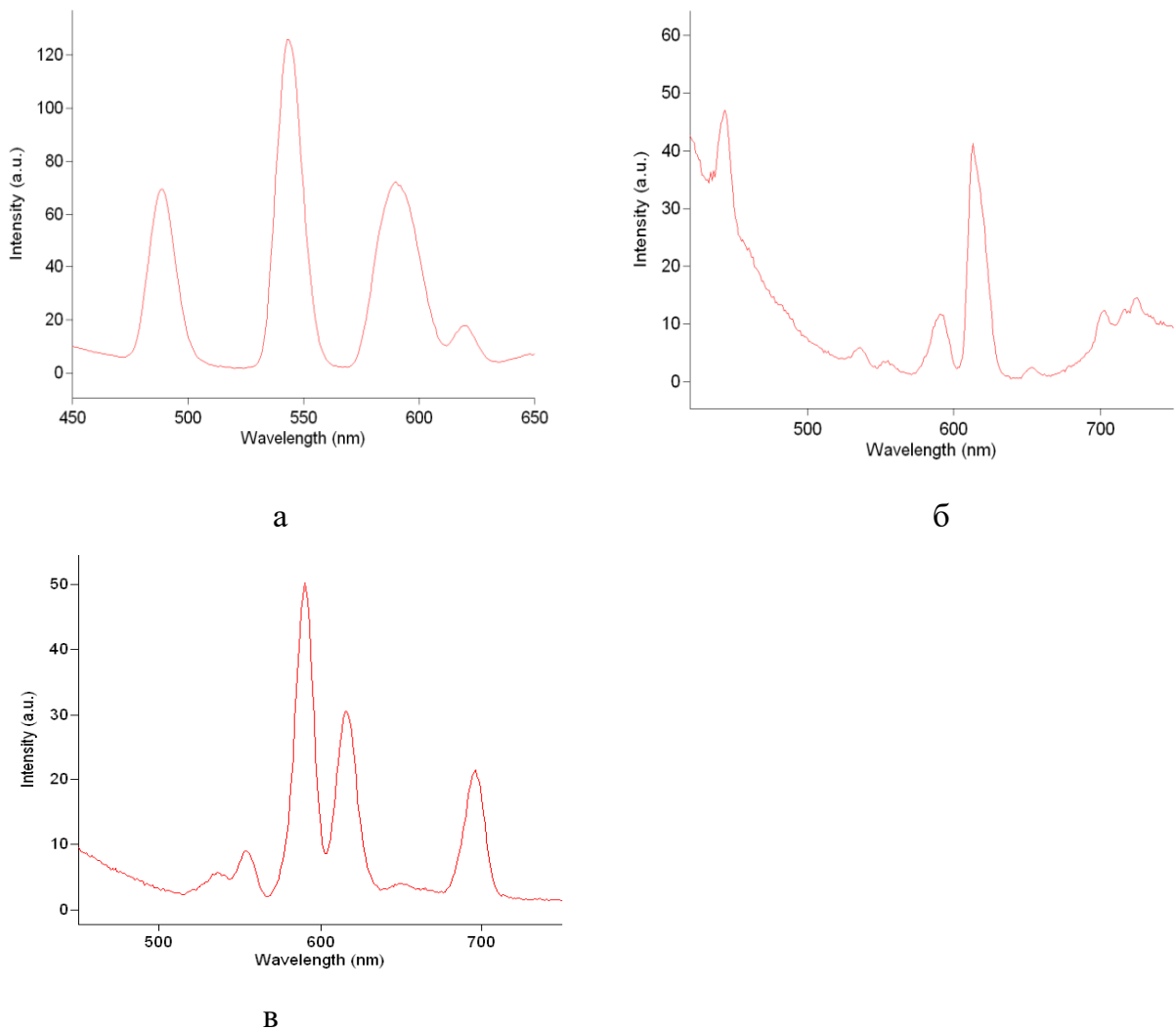


Рисунок 5.24. Спектры люминесценции комплексов Tb(III) (а) и Eu(III) (б) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК и комплекса Eu(III) с ДипК в растворе (в) : $C_{Me} = 1$ мкг/0,1 г сорбента (а), 5 мкг/0,1 г сорбента (б); 5 мкг/мл (в) pH 7; $t_{сорб} = 5$ мин; $\lambda_{возб} = 330$ (а), 325 (б, в) нм

Изменение рН раствора оказывает значительное влияние на интенсивность полос при 547 нм и 613 нм в спектре люминесценции комплексов Tb(III) и Eu(III), соответственно, на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК. Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается в диапазоне рН 6,0–7,0 для комплекса Tb(III) и рН 6,5–7,0 для комплексов Eu(III). Время контакта фаз необходимое для развития максимальной интенсивности люминесценции поверхностных комплексов не превышает 5 мин.

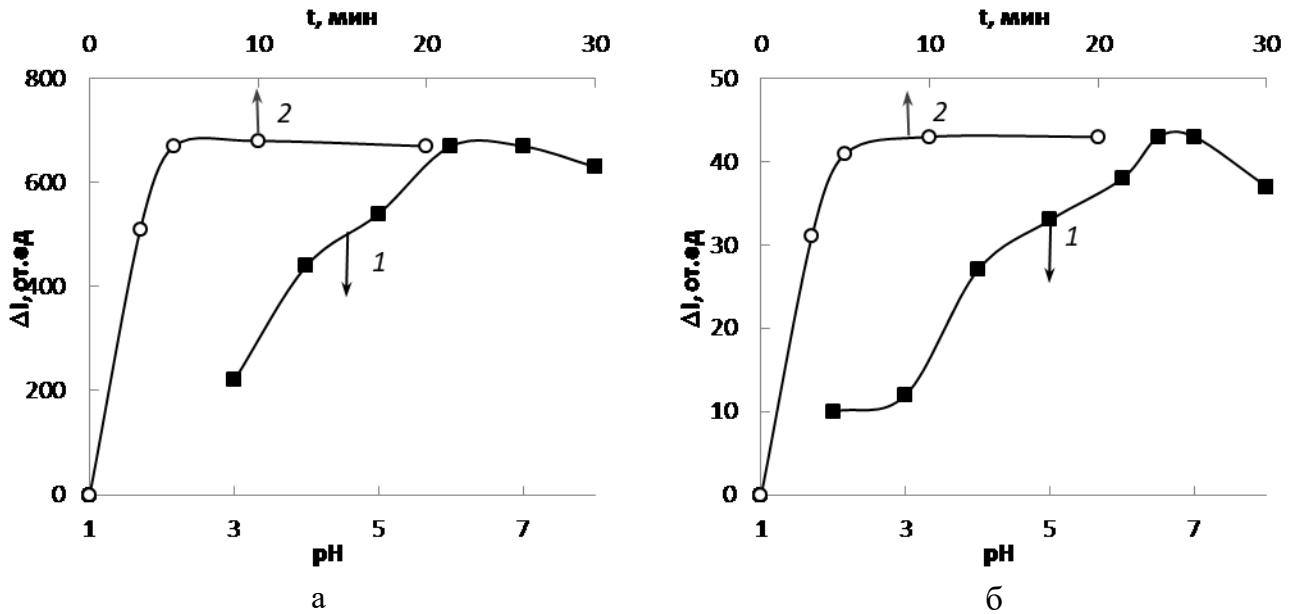


Рисунок 5.25. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb(III) (а) и Eu(III) (б) на SiO₂-ПГМГ-ДипК от рН (1) и от времени контакта фаз (2): $C_{\text{Eu}} = 5 \text{ мкг/0,1 г сорбента}$

С увеличением концентрации Tb(III) и Eu(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК пропорционально увеличивается и интенсивность люминесценции при $\lambda = 545$ и 613 нм, соответственно (рис. 5.26).

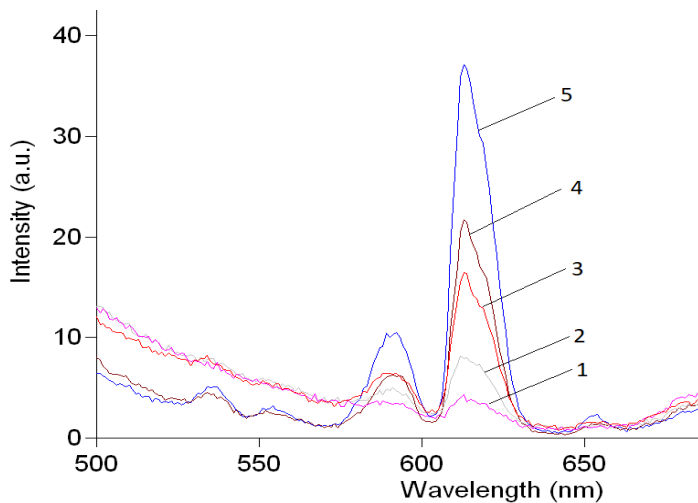


Рисунок 5.26. Спектры люминесценции комплекса Eu(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК: $C_{\text{Eu}} = 0,1$ (1); 1 (2); 5 (3); 10 (4); 20 (5) мкг/0,1 г, рН 7, $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$, $\lambda_{\text{возб}} = 325 \text{ нм}$

5.1.5 Концентрирование Cu(I) и Cu(II) кремнеземом с функциональными группами 2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновой кислоты

Кремнезем, последовательно модифицированный ПГМГ и 2,2'-дихинолил-4,4'-дикарбоновой кислотой, извлекает из водных растворов Cu(I) в диапазоне pH 2,0–9,0. Максимальная степень извлечения ($R = 98\%$) достигается при pH 4,0–7,0 (рис. 5.27 а) с временем установления сорбционного равновесия 5 мин (рис. 5.27 б). Медь(II) также извлекается сорбентом SiO₂-ПГМГ-КупК, однако максимальная степень ее извлечение не превышает 84 % при pH 6,0.

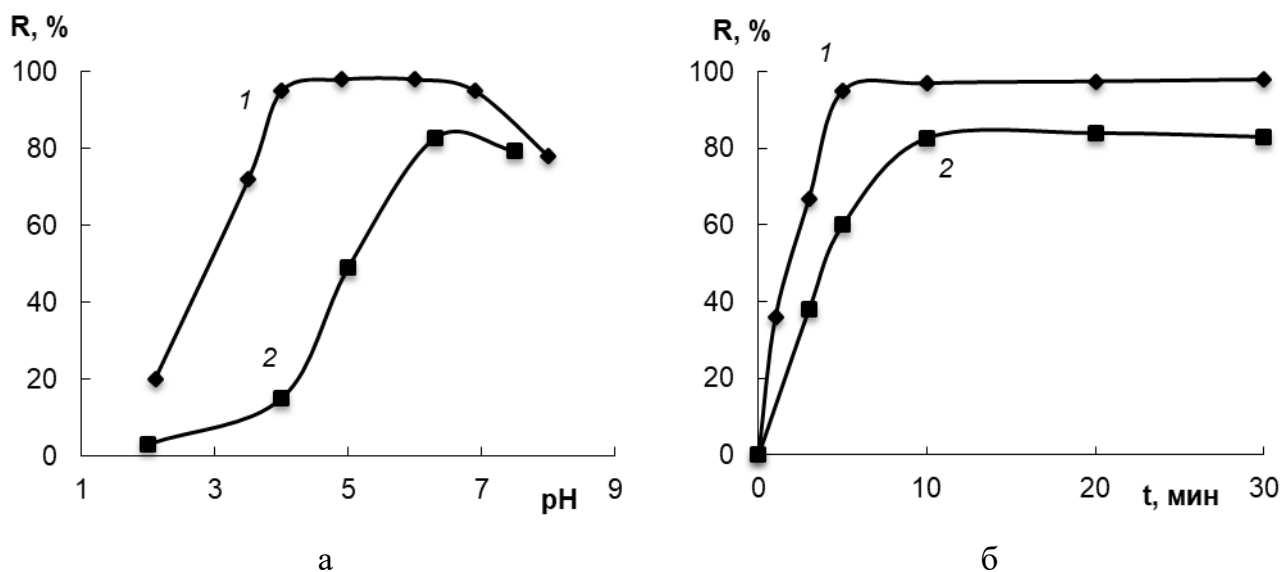


Рисунок 5.27. Зависимость степени извлечения Cu(I) (1) и Cu(II) (2) сорбентом SiO₂-ПГМГ-КупК от pH (а) и времени сорбции (б): $C_{Cu} = 0,1$ мкг/мл; $m_{сорб} = 0,1$ г; $V_{р-ра} = 10$ мл

Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-КупК по отношению к Cu(I), определенная из горизонтального участка изотермы сорбции (рис. 5.28), составляет 5 мкмоль/г. Сопоставление сорбционной ёмкости по Cu(I) с количеством реагента на поверхности SiO₂-ПГМГ-КупК (11 мкмоль/г), позволяет сделать вывод об образовании на поверхности комплексов стехиометрии Cu:КупК = 1:2.

В процессе сорбции как Cu(I), так и Cu(II) сорбент окрашивается в фиолетовый цвет. В спектрах диффузного отражения поверхностных комплексов, полученных как при сорбции Cu(I), так и при сорбции Cu(II), наблюдается полоса с максимумом при 560 нм (рис. 5.29, кривая 1). СДО поверхностных комплексов аналогичны спектрам поглощения комплекса Cu(I) с КупК в растворе (рис. 5.29, кривая 2).

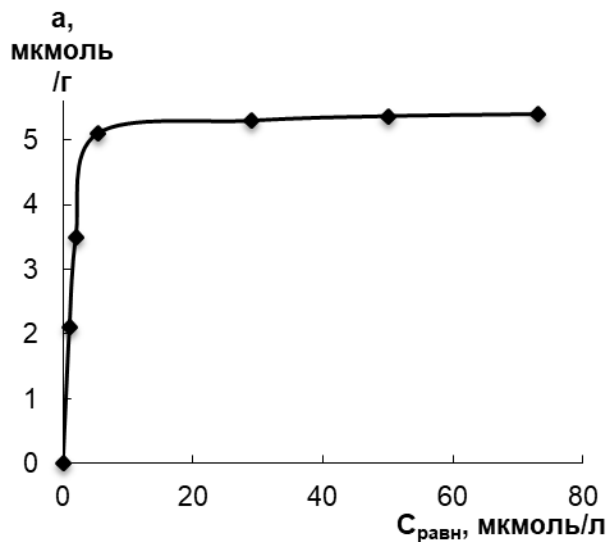


Рис. 5.28

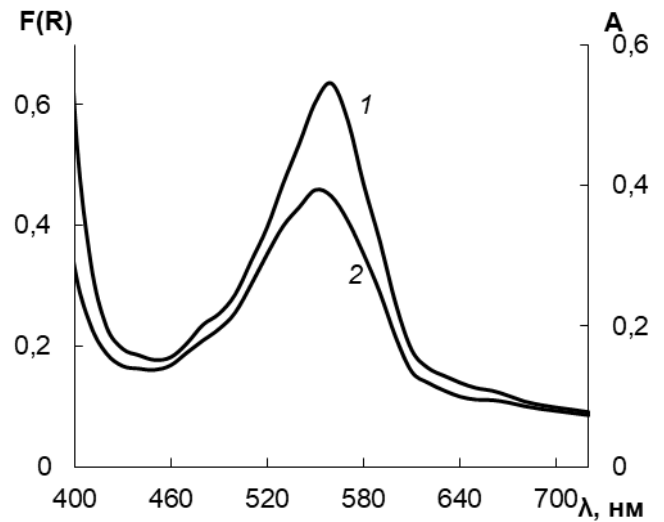
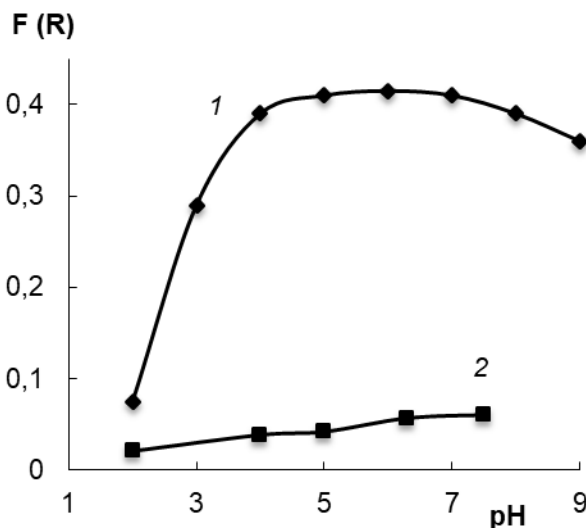


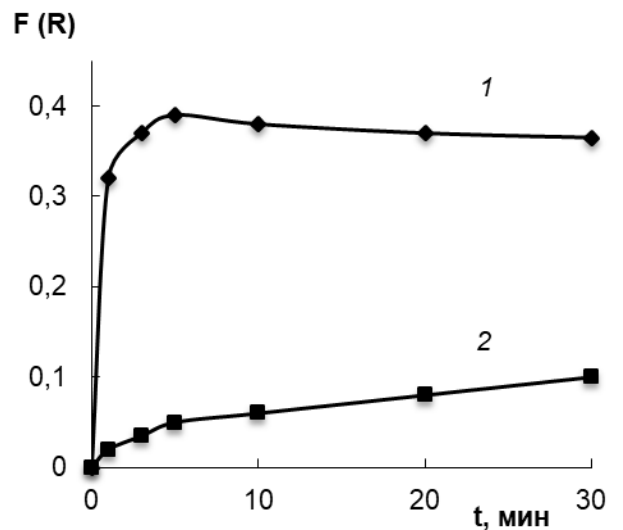
Рис. 5.29

Рисунок 5.28. Изотерма сорбции Cu(I) на SiO₂-ППМГ-КупК: $t_{сорб} = 15$ мин, pH 4
 Рисунок 5.29. СДО Cu(I) на поверхности SiO₂-ППМГ-КупК (1) и спектр поглощения комплекса Cu(I) с КупК в растворе (2): $m_{сорб} = 0,1$ г; $C_{Cu(I)} = 2$ мкг/мл; pH 6

Максимальная интенсивность окраски поверхности сорбента при извлечении Cu(I) из растворов развивается в диапазоне pH 4,0–7,0 (рис. 5.30а, кривая 1). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски, составляет 5 мин (рис. 5.30б). При извлечении Cu(II) сорбентом SiO₂-ППМГ-КупК также наблюдается его слабое окрашивание в фиолетовый цвет, интенсивность окраски незначительно увеличивается с увеличением времени сорбции (рис.5.30 б, кривая 2)



а



б

Рисунок 5.30. Зависимость F(R) сорбента SiO₂-ППМГ-КупК после извлечения Cu(I) (1) и Cu(II) (2) от pH (а) и времени сорбции (б): $C_{Cu(I)} = 0,1$ мкг/мл; $m_{сорб} = 0,1$ г; $V_{p-ра} = 10$ мл; $t_{сорб} = 15$ мин (а); pH 4 (б)

5.2 Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и N,O-содержащими органическими комплексообразующими реагентами

5.2.1 Концентрирование Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pd(II) сорбентами с функциональными группами сульфопроизводных нитрознафтолов

Нитрознафтолы и их производные давно известные и широко применяемые в неорганическом анализе комплексообразующие реагенты для спектрофотометрического определения Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Pd(II) [190-193, 290, 291]. Введение сульфогрупп в молекулу нитрознафтола с образованием 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислоты (нитрозо-Р-соль) или 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (нитрозо-Н-соль) дает ряд преимуществ: снижает pK_a гидроксигруппы по сравнению с несulfированным аналогом, обеспечивает хорошую растворимость реагентов и его комплексов с металлами в воде. Нитрозо-Р-соль более изученный реагент по сравнению с нитрозо-Н-солью и нитрозо-К-солью. Концентрирование ионов металлов с использованием сульфопроизводных нитрознафтолов проводят двумя способами: концентрируют в виде предварительно синтезированного анионного комплекса на смолу КБ-4П-2, химически модифицированный силикагель, микрокристаллический нафталин [292-295] и проводят сорбцию иона металла на предварительно модифицированную нитрознафтолами поверхность анионита Amberlite CG 400, гелей на основе хитозана и желатина [296-299].

В литературе отсутствуют однозначные сведения о степени окисления железа в комплексе с нитрознафтолами и о том, в какой степени окисления железо взаимодействует с нитрозосолями. В работах [300-303] описано определение Fe(III), а авторы публикаций [304, 305] использовали восстановители (аскорбиновую кислоту и гидроксилламин гидросульфат) для определения Fe(II) в виде его комплекса с нитрозо-Р-солью. В работе [306] отмечено, что при взаимодействии как Fe(II), так и Fe(III) с нитрозо-Р-солью, образуются соединения, имеющие аналогичные спектры поглощения.

Сорбционное концентрирование Co(II). Сорбенты с функциональными группами НРС и ННС на основе SiO₂-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ и ZrO₂-ПГМГ извлекают Co(II) из водных растворов с pH 2,0–8,0. Как показано на рисунках 5.31–5.32 на примере сорбентов SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС диапазон pH количественного ($\geq 99\%$)

извлечения Co(II) данными сорбентами зависит от поверхностной концентрации органических реагентов и расширяется, сдвигаясь в кислую область, с ее увеличением.

Максимальная степень извлечения Co(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС не превышает 95% при поверхностной концентрации реагента 0,07 мкмоль/г и достигается в узком диапазоне – при рН 6,3. При концентрации реагента > 0,7 мкмоль/г количественное извлечение наблюдается при рН 6,0–7,0. С дальнейшим увеличением поверхностной концентрации до 2,8 мкмоль/г, а затем до 28 мкмоль/г диапазон рН максимального извлечения сдвигается в более кислую область и составляет рН 5,5–8,0 и рН 2,2–8,0 соответственно (рис. 5.31).

Аналогичные зависимости наблюдаются при извлечении Co(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-НРС: с увеличением концентрации НРС на поверхности кремнезема диапазон рН количественного извлечения Co(II) сдвигается в более кислую область (рис.5.32). При поверхностной концентрации реагента $\geq 2,8$ мкмоль/г SiO₂-ПГМГ-НРС количественно извлекает Co(II) из растворов в диапазоне рН 6,0–8,0. Диапазон количественного извлечения Co(II) SiO₂-ПГМГ-НРС совпадает с диапазоном рН образования комплекса Co(III) с НРС в растворах [297].

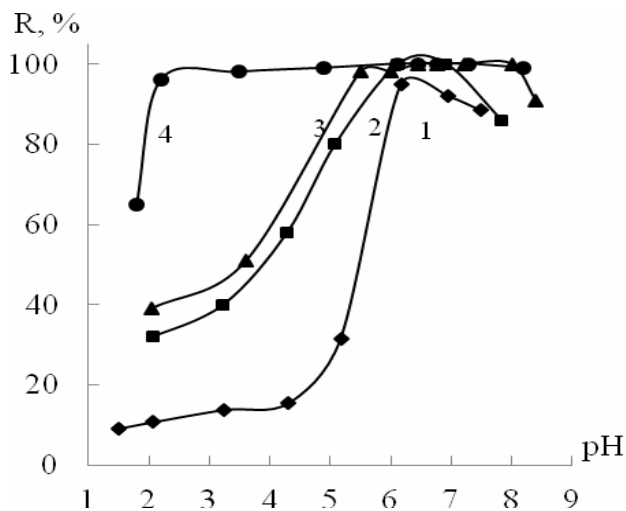


Рисунок 5.31. Зависимости степени извлечения Co(II) SiO₂-ПГМГ-ННС от рН при поверхностной концентрации реагента, мкмоль/г: 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4)

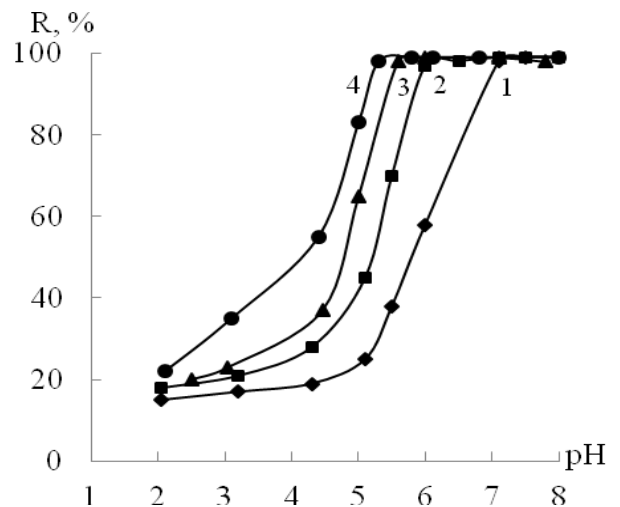


Рисунок 5.32. Зависимости степени извлечения Co(II) SiO₂-ПГМГ-НРС от рН при поверхностной концентрации реагента, мкмоль/г: 0,7 (1); 2,8 (2); 7 (3); 28 (4)

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

При переходе от сорбентов с функциональными группами НРСи ННС на основе SiO₂ к сорбентам на основе Al₂O₃ и ZrO₂ диапазон рН количественного извлечения

Co(II) сужается и при максимальной поверхностной концентрации реагентов составляет: pH 6,0–8,0 для Al₂O₃-ПГМГ-НРС и ZrO₂-ПГМГ-НРС, pH 5,0–8,0 для Al₂O₃-ПГМГ-ННС и pH 5,5–8,0 для ZrO₂-ПГМГ-ННС.

Время установления сорбционного равновесия при сорбции Co(II) зависит от поверхностной концентрации реагента. При ее увеличении с 0,7 мкмоль/г до 1,4 мкмоль/г время установления сорбционного равновесия уменьшается с 25 до 10 мин. При поверхностной концентрации НРС или ННС $\geq 2,8$ мкмоль/г время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин. В качестве примера на рисунке 5.33а представлены зависимости степени извлечения сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС с различной поверхностной концентрацией реагента.

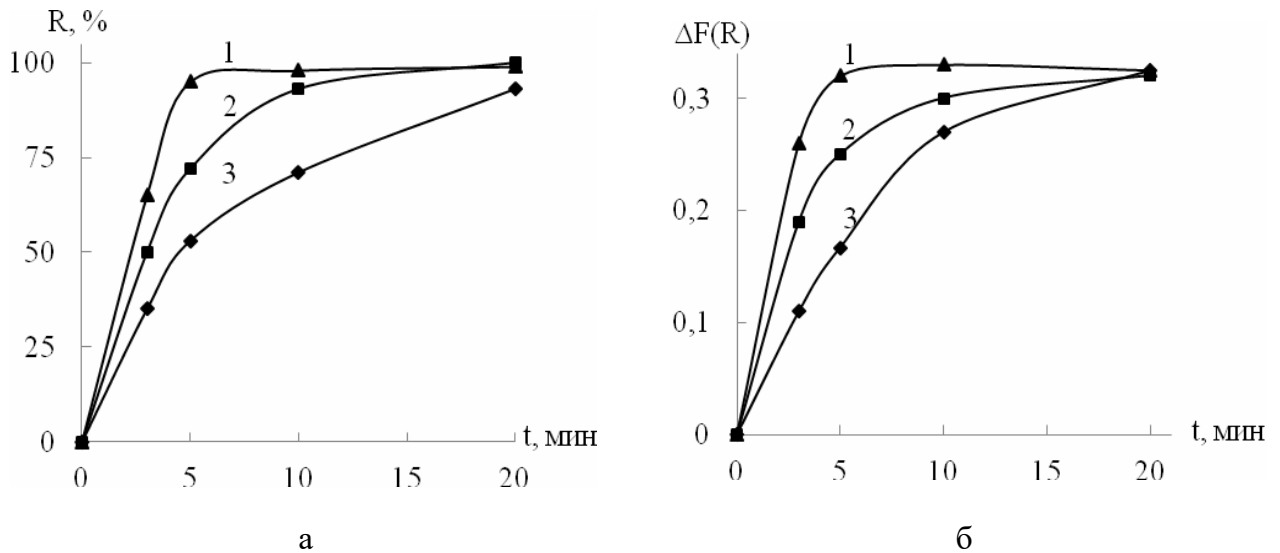


Рисунок 5.33. Зависимость степени извлечения Co(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и интенсивности окраски поверхностного комплекса Co(III) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-ННС (б) от времени контакта фаз: $C_{Co}=0,025$ мкг/мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $C_{ННС}$, мкмоль/г: 2,8 (1), 1,4 (2), 0,7 (3), $\lambda = 530$ нм (б)

При переходе от SiO₂-ПГМГ к Al₂O₃-ПГМГ и ZrO₂-ПГМГ, модифицированных НРС или ННС, наблюдается увеличение времени установления сорбционного равновесия при максимальной концентрации реагента на поверхности и составляет 7 мин для Al₂O₃-ПГМГ-НРС и Al₂O₃-ПГМГ-ННС, 10 мин для ZrO₂-ПГМГ-НРС.

Сорбционная емкость модифицированных неорганических реагентов по отношению к Co(II) определяется концентрацией закрепленных НРС и ННС на поверхности. Изотермы сорбции Co(II) на SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС в зависимости от поверхностной концентрации реагента имеют два горизонтальных

участка, что свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов комплексов разного состава. Из сопоставления сорбционной емкости $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$ по Co(II) (рис. 5.34) с количеством закрепленного реагента можно сделать заключение об образовании на поверхности сорбента комплекса стехиометрии $\text{Co:L} = 1:3$, где L – НРС или ННС. При дальнейшем увеличении концентрации Co(III) на поверхности сорбента образуется комплекс стехиометрии $\text{Co:L} = 1:2$.

В оптимальных условиях концентрирования коэффициент распределения кобальта составляет $5 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$.

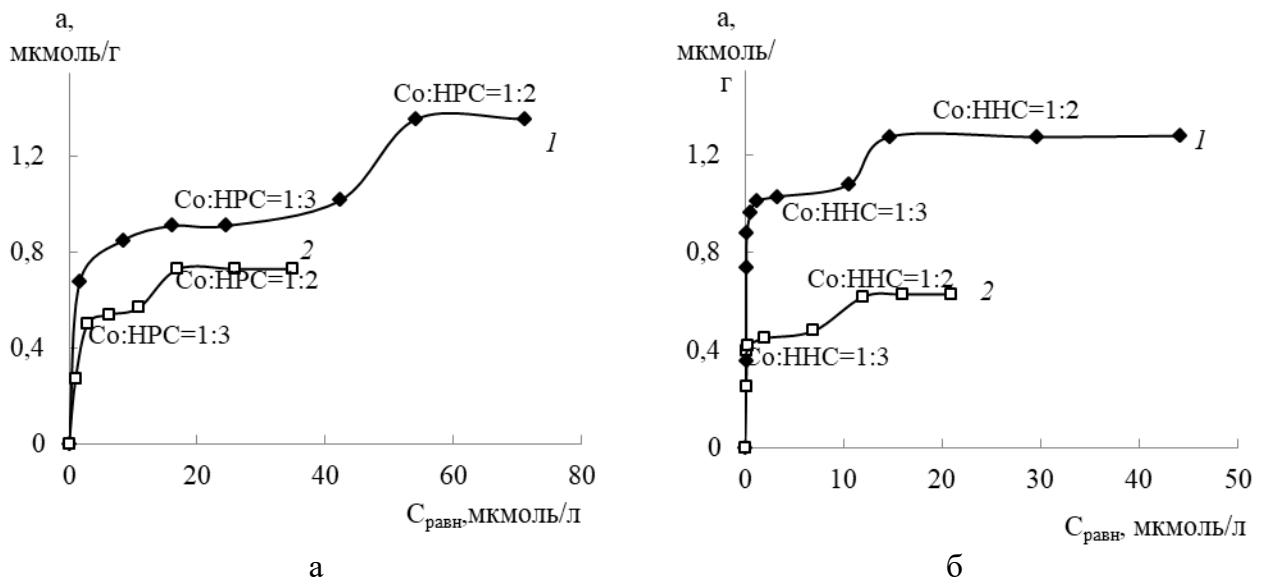


Рисунок 5.34. Изотермы сорбции Co(II) $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$ (б): $C_{\text{реагента}}$, $\mu\text{mol/g}$: 2,8 (1), 1,4 (2); $t = 10$ мин, $\text{pH} 6,0$

В процессе сорбции Co(II) поверхность всех сорбентов окрашиваются в красный цвет, аналогичный окраске комплексов Co(III) с сульфопроизводными нитрозоафтаолов в растворе [298]. Таким образом, на поверхности образуются комплексы Co в степени окисления +3. Окислителями являются как растворенный в воде кислород, так и сами органические реагенты [299, 307].

Диапазон pH развития максимальной интенсивности окраски поверхностных комплексов Co(III) с НРС и ННС соответствует диапазону pH количественного извлечения Co(II) . Например, максимальная интенсивность окраски комплекса Co(III) с НРС и ННС на поверхности модифицированных кремнеземов наблюдается в диапазоне $\text{pH} 6,0\text{--}7,5$ (рис. 5.35). Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента, при поверхностной концентрации реагента 0,7 $\mu\text{mol/g}$ составляет 20 мин для сорбентов $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$. С увеличением

концентрации реагента до 2,8 мкмоль/г и более необходимое время сорбции не превышает 5 мин (рис. 5.35).

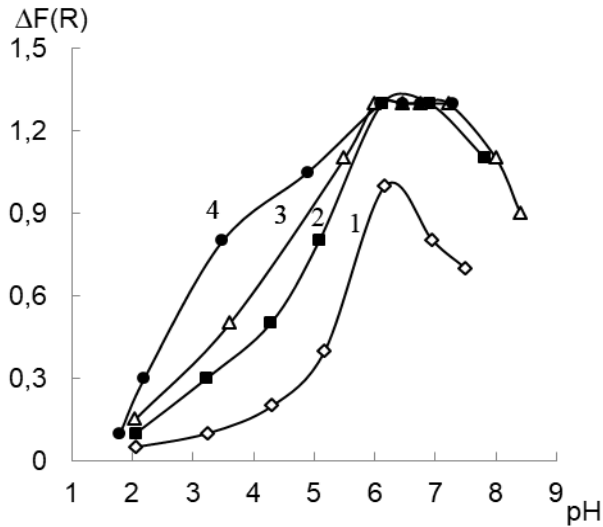


Рисунок 5.35. Зависимости интенсивности окраски комплекса Co-ННС на SiO₂-ПГМГ от рН при различной поверхностной концентрации реагента: C_{ННС}, мкмоль/г: 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4); C_{Co} = 0,1 мкг/мл, m_{сорб} = 0,1 г, V = 10мл

Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов Co(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ННС представляют собой широкую полосу с максимумом при 430 нм, который соответствует адсорбированной ННС, и плечо при 530 нм, который соответствует поверхностному комплексу Co(III) с ННС (рис. 5.36 а). При увеличении концентрации кобальта на поверхности сорбента пропорционально увеличивается и интенсивность полосы при 530 нм, а интенсивность полосы при 430 нм снижается.

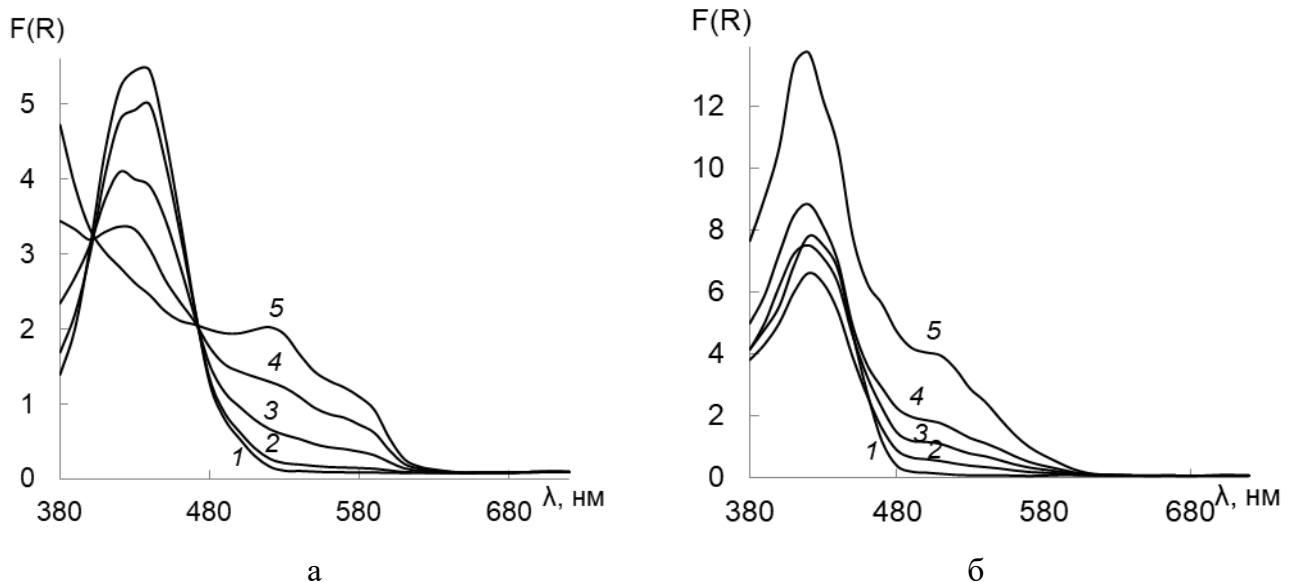


Рисунок 5.36. СДО комплекса Co (III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и SiO₂-ПГМГ-ННС (б): C_{реагента} = 1,4 (а) мкмоль/г, 2,5 (б) мкмоль/г; (а): C_{Me}, мкг/0,1 г: 0 (1), 0,1 (2), 0,5 (3), 1 (4), 2 (5); (б) C_{Me}, мкг/0,1 г: 0 (1), 0,5 (2), 1 (3), 2 (4), 4 (5)

Спектры диффузного отражения поверхностного комплекса Co(III) на сорбентах Al_2O_3 -ПГМГ-НПС и ZrO_2 -ПГМГ-НПС аналогичны СДО поверхностного комплекса Co(III) на SiO_2 -ПГМГ-НПС: в СДО наблюдается полоса с максимумом при 420 и плечо при 510 нм (рис. 5.36б). С увеличением концентрации Co(III) на поверхности всех сорбентов пропорционально увеличивается интенсивность полосы при 500-510 нм.

Сорбционное концентрирование Fe(II, III) . При концентрировании Fe(III) и Fe(II) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-НПС и SiO_2 -ПГМГ-ННС время установления сорбционного равновесия и степень извлечения зависят от степени окисления железа и поверхностной концентрации реагента. Количественное извлечение Fe(III) ($\geq 98\%$) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-НПС с поверхностной концентрацией реагента ≤ 4 мкмоль/г не достигается даже при времени контакта фаз 120 мин (рис. 5.37 а). С увеличением поверхностной концентрации НПС до 8 и 16 мкмоль/г время установления сорбционного равновесия уменьшается до 60 и 40 мин соответственно.

Количественное извлечение Fe(II) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-НПС с поверхностной концентрацией реагента ≥ 4 мкмоль/г достигается при времени контакта фаз, не превышающем 5 мин (рис. 5.37 б).

Аналогичные зависимости степени извлечения Fe(III) и Fe(II) от времени контакта фаз при различной поверхностной концентрации реагента наблюдаются для сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС.

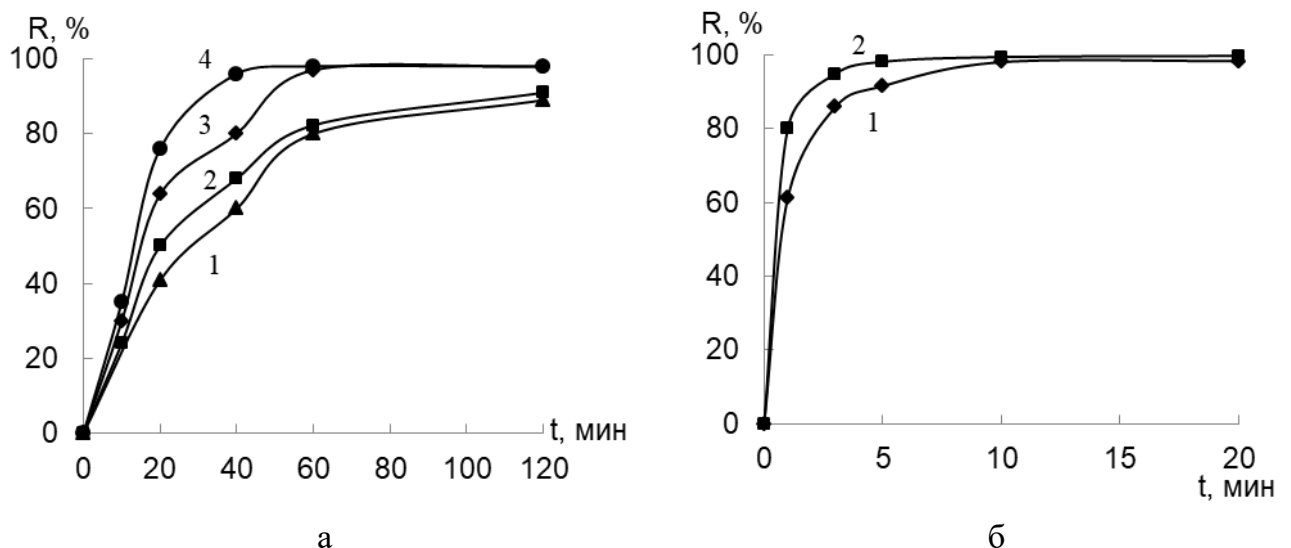


Рисунок 5.37. Зависимость степени извлечения Fe(III) (а) и Fe(II) (б) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-НПС от времени контакта фаз: $c_{\text{НПС}}$, мкмоль/г: 2 (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4); $c_{\text{Fe}} = 0,2$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл.

Количественное извлечение Fe(III) и Fe(II) не зависит от природы органического реагента, закрепленного на поверхности кремнезема, и достигается для Fe(III) в диапазоне pH 3,5–4,0 (рис. 5.38 а, б, кривые 1), а для Fe(II) – в диапазоне pH 4,5–7,0 (рис. 5.38 а, б, кривые 2) при поверхностной концентрации реагента ≥ 16 мкмоль/г. Снижение степени извлечения Fe(III) при pH > 4 связано с его гидролизом с образованием мало реакционноспособных форм.

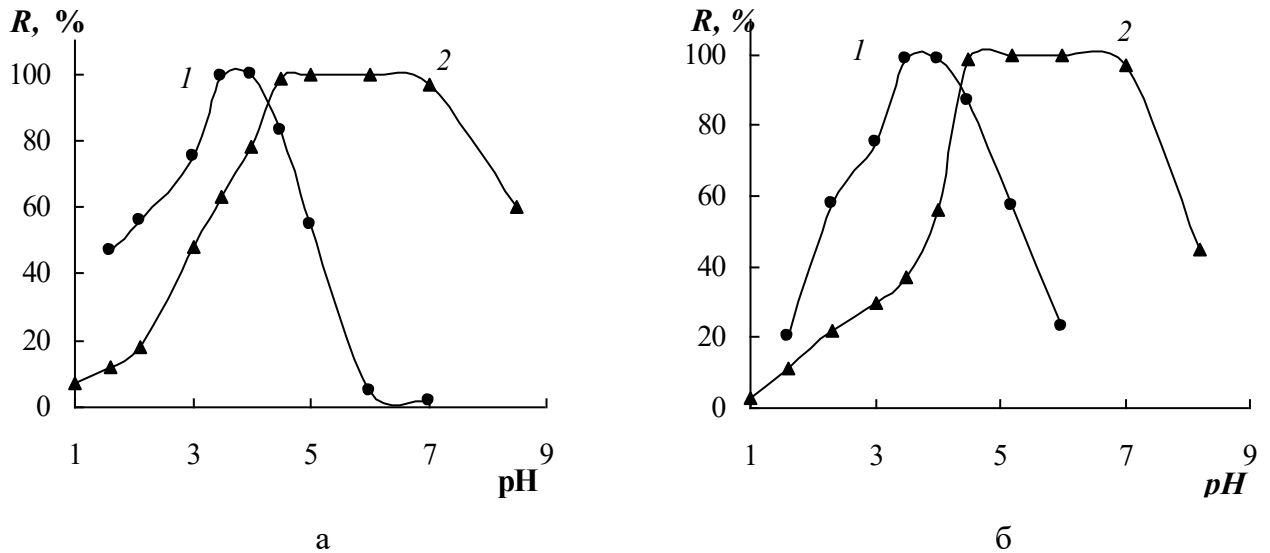


Рисунок 5.38. Зависимости степени извлечения Fe(III) (1) и Fe(II) (2) от pH на SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и SiO₂-ПГМГ-ННС (б): $c_{\text{Fe}} = 0,2$ мкг/мл; $c_{\text{реаг}} = 24$ мкмоль/г; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл.

Сопоставление сорбционной емкости сорбентов по Fe(II) (рис. 5.39) с количеством закрепленных НРС и ННС показывает, что на поверхности сорбентов образуются комплексы стехиометрии Fe:L = 1:3, где L – ННС или НРС. Комплексы Fe(II) с НРС аналогичного состава образуются в водных растворах и в фазе сорбентов с группами нирозонафтолов [302]. При высоких концентрациях Fe(II) в исходном растворе на поверхности сорбентов образуются комплексы стехиометрии Fe:L = 1:2.

Коэффициент распределения Fe(II), рассчитанный по начальному участку изотермы сорбции составляет $8,7 \cdot 10^4$ см³/г.

В процессе сорбции Fe(II) поверхность сорбентов окрашивается в зеленый цвет. При сорбции Fe(III) образуются слабоокрашенные комплексы зеленого цвета, которые с течением времени приобретают более интенсивную зеленую окраску, аналогичную окраске комплексов Fe(II) с НРС и ННС. СДО поверхностных комплексов, полученных после сорбции Fe(II) и после сорбции Fe(III) идентичны. В СДО наблюдаются две полосы с максимумами при 420 нм и 720 нм на сорбенте SiO₂-ПГМГ-ННС и при 440 и 710 нм на сорбенте SiO₂-ПГМГ-ННС. Высокоинтенсивные полосы с максимумами при

420 и 440 нм соответствуют адсорбированным НРС и ННС, а полосы с максимумами при 720 и 710 нм – поверхностным комплексам железа (рис. 5.40).

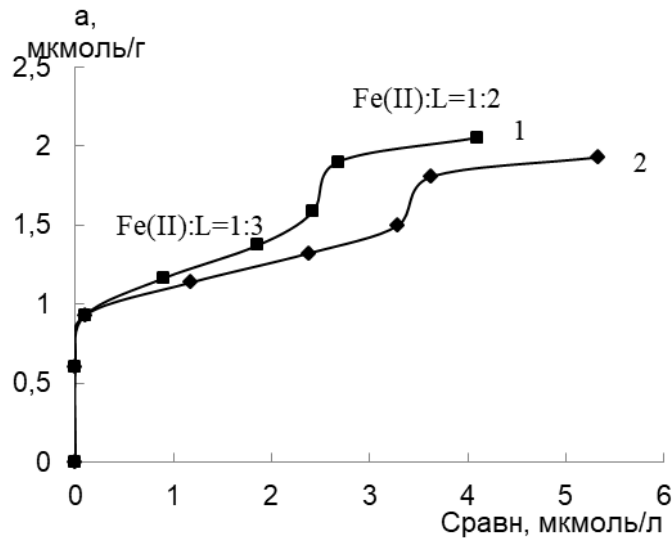


Рисунок 5.39. Изотермы сорбции Fe(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-НРС (1) и SiO₂-ПГМГ-ННС (2): C_{реаг} = 4 мкмоль/г; t_{сорб}=10 мин; pH 6

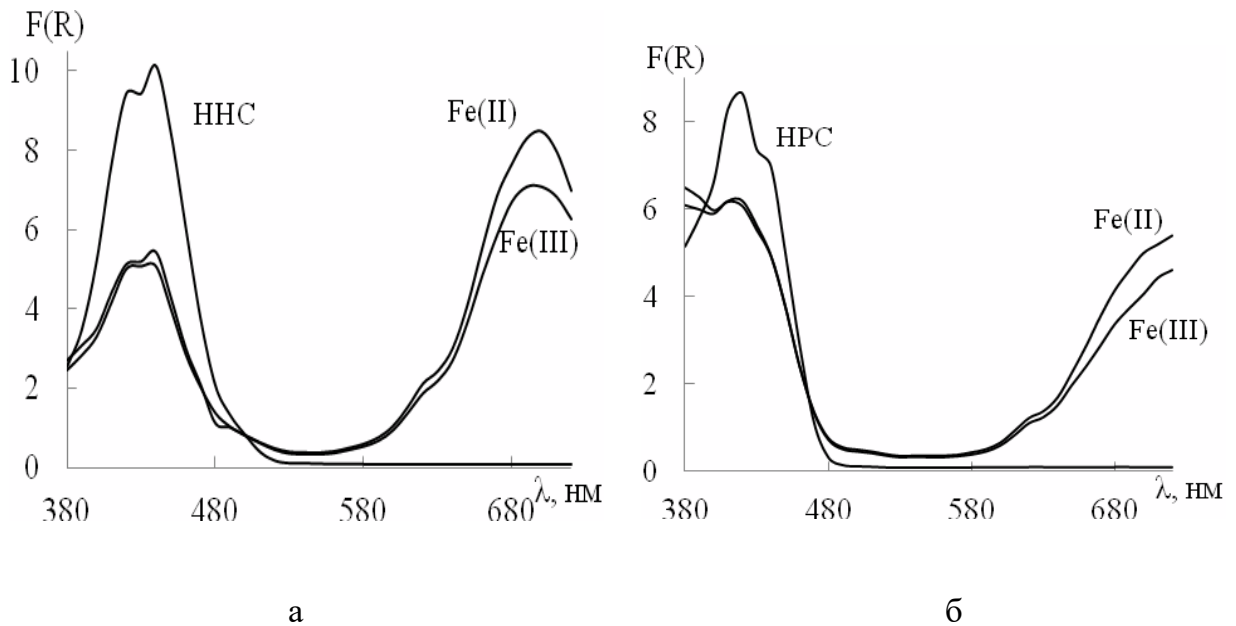


Рисунок 5.40. СДО поверхностных комплексов Fe(II) и Fe(III) на SiO₂-ПГМГ- ННС (а) и SiO₂-ПГМГ- НРС (б): C_{реаг}= 2,4 мкмоль/г; C_{Fe(III)}=5 мкг/0,1г; C_{Fe(II)}=5мкг/0,1г; m_{сорб} = 0,1 г

Идентичность СДО сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС после сорбции Fe(III) и Fe(II), свидетельствует об идентичности составов поверхностных комплексов и нахождении железа в поверхностном комплексе в одной степени окисления. Для определения степени окисления железа в его поверхностных комплексах с НРС и ННС методом ЭПР при 77К исследованы сорбенты SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС, полученные после сорбции Fe(III) из растворов при pH 3,5 и Fe(II) из растворов при pH

6,3. Сигнал в спектре ЭПР, принадлежащий Fe(III) должен располагаться при $H = 1600\text{--}1800$ Гс и соответствовать $g = 4,25\text{--}4,27$ [308]. В спектрах ЭПР поверхностных комплексов отсутствуют сигналы, соответствующие Fe^{3+} . Отсутствие сигналов в спектре ЭПР сорбентов после сорбции Fe(III) свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +2. Таким образом, в процессе комплексообразования Fe(III) с НРС и ННС на поверхности сорбентов происходит восстановление Fe(III) до Fe(II), что определяет более длительные времена установления сорбционного равновесия и развития окраски на поверхности сорбентов при извлечении Fe(III).

Время контакта фаз, необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбентов, зависит от поверхностной концентрации реагентов и не превышает 5 мин для Fe(II) при поверхностной концентрации НРС и ННС ≥ 4 мкмоль/г и 40 мин для Fe(III) при поверхностной концентрации НРС и ННС более 16 мкмоль/г (рис. 5.41).

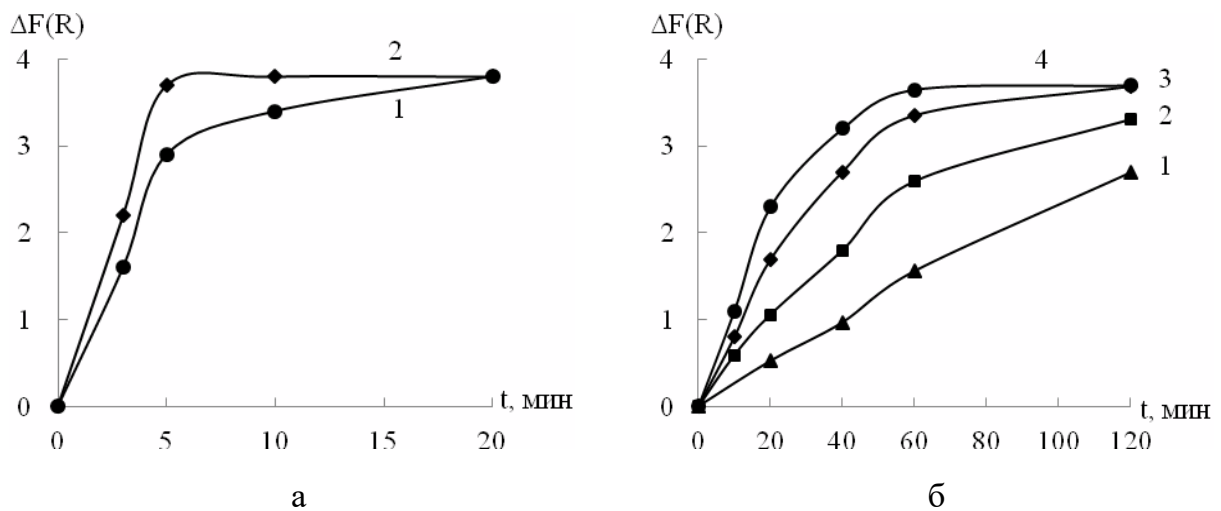


Рисунок 5.41. Зависимость интенсивности окраски поверхностных комплексов Fe(II) (а) и Fe(III) (б) на SiO_2 -ПГМГ-НРС от pH и концентрации НРС: $C_{Fe} = 2$ мкг/0,1 г, $C_{НРС} = 2$ (1), 4 (2), 8 (3), 16 (4) мкмоль/г, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V = 10$ мл

Для сорбентов с поверхностной концентрацией НРС и ННС ≥ 24 мкмоль/г максимальная интенсивность окраски комплексов, образуемых при сорбции Fe(III), достигается в диапазоне pH 3,5–4,0, при сорбции Fe(II) – в диапазоне pH 4,5–7,0, что соответствует диапазону pH их количественного извлечения. Значения $F(R)$ при 720 нм для сорбента SiO_2 -ПГМГ-НРС и при 710 нм для сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС, как после сорбции Fe(III), так и после сорбции Fe(II) одинаковых концентраций, не отличаются. Уменьшение поверхностной концентрации реагентов до 8–16 мкмоль/г приводит к

уменьшению диапазона рН, в котором достигается максимальная интенсивность окраски после сорбции Fe(II) до 6,2–7,0. При сорбции Fe(II) из растворов с рН 6,2–7,0 значения $F(R)$ при 720 нм для сорбента SiO₂-ПГМГ-НПС и при 710 нм для сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС остаются постоянными при поверхностной концентрации НПС 8–40 мкмоль/г и ННС 8–80 мкмоль/г.

Сорбционное концентрирование Ni(II). Сорбент SiO₂-ПГМГ-ННС количественно (98-99%) извлекает Ni(II) из раствора в диапазоне рН 5,5–7,5, а сорбент SiO₂-ПГМГ-НПС – при рН 5,5–7,0 (рис. 5.42, кривые 1). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

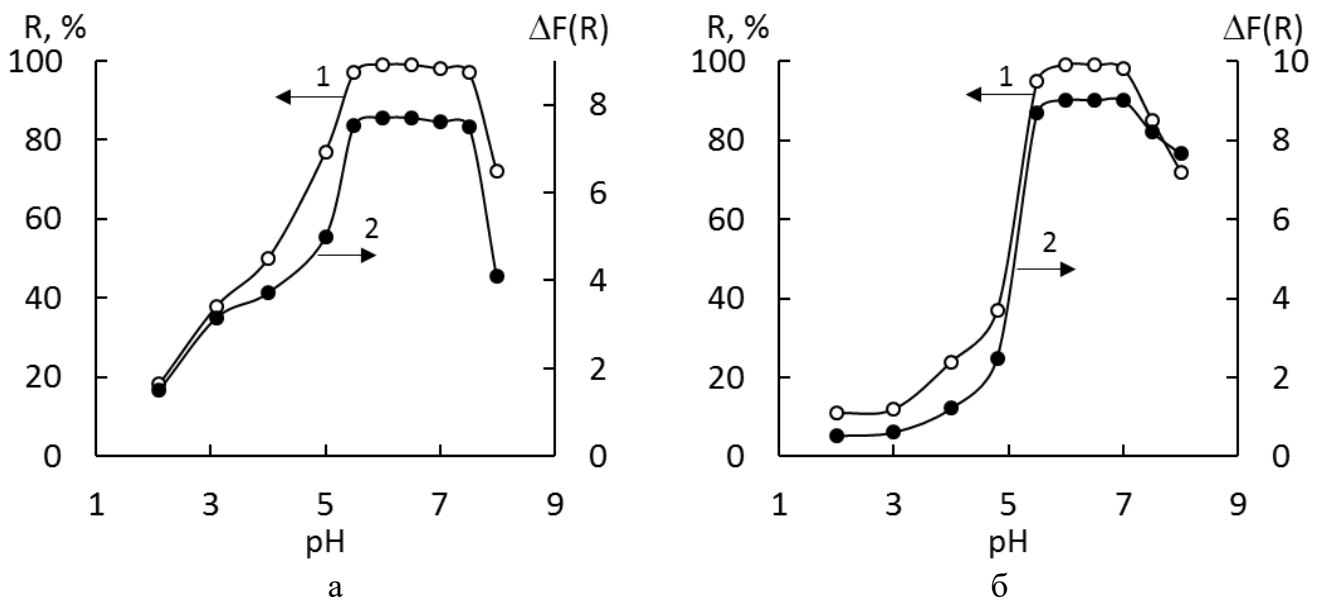


Рисунок 5.42. Зависимости степени извлечения Ni(II) (1) и $\Delta F(R)$ поверхностного комплекса Ni(II) (2) на SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и SiO₂-ПГМГ-НПС (б) от рН:

$$C_{Ni} = 0,5 \text{ мкг/мл}; C_{\text{реар}} = 3,0 \text{ мкмоль/г}; m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}; V = 10 \text{ мл}$$

Изотермы сорбции Ni(II) кремнеземами, модифицированными сульфопроизводными нитрозоафтолов, представляют собой L-образные кривые. При поверхностной концентрации ННС и НПС 3 мкмоль/г сорбционная емкость по Ni(II) составляет 0,98 и 0,95 мкмоль/г, а при концентрации ННС и НПС 1,5 мкмоль/г – 0,48 и 0,47 мкмоль Ni(II)/г, соответственно (рис. 5.43). Из сопоставления количества сорбированного Ni(II) к поверхностной концентрации сульфопроизводных нитрозоафтолов следует, что на поверхности сорбентов образуются координационно насыщенные комплексы стехиометрии Ni(II): L ~ 1:3. Стехиометрия комплекса не зависит от поверхностной концентрации ННС и НПС. Комплексы Ni(II) с НПС

аналогичного состава образуются и на других матрицах сорбентов, например, желатиновой пленки [300].

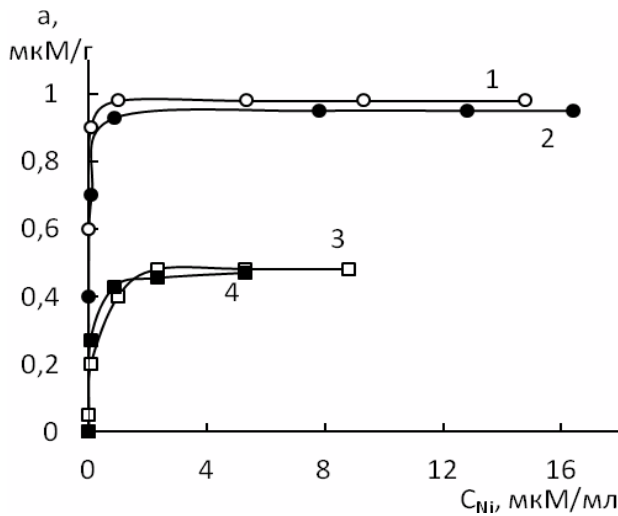


Рисунок 5.43. Изотермы сорбции Ni(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-ННС (1, 3) и SiO₂-ПГМГ-НРС (2, 4): C_{реакт}, мкмоль/г = 1,5 (3, 4); 3,0 (1, 2); pH 6,0

Полученные изотермы сорбции Ni(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС описываются уравнением Ленгмюра. Величины констант уравнения, найденные по графическим зависимостям $C_{равн}/a = f(C_{равн})$ приведены в таблице 5.2.

Таблица 5.2. Коэффициенты изотерм сорбции Ленгмюра Ni(II) на SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС

Сорбент, концентрация реагента на поверхности	q _{max} , мкмоль/г	K _L , мл/мкмоль	R ²
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 3,0 мкмоль/г	0,98	54,73	0,99
SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 3,0 мкмоль/г	0,95	57,52	0,99
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 1,5 мкмоль/г	0,49	11,53	0,99
SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 1,5 мкмоль/г	0,48	11,71	0,99

При сорбции Ni(II) сорбент SiO₂-ПГМГ-ННС окрашивается в оранжевый цвет. СДО поверхностных комплексов представляют собой широкую полосу с максимумом при 470 нм и плечом при 510 нм (рис. 5.44 а). Сорбент SiO₂-ПГМГ-НРС окрашивается в коричневый цвет при образовании поверхностного комплекса с Ni(II). СДО представляют собой широкую полосу с максимумом при 440 нм и плечо при 490 нм (рис. 5.44 б). С увеличением концентрации Ni(II) на поверхности сорбентов пропорционально увеличивается и интенсивность полос в СДО при 510 нм на SiO₂-ПГМГ-ННС и 490 нм на SiO₂-ПГМГ-НРС.

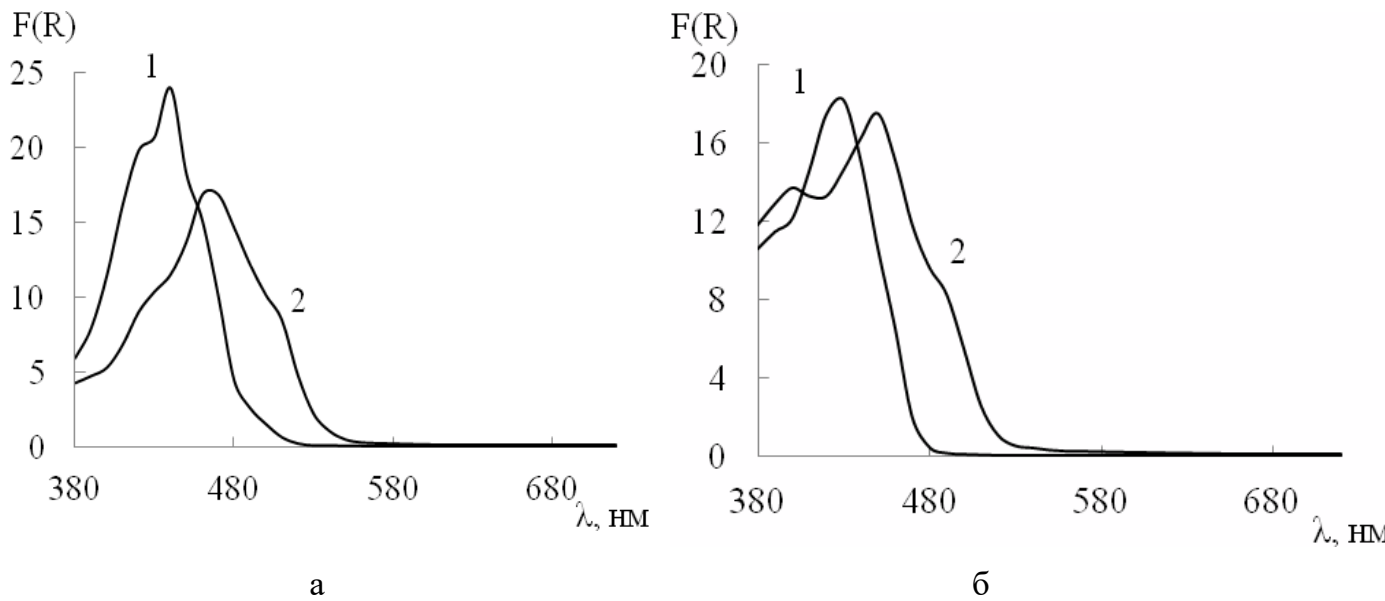


Рисунок 5.44. СДО поверхностного комплекса Ni(II) на SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и SiO₂-ПГМГ-НРС (б): C_{Ni}, мкг/0,1г = 0 (1), 5 (2); C_{реаг} = 3,0 мкмоль/г; pH = 6,0; m_{сорб} = 0,1 г; V = 10 мл.

Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Ni(II) на модифицированных сорбентах совпадает с диапазоном pH количественного извлечения элемента (рис.5.42а,б, кривые 2) и составляет pH 5,5–7,5 для SiO₂-ПГМГ-ННС и pH 5,5–7,0 для SiO₂-ПГМГ-НРС. Максимальная интенсивность окраски развивается при времени контакта фаз 10 мин и не зависит от природы органического реагента и его поверхностной концентрации.

Сорбционное концентрирование Cu(II). При концентрировании Cu(II) кремнеземом с функциональными группами ННС и НРС наблюдается количественное извлечение иона металла в диапазоне pH 4,5–7,5 (рис. 5.45а,б, кривые 1). Время установления сорбционного равновесия составляет 10 мин.

Изотермы сорбции Cu(II) кремнеземами, модифицированными сульфопроизводными нитрозоафтолов, представляют собой L-образную кривую (рис. 5.46). Сопоставление количества сорбированного иона металла и поверхностной концентрации реагентов свидетельствует об образовании на поверхности комплексов стехиометрии Cu:L = 1:2. Составы комплексов Cu с НРС и ННС на поверхности аналогичны составам комплексов, образующихся в водных растворах [300]. Изотермы сорбции удовлетворительно описываются моделью Ленгмюра с коэффициентом R² = 0,99; величиной константы q_{max} = 2,0 мкмоль/г для SiO₂-ПГМГ-ННС и 1,6 мкмоль/г для SiO₂-ПГМГ-НРС.

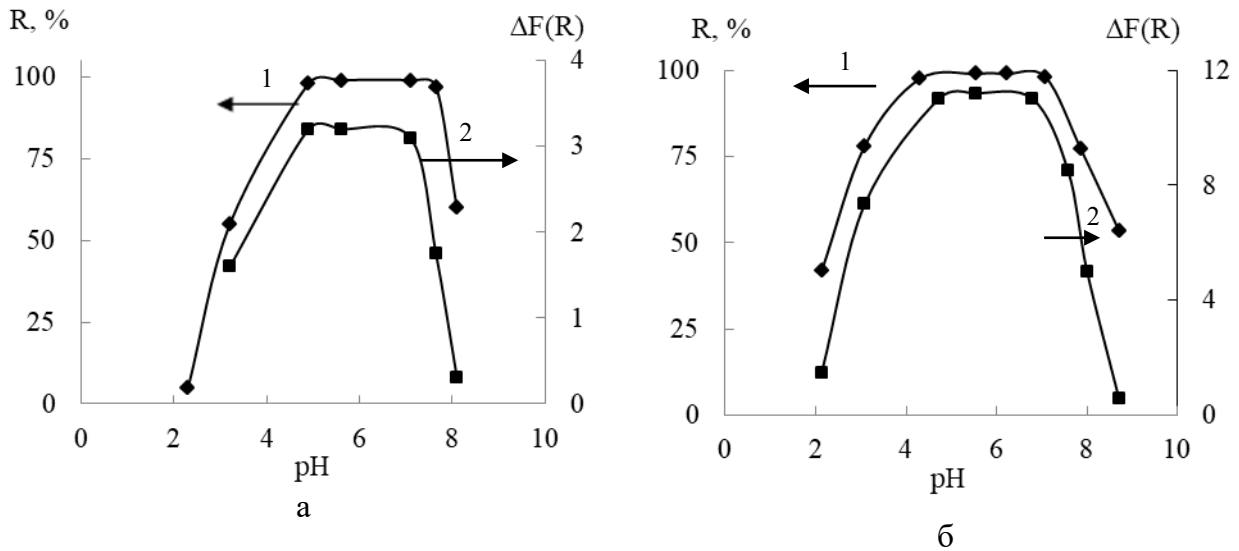


Рисунок 5.45. Зависимости степени извлечения Cu(II) (1) и $\Delta F(R)$ его поверхностного комплекса (2) на SiO_2 -ПГМГ-ННС (а) и SiO_2 -ПГМГ-НРС (б) от pH: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин, $V = 10$ мл; а: $C_{\text{Cu}} = 0,2$ мкг/мл, $C_{\text{ННС}} = 1,5$ мкмоль/г, б: $C_{\text{Cu}} = 0,6$ мкг/мл, $C_{\text{НРС}} = 3,6$ мкмоль/г

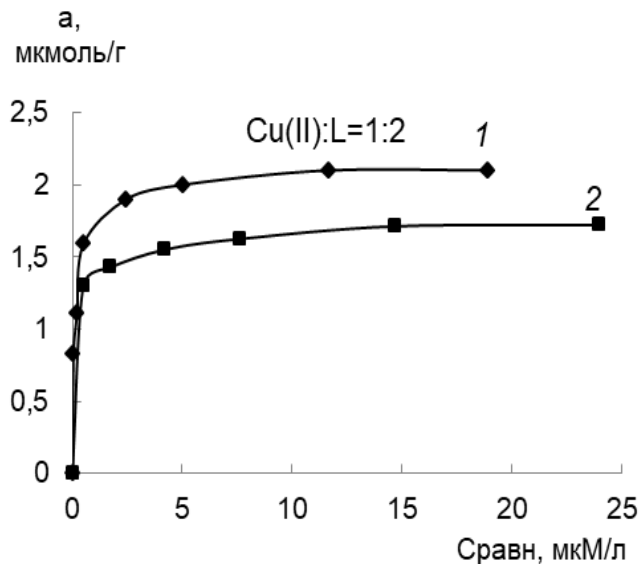


Рисунок 5.46. Изотермы сорбции Cu(II) на сорбентах SiO_2 -ПГМГ-ННС (1) и SiO_2 -ПГМГ-НРС (2): $C_{\text{НРС}} = 3,8$ мкмоль/г, $C_{\text{ННС}} = 3,3$ мкмоль/г, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин, pH 5,0

При концентрировании Cu(II) поверхность сорбентов SiO_2 -ПГМГ-ННС и SiO_2 -ПГМГ-НРС окрашивается в оранжевый и коричневый цвета, соответственно. В СДО поверхностного комплекса Cu(II) с ННС наблюдается полоса с максимумом при 460 нм и плечо при 490 нм, а в СДО комплекса Cu(II) с НРС – полоса с максимумом при 410 нм и плечо при 490 нм (рис.5.47, б). Максимальная интенсивность окраски комплексов на поверхности наблюдается при pH 5,0–7,0 для обоих сорбентов (рис. 5.45а,б, кривые 2).

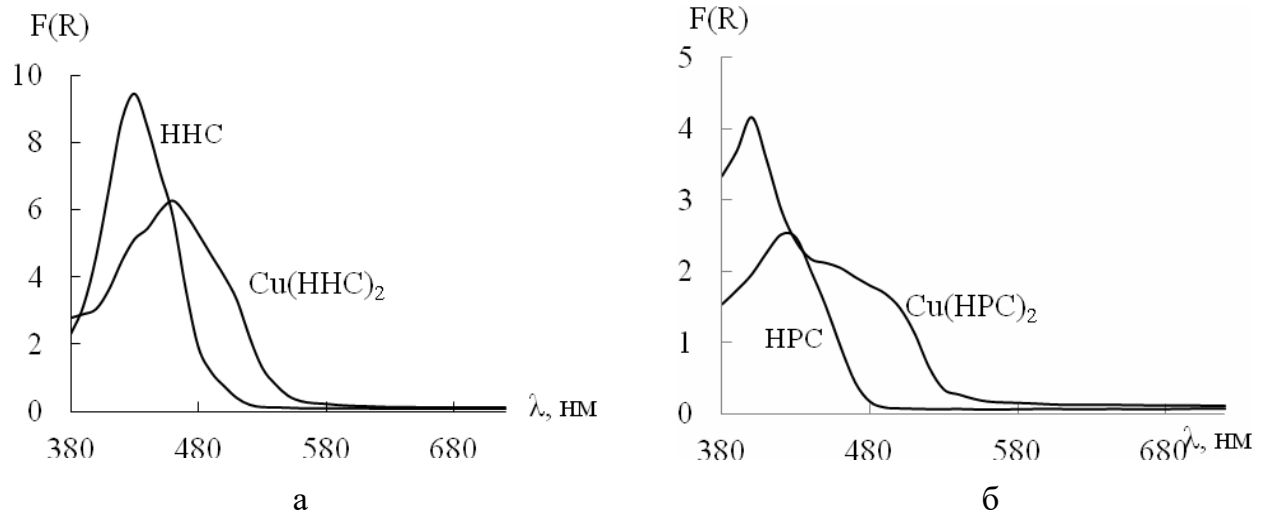


Рисунок 5.47. СДО поверхностного комплекса Cu(II) на SiO₂-ПГМГ-ННС (а) и SiO₂-ПГМГ-НРС (б): $C_{Cu} = 4$ мкг/0,1 г, $C_{HNC} = 1,4$ мкмоль/г, $C_{HPC} = 1$ мкмоль/г; pH 5, $m_{сорб} = 0,1$ г

Сорбционное концентрирование Pd(II). Сорбент SiO₂-ПГМГ-ННС извлекает Pd(II) из растворов во всем изученном диапазоне pH 1,0–8,0 (рис. 5.48, кривая 1), сорбент SiO₂-ПГМГ-НРС – при pH 2,0–6,0 (рис. 5.48, кривая 2). Поскольку Pd(II) в отличие от цветных металлов извлекается в более кислой области, то концентрирование в диапазоне pH 1,0–2,0 позволит проводить его эффективное отделение от сопутствующих ионов металлов. Поэтому концентрирование Pd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС изучали при pH 1,0 и 5,0; сорбентом SiO₂-ПГМГ-НРС при pH 2,0 и pH 5,0. Время установления сорбционного равновесия при pH 1,0 и pH 2,0 составляет 5 мин, а при pH 5,0 – 2 мин (рис. 5.49).

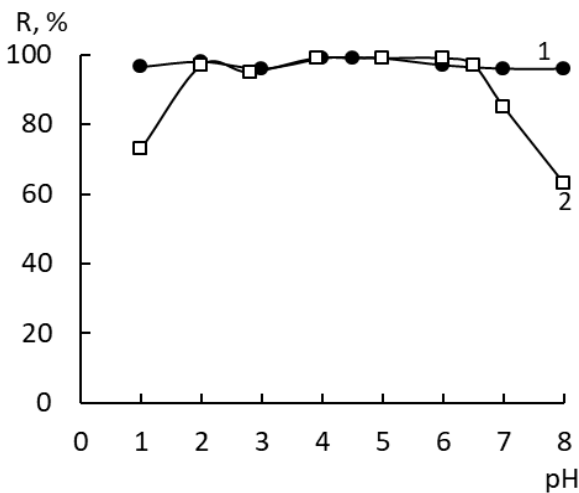


Рисунок 5.48. Степень извлечения Pd(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-ННС (1) и SiO₂-ПГМГ-НРС (2) от pH: $m_{сорб} = 0,1$ г; $C_{Pd(II)} = 0,5$ мкг/мл; $V_{p-ра} = 10$ мл; $t_{сорб} = 5$ мин

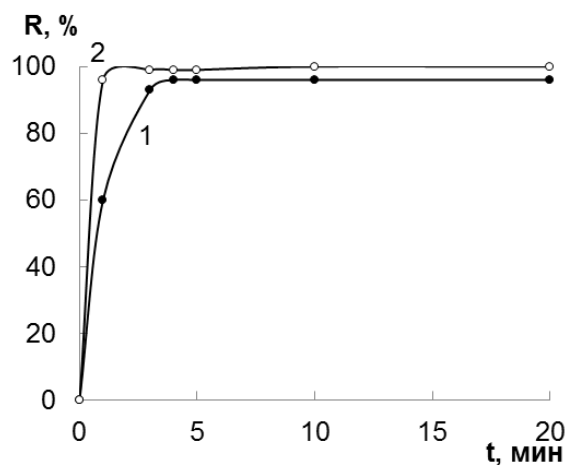


Рисунок 5.49. Степень извлечения Pd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС от времени сорбции: $m_{сорб} = 0,1$ г; $C_{Pd(II)} = 0,5$ мкг/мл; $V_{p-ра} = 10$ мл; pH 1 (1); pH 5 (2)

Сорбционная ёмкость сорбента SiO_2 -ПГМГ-НПС при pH 5,0 при максимальной поверхностной концентрации НПС (42 мкмоль/г) по отношению к Pd(II) составляет 19 мкмоль/г, что соответствует стехиометрии Pd(II):НПС = 1:2 и составу комплекса Pd(II) с НПС, образуемому в водных растворах [309]. При поверхностной концентрации НПС < 26 мкмоль/г сопоставление сорбционной ёмкости по Pd(II) и концентрации НПС приводит к соотношению Pd:НПС=2:1 (рис. 5.50, кривая 2). Значительное превышение сорбционной ёмкости по металлу над количеством закрепленного реагента связано с тем, что при низких концентрациях НПС на поверхности сорбента остается значительное количество аминогрупп ПГМГ, не связанных с НПС. Палладий(II) в растворах хлороводородной кислоты при pH 1-2 присутствует в виде отрицательно заряженных хлоридных и аквахлоридных комплексов: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ и $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_3]^-$ [310], которые также извлекаются на сорбенте SiO_2 -ПГМГ по анионообменному механизму (раздел 4.2). Таким образом, сорбция Pd(II) протекает как по комплексообразующему механизму в результате его взаимодействия с НПС с образованием поверхностных координационных соединений, так и по анионообменному - в результате взаимодействия хлоридных комплексов Pd(II) с протонированными первичными аминогруппами, как показано на рисунке 5.52.

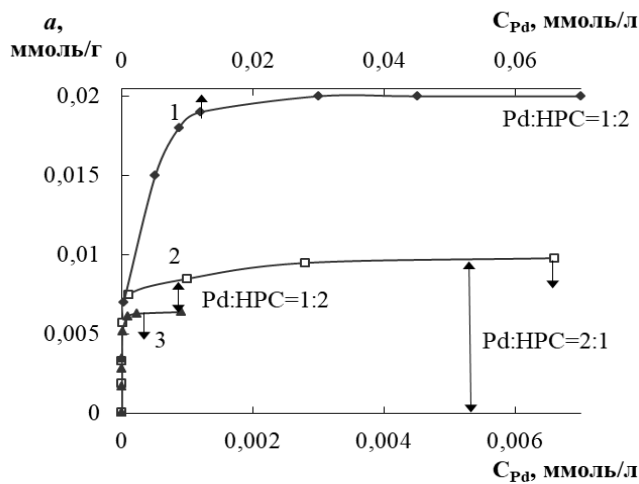


Рисунок 5.50. Изотермы сорбции палладия(II) SiO_2 -ПГМГ-НПС с различной поверхностной концентрацией НПС: pH 2 $C_{\text{НПС}}, 10^{-3}$ ммоль/г: 26,5 (1), 5,3 (2), 0 (3)

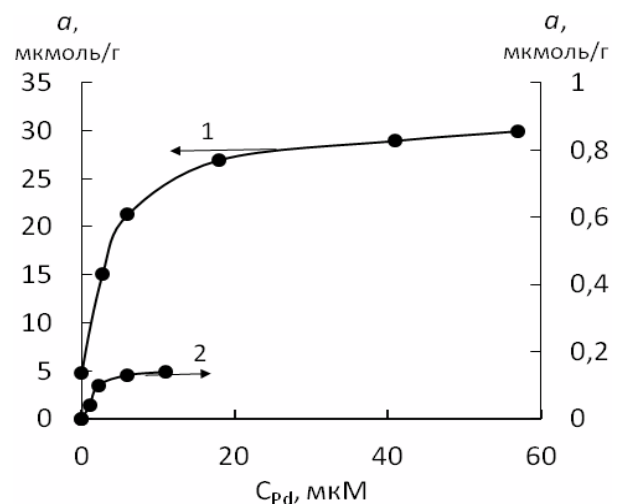


Рисунок 5.51. Изотермы сорбции Pd(II) на SiO_2 -ПГМГ-НПС (1) и SiO_2 -ПГМГ (2): pH 1; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Данное предположение подтверждается изотермой сорбции Pd(II) на кремнеземе, модифицированном только ПГМГ (рис. 5.50 кривая 3). Сопоставление разности ёмкости по палладию сорбентов SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПГМГ-НПС с минимальным количеством

адсорбированной НРС (рис. 5.50, кривые 2, 3) свидетельствует об образовании на поверхности комплекса Pd(II) с НРС состава Pd:НРС=1:2. Аналогичные закономерности наблюдаются и на сорбенте SiO₂-ПГМГ-НРС (рис. 5.51).

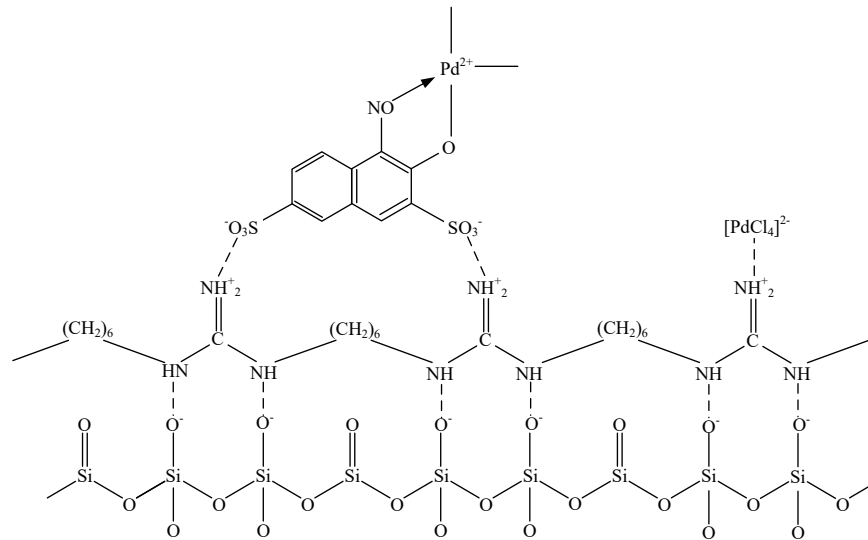


Рисунок 5.52. Комплексы Pd(II), образующиеся на поверхности SiO₂-ПГМГ-НРС

Для определения условной константы устойчивости применен метод сдвига равновесия в варианте спектроскопии диффузного отражения (рис. 5.53). Соотношение Pd(II):ННС и логарифм условной константы устойчивости ($\lg\beta$) определяли как описано в разделе 5.1. Поскольку отношение m/V равно 10^{-2} , то условная константа устойчивости поверхностного комплекса Pd(II) с ННС $\lg\beta = 22,6$ при pH 1,0 и $\lg\beta = 24,6$ при pH 5,0. Стехиометрия поверхностного комплекса Pd(II):ННС $\sim 1:2$ и не зависит от pH раствора.

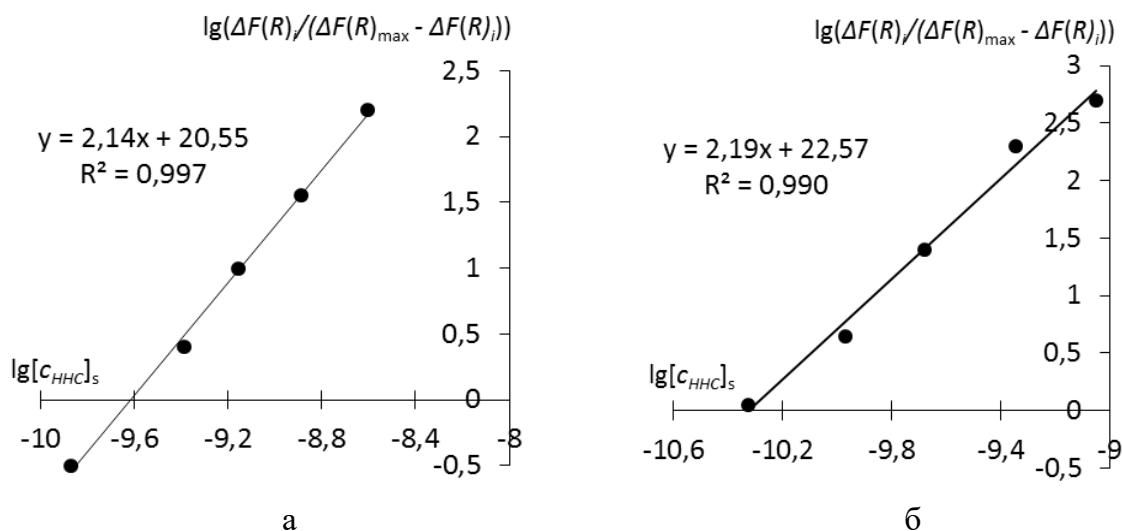


Рисунок 5.53. Определение условной константы устойчивости и соотношения компонентов в комплексе Pd(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-НРС методом сдвига в спектроскопии диффузного отражения: pH 1,0 (а), pH 5,0 (б)

В процессе сорбции Pd(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-НПС образуются комплексные соединения красного цвета, обладающие спектроскопическими характеристиками практически аналогичными спектроскопическим характеристикам комплексов Pd(II) с НПС в водных растворах. СДО поверхностных комплексов Pd(II) с НПС представляют собой широкую полосу с максимумом при 440 нм и плечом при 510-515 нм (рис. 5.54). Положение максимумов в СДО поверхностных комплексов Pd(НПС)₂ не изменяется во всем изученном диапазоне рН. Максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Pd сохраняется в диапазоне рН 2,0–5,0 (рис. 5.55).

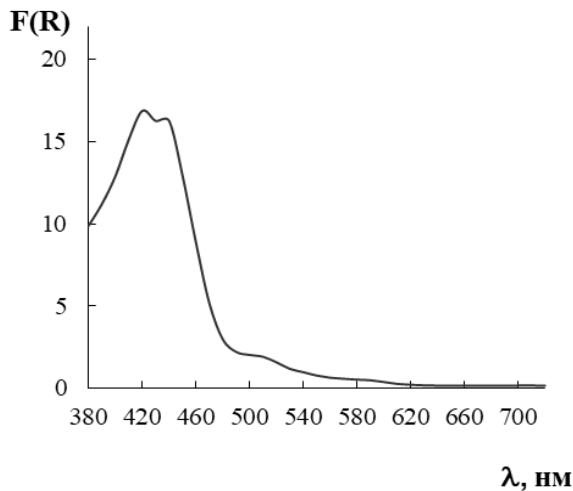


Рисунок 5.54. СДО поверхностного комплексов Pd(II) на SiO₂-ПГМГ-НПС: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $C_{\text{Pd}} = 0,5$ мкг/мл; $V = 10$ мл

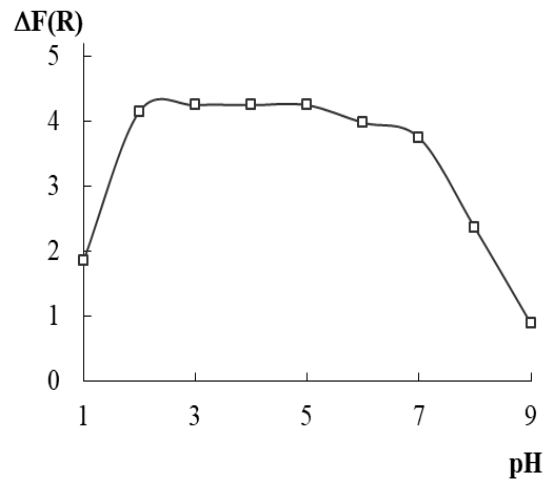


Рисунок 5.55. Зависимость интенсивности окраски комплексов Pd(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-НПС от рН: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $C_{\text{Pd}} = 1,0$ мкг/мл; $V = 10$ мл

При сорбции Pd(II) при рН 1,0 поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-НПС изначально желтого цвета обесцвечивается, а затем постепенно окрашивается в фиолетовый цвет. Данный эффект связан с десорбцией НПС с поверхности сорбента, образованием в растворе комплекса $[\text{Pd}(\text{HNC})_2]^{2-}$, который затем сорбируется из раствора на положительно заряженной поверхности SiO₂-ПГМГ. При увеличении рН растворов Pd(II) до рН 2,0–3,0 наблюдается снижение интенсивности фиолетовой окраски. При рН $\geq 4,0$ сорбент в процессе сорбции окрашивается в коричневый цвет. Максимальная интенсивность коричневой окраски сохраняется в диапазоне рН 4,0–7,0, совпадающей с областью количественного извлечения НПС сорбентом SiO₂-ПГМГ (глава 3, рис. 3.10).

СДО поверхностных комплексов Pd(II) с НПС при различных значениях рН приведены на рисунке 5.56. При экстракции комплекса Pd(II) с 2-нитрозо-1-нафтолом в

толуоле наблюдались аналогичные цвета экстрактов от фиолетового до красно-коричневого при различных значениях pH растворов [311].

СДО поверхностных комплексов Pd(II), полученных при pH 1,0, представляют собой широкую полосу с максимумом при 550 нм (рис. 5.57 а). С увеличением содержания Pd(II) при pH 1,0 на поверхности SiO₂-ПГМГ-ННС пропорционально возрастает интенсивность окраски сорбента без изменения положения максимума СДО (рис. 5.57 а).

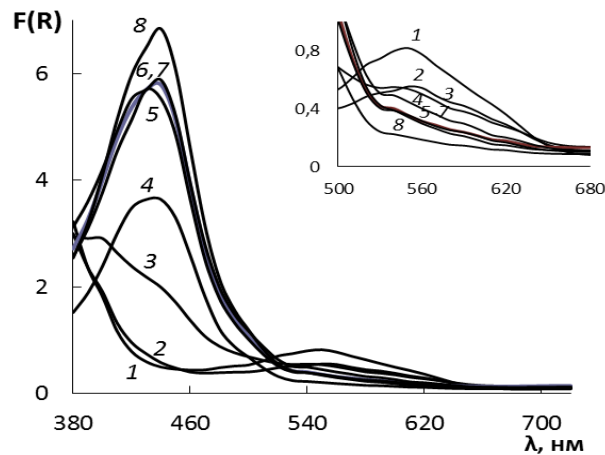


Рисунок 5.56. СДО поверхностного комплекса Pd(II) на SiO₂-ПГМГ-ННС: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $C_{\text{Pd(II)}} = 0,2$ мкг/мл; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; pH 1 (1), 2 (2), 3 (3), 4 (4), 5 (5), 6 (6), 7 (7), 8 (8)

При значениях $\text{pH} \geq 4,0$ в СДО сорбентов наблюдается широкая полоса с интенсивным максимумом при 440 нм, соответствующим адсорбированной ННС, и мало интенсивная полоса с максимумом при 540 нм, соответствующая поглощению поверхностного комплекса Pd(II) с ННС. При увеличении содержания Pd(II) на поверхности сорбента в СДО снижается интенсивность максимума при 440 нм, что связано с координацией ННС с палладием, и увеличивается интенсивность полосы с максимумом при 540 нм (рис. 5.57б). При содержании Pd(II) 10 мкг на 0,1 г сорбента исчезает максимум, соответствующий свободной ННС, что связано с ее полной координацией с палладием и образованием поверхностного комплекса $[\text{Pd}(\text{HNC})_2]^{2-}$.

Время развития окраски поверхностных комплексов палладия соответствует времени установления сорбционного равновесия и составляет 3 мин при pH 5,0 (для SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НПС) и 5 мин при pH 1,0 для SiO₂-ПГМГ-ННС.

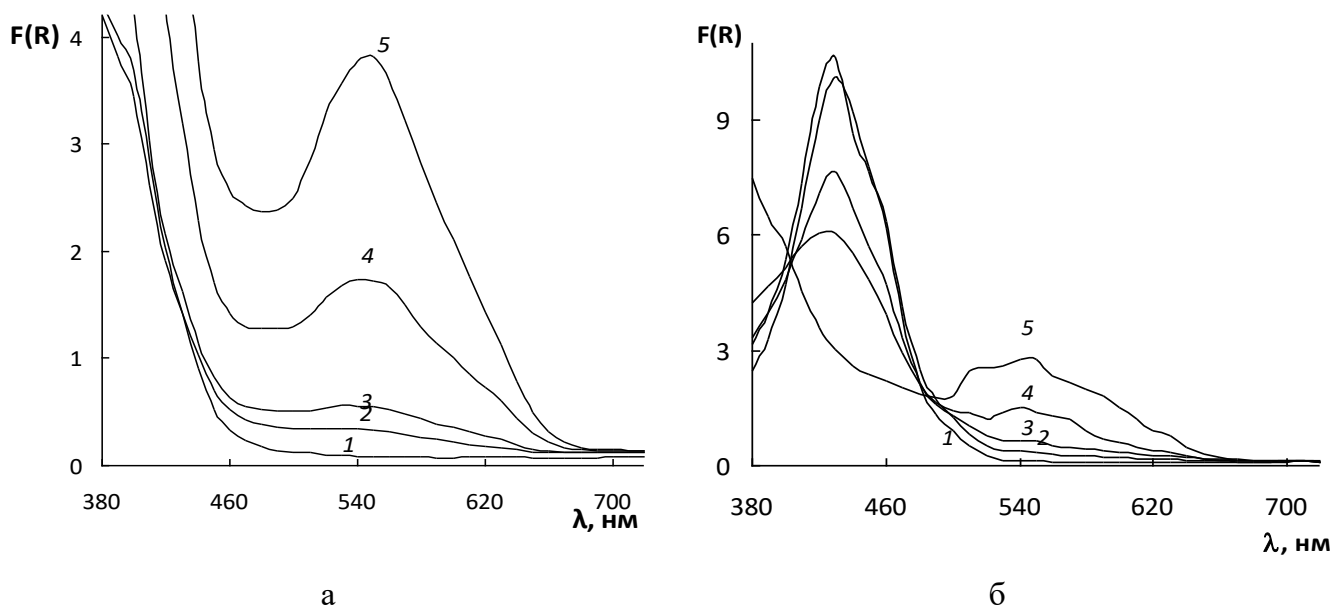


Рисунок 5.57. СДО поверхностного комплекса Pd(II) на SiO₂-ПГМГ-ННС при pH 1,0 и при pH 5,0: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $c_{\text{Pd(II)}}$, мкг/0,1 г = 0 (1), 1 (2), 2 (3), 5 (4), 10 (5).

5.2.2 Групповое концентрирование Fe(III), Al(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) кремнеземом с функциональными группами нитрознафтолов

Сорбенты SiO₂-ПГМГ-НПС и SiO₂-ПГМГ-ННС с поверхностной концентрацией реагента 42 и 88 мкмоль/г, соответственно, использовали для группового концентрирования Fe(III), Al(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III). В статическом режиме сорбент SiO₂-ПГМГ-НПС количественно извлекает ($\geq 98\%$) Fe(III) при pH > 2,0, Cu(II), Co(II) при pH $\geq 4,0$, Ni(II) и Al(III) при pH $\geq 5,0$, Zn(II), Pb(II) при pH $\geq 7,0$ (рис. 5.58, а). Максимальная степень извлечения Mn(II) составляет 70 % и достигается при pH > 7,0, а для Cr(III) при pH 6,0–8,0 и не превышает 45%. Закономерность извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-НПС находятся в соответствии с константами устойчивости комплексов этих металлов с нитрозо-Р-солью в растворе: $\lg K_{\text{Cu}} = 22,7$, $\lg K_{\text{Ni}} = 17,3$, $\lg K_{\text{Pb}} = 7,37$, $\lg K_{\text{Zn}} = 7,1$, $\lg K_{\text{Mn}} = 2,7$ [208].

Аналогичные зависимости степени извлечения Cu(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Al(III), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) от pH раствора наблюдаются при использовании сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС (Рис. 5.58, б). Более низкие значения степени извлечения Cu(II), Fe(III) и Co(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-ННС по сравнению с сорбентом с функциональными группами НПС при pH 2,0–3,0 связаны с ее меньшей устойчивостью закрепления. Время установления сорбционного равновесия ($R > 98\%$) для Fe(III), Co(II) и Al(III)

достигается за 3 мин, Cu(II), Ni(II) - за 5 мин. Степень извлечения Zn(II) и Pb(II) увеличивалась в течение первых 5 мин, а затем в течение 10 мин достигалось равновесие при pH 7,0.

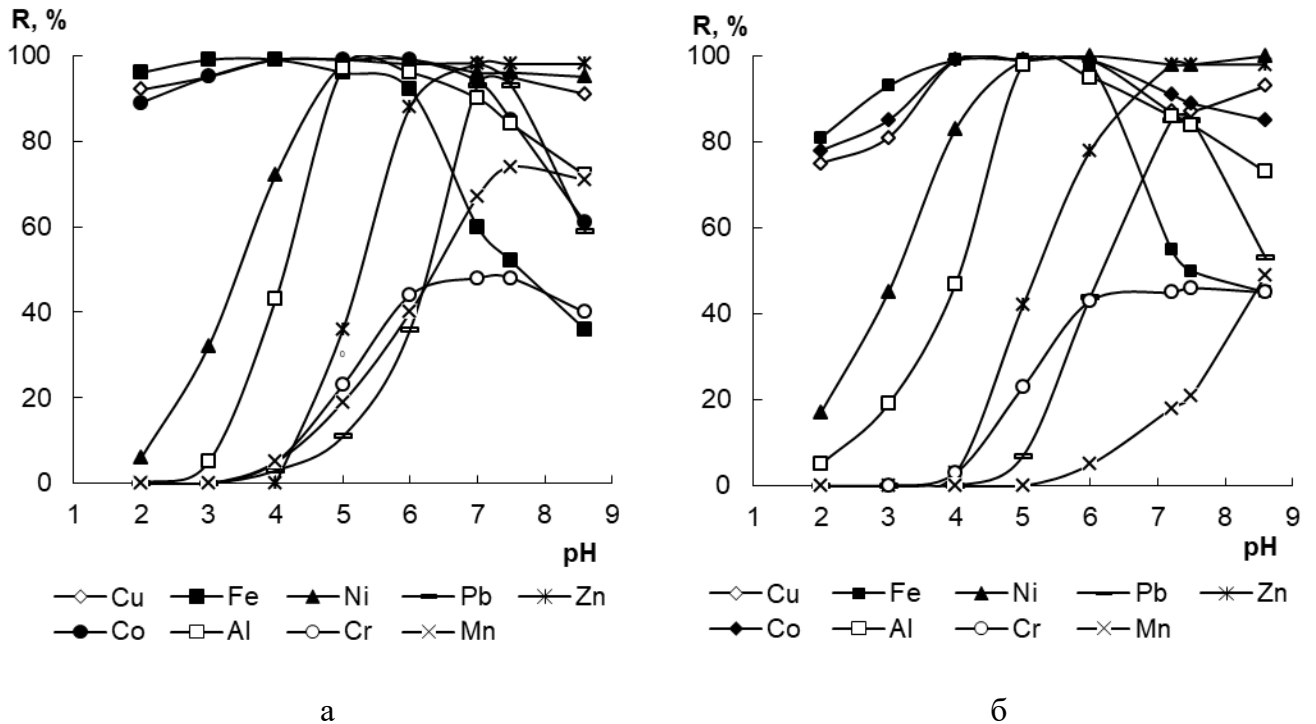


Рисунок 5.58. Влияние pH на сорбционное извлечение 0,2 мкг/мл Fe(III), Al(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), Cr(III) на SiO₂-ПГМГ-НРС (а) и SiO₂-ПГМГ-ННС (б):
 $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, $V = 10 \text{ мл}$, $t = 10 \text{ мин}$

Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС по Cu(II), Ni(II), Fe(III) и Co(II) в два раза выше, чем емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-НРС и составила 42,7, 29,0, 32,5 и 29,8 мкмоль/г, соответственно.

Поскольку времена установления сорбционного равновесия при извлечении ионов металлов сорбентами SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС имеют малые значения, то данные сорбенты можно использовать для динамического концентрирования элементов. При динамическом режиме концентрирования диапазоны pH количественного извлечения (> 98%) Fe(III), Co(II), Al(III) остаются без изменения, а диапазоны pH количественного извлечения Cu(II), Ni(II) и Zn(II) уширяются и сдвигаются в кислую область и составляют pH 3,0–7,0; 4,0–7,5 и 6,5–8,0 соответственно. Количественное извлечение Pb(II) достигается при pH > 6,5.

Влияние скорости потока раствора на извлечение исследуемых ионов металлов исследовано при pH 6,5. Извлечение Cu(II), Fe(III), Co(II) и Al(III) на SiO₂-ПГМГ-НРС и

SiO₂-ПГМГ-ННС практически не изменялось до скорости потока 4 мл/мин. При увеличении скорости потока до 2,5 мл/мин степень извлечения Ni(II) снижалась до 90%. В то же время, извлечение Zn(II) и Pb(II) значительно снижалось, когда скорость потока превышала 1,5 мл/мин.

При определении влияния пропускаемого через колонку объема раствора использовали модельные растворы, содержащие 200 мкг/л Fe(III), 50 мкг/л Cu(II), Al(III), Zn(II), 20 мкг/л Co(II), Ni(II), Pb(II). Такой выбор концентраций ионов металлов основан на их соотношении в природных объектах. Через колонку, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-НПС или SiO₂-ПГМГ-ННС, пропускали модельный раствор с pH 6,5 со скоростью потока раствора 1,5 мл/мин. Остаточную концентрацию ионов в растворе определяли через каждые 10 мл. Количественное извлечение ионов металлов от объема образца, пройденного через колонку с сорбентом SiO₂-ПГМГ-НПС, представлено на рисунке 5.59. Как видно, количественное извлечение всех семи элементов наблюдается при объеме образца ≤ 100 мл. При увеличении объема раствора до 120 мл, происходит снижение степени извлечения Pb(II) и Zn(II) до 45 и 88% соответственно. При дальнейшем увеличении объема раствора до 150 мл Pb(II) и Zn(II) перестают извлекаться на сорбенте (R = 0%), а степень извлечения Ni(II) снижается до 58%. При пропускании 200 мл раствора количественное извлечение (> 98%) сохраняется только для Cu(II) и Fe(III).

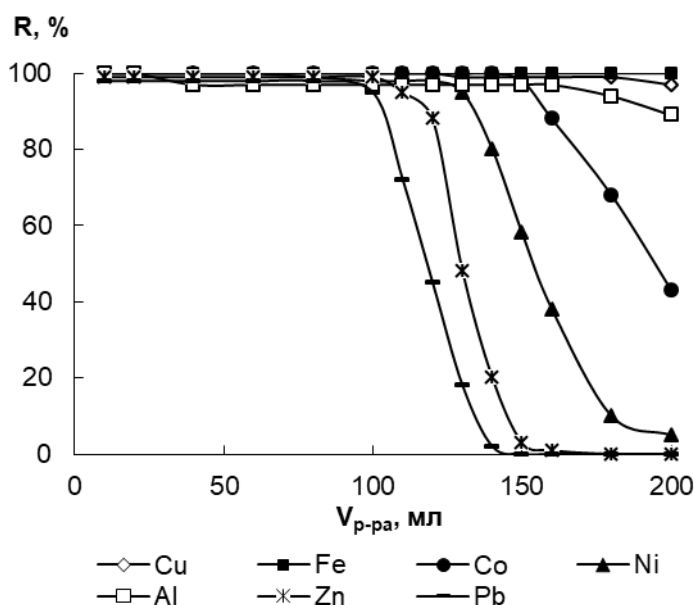


Рисунок. 5.59. Влияние объема раствора, прошедшего через сорбент, на степень извлечения ионов металлов: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г SiO₂-ПГМГ-НПС, pH 6,5, 1,5 мл/мин, 200 нг/мл Fe(III), 50 нг/мл Cu(II), Al(III), Zn(II), 20 нг/мл Co(II), Ni(II), Pb(II)

При использовании сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС через колонку пропускали 400 мл раствора. Количественное извлечение Cu(II) и Fe(III) наблюдалось при объеме образца 400 мл, Al(III) – 360 мл, Co(II) – 280 мл, Pb(II) и Zn(II) – 200 мл. Максимально возможный объем пропускаемого раствора увеличивается до 200 мл. Это связано с тем, что сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ-ННС по отношению к металлам в два раза больше сорбционной емкости SiO_2 -ПГМГ-ННС. Степень извлечения ионов металлов при их концентрировании в динамическом режиме сорбентами с функциональными группами НРС и ННС связано с устойчивостью образуемых комплексов металлов и согласуется с их константами устойчивости. Увеличение массы сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС или SiO_2 -ПГМГ-ННС в колонке в два раза до 0,2 г приводит к пропорциональному увеличению объема пропускаемого раствора до точки проскока в два раза.

5.2.3 Закономерности концентрирования Fe(III) , Zn(II) и Cd(II) кремнеземом с функциональными группами 7-йод-8-оксихинолина

8-гидроксихинолин и его производные широко используются в аналитической химии, как для селективного однокомпонентного, так и для группового концентрирования ионов металлов [7, 193]. Комплексообразование металлов происходит по донорно-акцепторному механизму за счет O-, N- донорных атомов органического реагента. В зависимости от природы иона металла и метода его определения используют разные производные 8-гидроксихинолина. Его сульфированный аналог – 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислота образует хелатные комплексы с Al(III) , окрашенные в желтый цвет, люминесцирующие комплексы с Zn(II) и Cd(II) , [194, 205]. 7-йод-8-оксихинолин-5-сульфо кислота (Феррон) образует прочные комплексы, растворимые в воде. Наиболее широко применение Феррон получил как фотометрический реагент для определения Mo(VI) [195], U(VI) [195], Fe(III) [197, 312, 313], V(IV) [198, 199], Al(III) [200]. Как реагент для люминесцентного определения элементов Феррон менее изучен, однако, он относится к производным 8-оксихинолина, которые образуют люминесцирующие комплексы с Al(III) , Zn(II) , Cd(II) . Сам Феррон в водных растворах не имеет собственной люминесценции.

Различные твердые матрицы: силикагель [204], стекло с регулируемыми порами [314], целлюлоза [315], мембрана из полых волокон с полиакрилонитрилом [316] и т.д. модифицировали 8-гидроксихинолином и его сульфированными аналогами для

концентрирования ионов металлов с последующим элюированием и определением в растворе методами атомной спектроскопии [204, 314, 315] или масс-спектрометрии [316].

Сорбционное концентрирование Fe(III). Сорбент SiO₂-ПГМГ-Феррон количественно извлекает (95–99%) Fe(III) из водных растворов в диапазоне pH 2,0–5,0 (рис. 5.60) с временем установления сорбционного равновесия 10 мин.

В процессе сорбции Fe(III) на поверхности сорбента образуется комплексное соединение, окрашенное в зеленый цвет. СДО комплекса Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон представляет собой широкую полосу с максимумами при 450 и 600 нм. Аналогичные спектроскопические характеристики имеет комплекс Fe(III) с Ферроном в растворе при pH 2,0–5,0 (рис. 5.61, кривая 1), что свидетельствует о сохранении хромофорных свойств Феррона на поверхности SiO₂-ПГМГ.

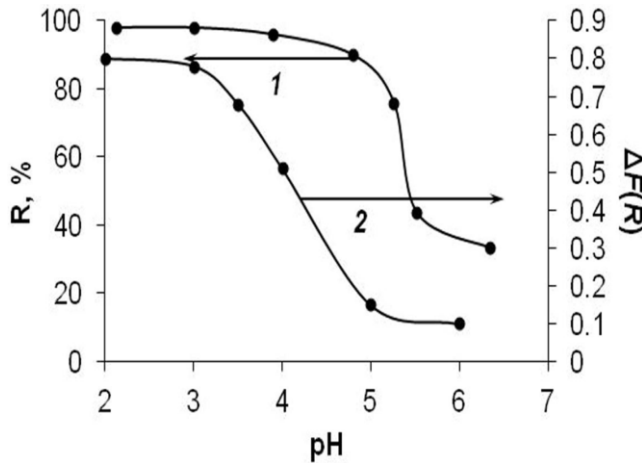


Рисунок 5.60. Зависимость степени извлечения (1) и интенсивности окраски (2) Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон от pH: $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $C_{\text{Fe}}=0,4$ мкг/мл, $V=10$ мл, $t=10$ мин

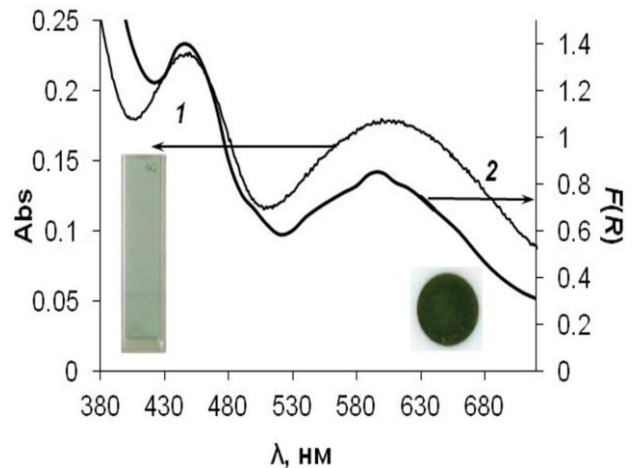


Рисунок 5.61. Спектры поглощения (1) и диффузного отражения (2) комплекса Fe(III) с Ферроном в растворе и на поверхности SiO₂-ПГМГ: $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $C_{\text{Fe}}=1,1$ мкг/мл, $V=10$ мл, pH 2,5, $t=10$ мин

Максимальная интенсивность окраски комплекса Fe(III) с Ферроном на поверхности сорбента наблюдается при pH 2,0–3,5 (рис. 5.60, кривая 2). Аналогичный узкий диапазон pH (1,6–2,9) образования окрашенного комплекса Fe(III) с Ферроном наблюдался при его экстракции хлороформом [317]. Время развития максимальной интенсивности окраски на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон при извлечении Fe(III) совпадает с временем установления сорбционного равновесия и составляет 10 мин. Сорбент имеет хорошие кинетические характеристики. При увеличении объема рас-

твора, из которого проводили сорбцию Fe(III), с 10 до 20 мл время установления сорбционного равновесия не изменяется.

Из кривой насыщения (рис. 5.62) определена стехиометрия поверхностного комплекса Fe(III):Феррон, равная 1:3. Комплексы Fe(III) с Ферроном аналогичного состава образуются в растворах [318]. Методом сдвига химического равновесия в варианте спектроскопии диффузного отражения подтверждено соотношение компонентов в комплексе, которое составила Fe(III):Феррон = 1:3, и определен логарифм условной константы устойчивости комплекса $\lg\beta = 10,8$ при pH 2,5. С увеличением концентрации Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон пропорционально увеличивается и интенсивность полосы при 600 нм (рис. 5.63).

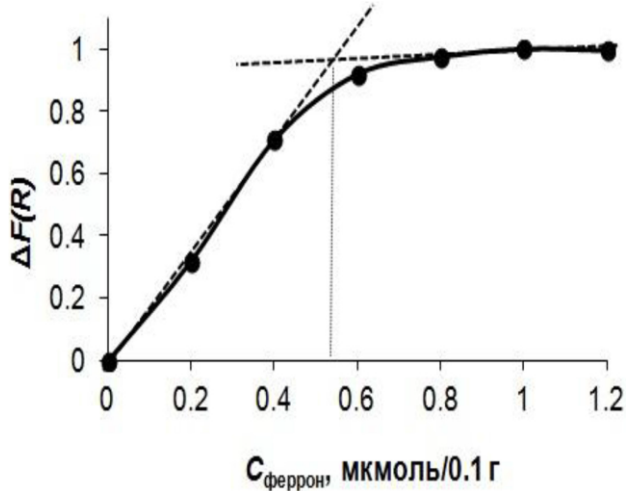


Рисунок 5.62. Зависимость интенсивности окраски поверхностного комплекса Fe(III) от концентрации Феррона на поверхности сорбента: 0,1 г SiO₂-ПГМГ-Феррон, $C_{\text{Fe}} = 1,0$ мкг/мл, $V = 10$ мл, pH 2,5, $t = 10$ мин

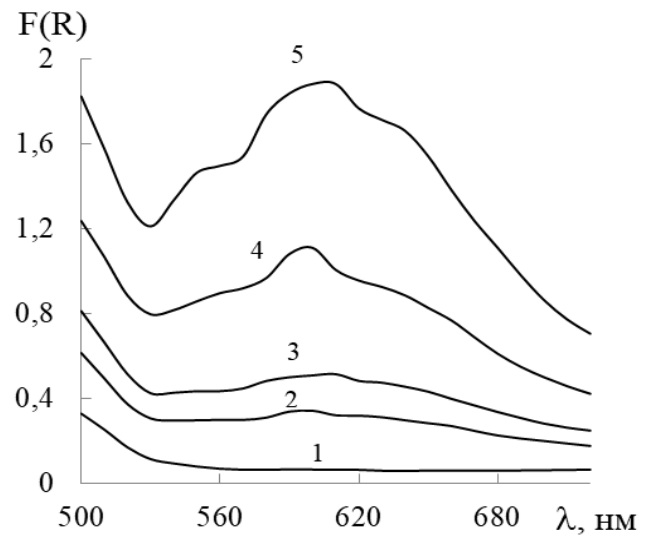


Рисунок 5.63. СДО комплекса Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон: $C_{\text{Fe(III)}}$ мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 1 (2), 2 (3), 6 (4), 11 (5); $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, pH 2,5, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

Сорбционное концентрирование Zn(II) и Cd(II). Кремнезем с функциональными группами Феррона извлекает Zn(II) и Cd(II) из водных растворов при pH > 3. Количественное извлечение ($R > 98\%$) Zn(II) наблюдается в диапазоне pH 5,0–6,5, Cd(II) – pH 7,0–8,0 (рис. 5.64 а). Степень извлечения Zn(II) и Cd(II) остается постоянной при поверхностной концентрации Феррона > 1,4 мкмоль/г. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Zn(II) и Cd(II) зависит от концентрации реагента на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон, уменьшаясь с их увеличением, и составляет 10 мин для сорбента с содержанием 1,4 мкмоль Феррона/г

(рис. 5.64б, кривая 1) и 5 минут для сорбентов с функциональными группами 2,8 мкмоль Феррона/г (рис. 5.64б, кривая 2).

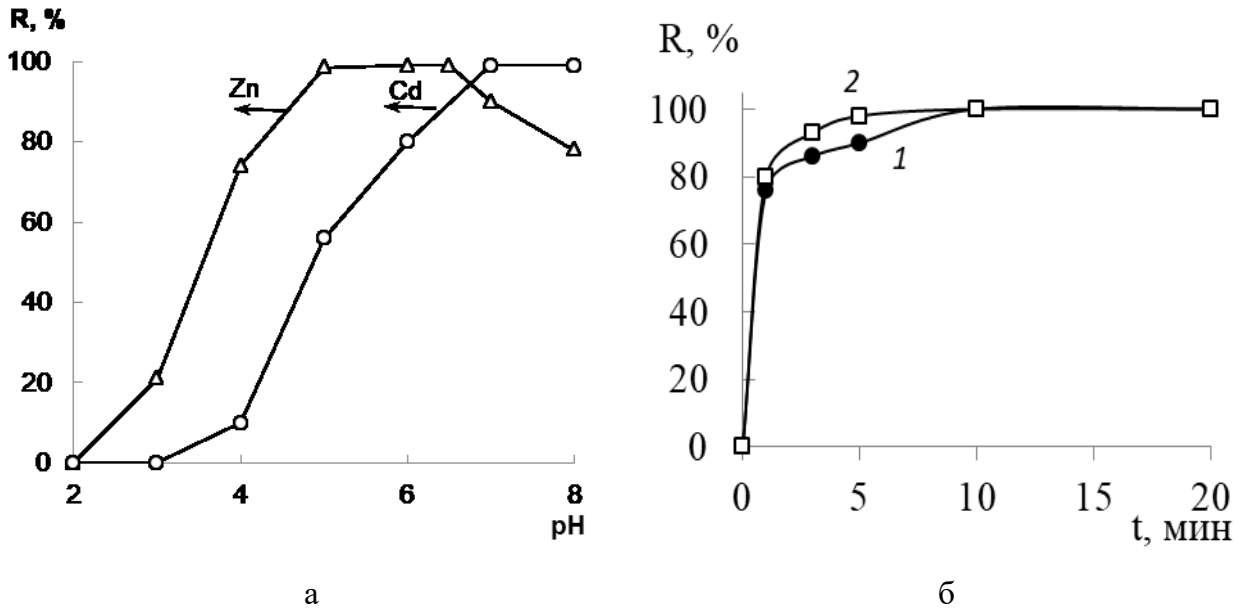


Рисунок 5.64. Влияние pH (а) и времени контакта фаз (б) на степень извлечения Zn(II) и Cd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Феррон. б: C_{Феррон}, мкмоль/г = 1,4 (1), 2,8 (2); C_{Me} = 0,2 мкг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; t_{сорб} = 10 мин (а); pH 6 (б)

В процессе сорбции Zn(II) и Cd(II) на поверхности сорбента образуются комплексные соединения, люминесцирующие желто-зеленым светом при комнатной температуре при их облучении ультрафиолетовым светом. Спектр возбуждения люминесценции (рис. 5.65а) комплекса Zn(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-Феррон представляет широкую полосу с максимумом при 380 нм. Спектр люминесценции представляет собой широкую полосу в области 450 – 600 нм с максимумом при 500 нм.

Спектр возбуждения люминесценции комплекса Cd(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-Феррон (рис. 5.66 а) представляет собой полосу с максимумами при 276 и 388 нм. Спектр люминесценции комплекса Cd(II) на поверхности сорбента представляет собой полосу в диапазоне 410 – 700 нм с максимумом при 490 нм. Аналогичные спектральные характеристики имеют и комплексы Zn(II) и Cd(II) с Ферроном в растворе при pH 2–7 для Zn и pH 4–7 для Cd (рис. 5.65 б, 5.66 б), что свидетельствует об идентичности состава комплексов металлов с Ферроном, образующихся на поверхности сорбента и в растворе.

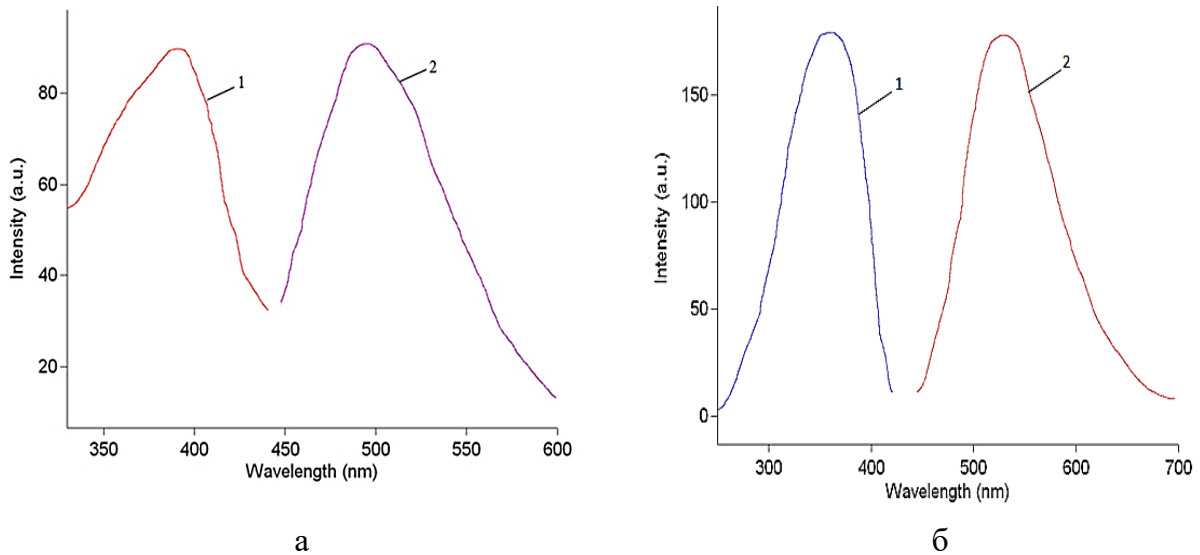


Рисунок 5.65. Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплекса Zn(II) с Ферроном на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон (а) и в растворе (б):

$C_{Zn} = 1 \text{ мкг}/0,1 \text{ г}$ (а), $1 \text{ мкг}/\text{мл}$ (б); $\text{pH } 6,0$, $t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин}$

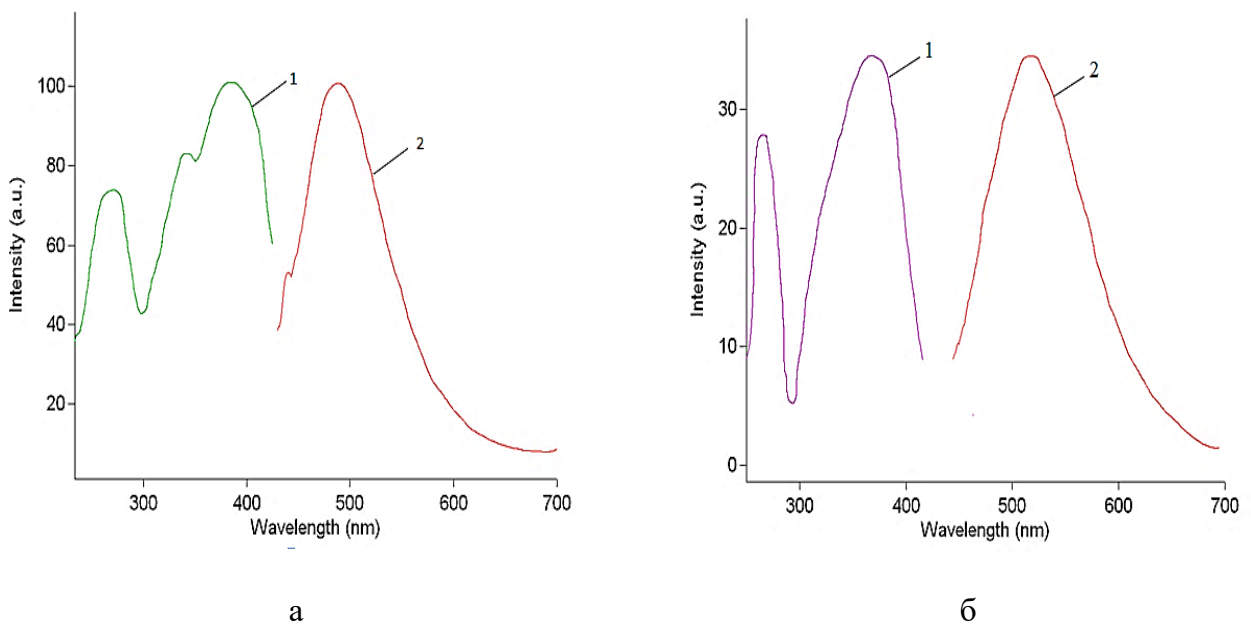


Рисунок 5.66. Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплекса Cd(II) с Ферроном на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон (а) и в растворе (б):

$C_{Cd} = 1 \text{ мкг}/0,1 \text{ г}$ (а), $1 \text{ мкг}/\text{мл}$ (б), $\text{pH } 7,0$, $t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин}$, $C_{\text{реак}} = 1,4 \text{ мкмоль}/\text{г}$

Максимальная интенсивность люминесценции поверхностного комплекса Zn(II) и Cd(II) с Ферроном достигается в тех же диапазонах pH, что и их количественное извлечение (рис. 5.67). Время контакта фаз необходимое для развития максимальной интенсивности люминесценции поверхностных комплексов составляет 10 мин.

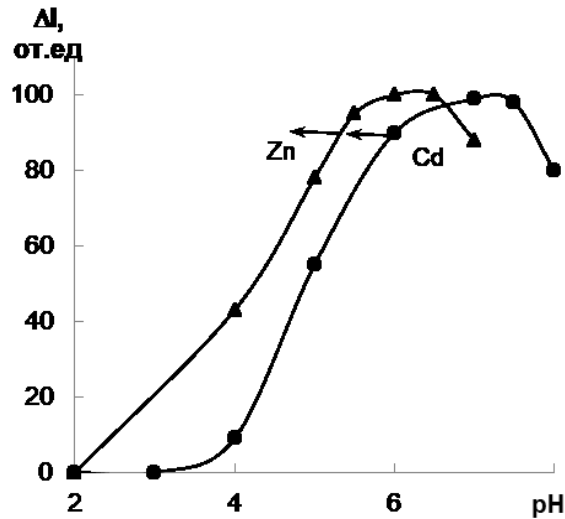


Рисунок 5.67. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Zn(II) и Cd(II) на SiO_2 -ПГМГ-Феррон от pH: $C_{\text{Me}} = 1 \text{ мкг}/0,1 \text{ г}$ сорбента, $t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин}$, $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$

Методом насыщения установлен состав комплекса Zn(II) и Cd(II) с Ферроном на поверхности сорбента: стехиометрия комплекса $\text{Me}:\text{Феррон} = 1:2$. Сопоставление поверхностной концентрации Феррона с количеством сорбированных Zn(II) и Cd(II), определенных по горизонтальным участкам изотерм сорбции, дает соотношение $\text{Zn}:\text{Феррон} = 1:2,3$ и $\text{Cd}:\text{Феррон} = 1:2,2$, что также позволяет сделать вывод об образовании поверхностного комплекса со стехиометрией $\text{Me}:\text{Феррон} = 1:2$. Комплекс Zn(II) с Ферроном аналогичного состава образуется в водных растворах [315]

С увеличением концентрации Zn(II) и Cd(II) пропорционально увеличивается и интенсивность люминесценции полосы при $\lambda = 500$ и 490 нм , соответственно (рис. 5.68).

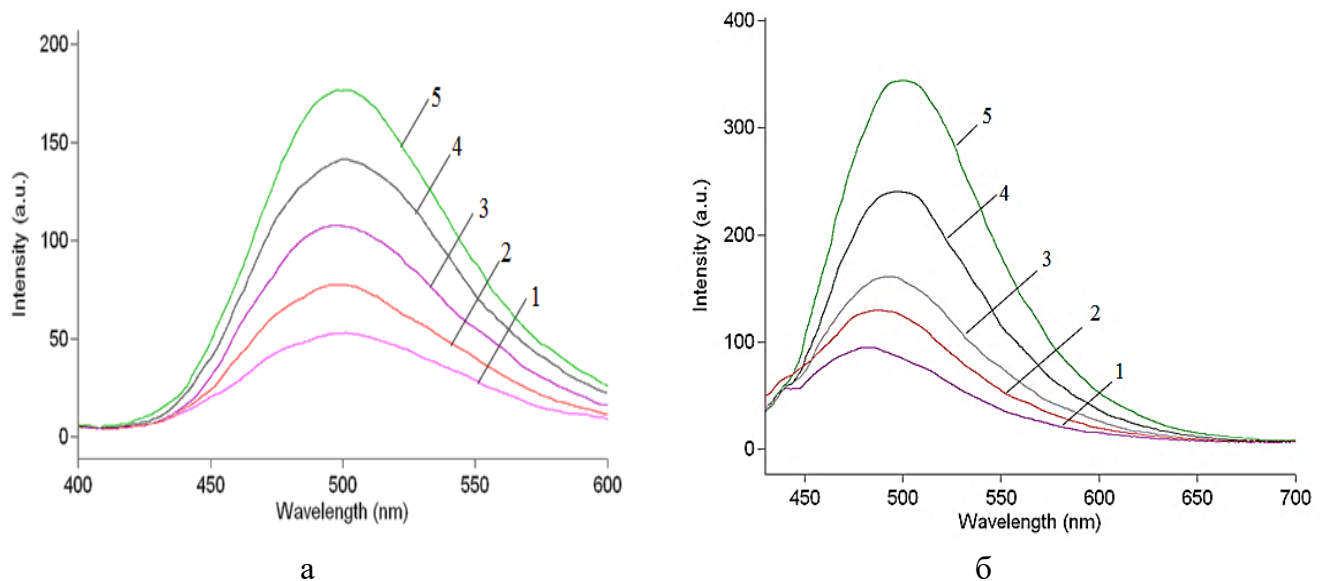


Рисунок 5.68. Спектры люминесценции комплекса Zn(II) (а) и Cd(II) (б) на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Феррон: $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$, pH 6 (а), pH 7 (б) $t_{\text{сорб}} = 10 \text{ мин}$, $\lambda_{\text{возб}} = 380$ (а), 388 (б) нм $C_{\text{Zn}} = 0,2$ (1); $0,5$ (2); 1 (3); 2 (4); 3 (5) мкг, $C_{\text{Cd}} = 0,1$ (1); 1 (2); 2 (3); 4 (4); 6 (5) мкг

5.2.4 Групповое концентрирование Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) кремнеземом, модифицированным сульфопроизводными 8-оксихинолина

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) сорбентами SiO₂-ПДДА-Феррон и SiO₂-ПГМГ-ОкХС из водных растворов не зависит от природы металла и не превышает 5 мин.

Количественное ($\geq 99\%$) извлечение Cu(II) сорбентами с функциональными группами ОкХС в статическом режиме достигается из растворов с pH 3,0–5,0; Zn(II), Co(II), Ni(II) – pH 3,0–7,0; Fe(III), Al(III) при pH 4,0–6,0; Cd(II) – pH 4,0–7,5; Mn(II) – pH 5,5–7,0 (рис. 5.69). Максимальная степень извлечения Pb(II) достигается при pH 4,0–5,0 и не превышает 85%. Щелочные металлы не извлекаются в исследованном диапазоне pH, а извлечение Ca(II) и Mg(II) наблюдается при pH > 6,5. При pH 4,0–6,0 достигается количественное отделение цветных и тяжелых металлов от щелочных и щелочно-земельных. Закономерность извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-ОкХС находится в соответствии с константами устойчивости этих металлов с 8-оксихинолином в растворе [319].

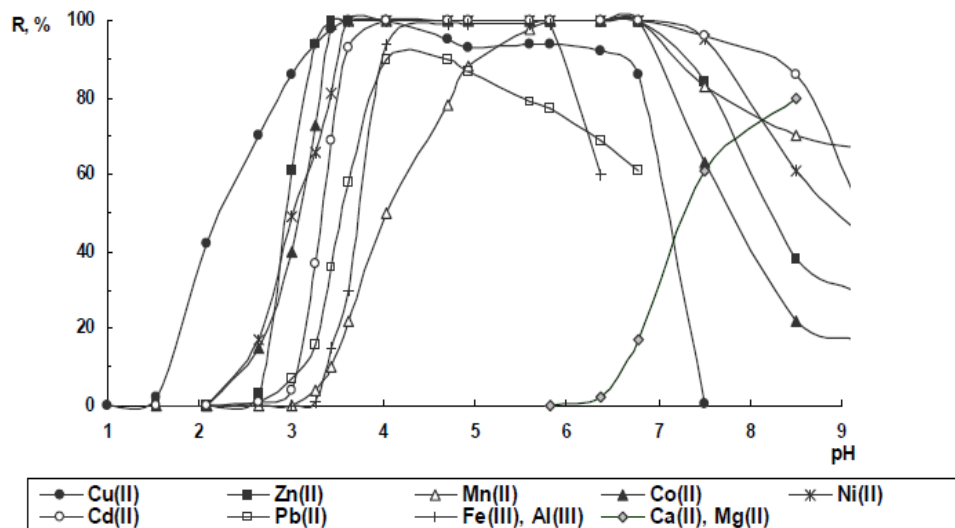


Рисунок 5.69. Зависимости степени извлечения Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Ca(II), Mg(II) SiO₂-ПГМГ-ОкХС от pH:

$$m=0,1 \text{ г}; C_{Me}=0,1 \text{ мкг/мл}; V=10 \text{ мл}$$

Обращает внимание более узкий диапазон значений рН, при котором достигается количественное выделение цветных металлов сорбентами с функциональными группами 8-оксихинолина, по сравнению с диапазоном рН, при котором достигается количественное экстракционное выделение аналогичных цветных металлов в виде оксихинолинатов [319].

Аналогичные диапазоны рН количественного извлечения Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) получены для сорбента SiO₂-ПДДА-Феррон (рис. 5.70). Кремнезем, последовательно модифицированный ПДДА и Ферроном, извлекает из водных растворов Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III). Количественное извлечение Cu(II) достигается в диапазоне рН 2,0–6,0; Fe(III), Al(III) при рН 2,0–5,5; Co(II), Zn(II), Ni(II), Pb(II), – рН 3,0–7,5; Cd(II) – рН 4,0–7,5; Mn(II) – рН 5,5–7,0 (рис. 5.70). Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы металла и не превышает 5 мин.

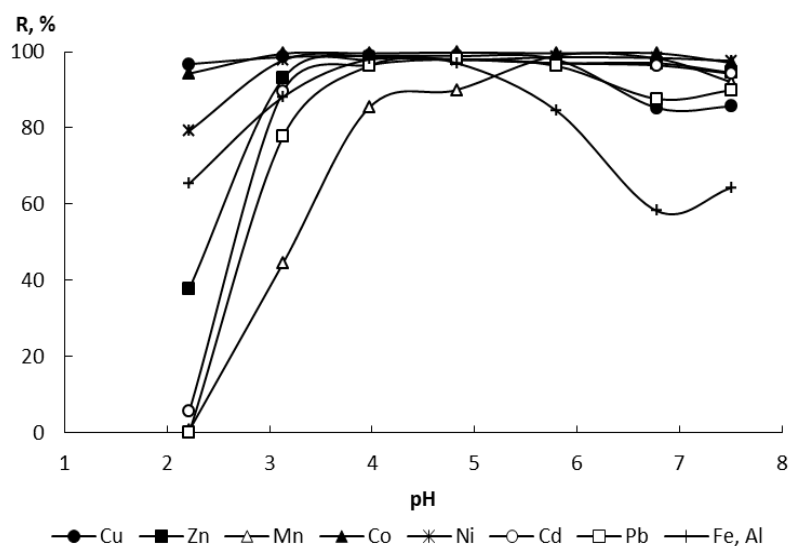


Рисунок 5.70. Зависимости степени извлечения Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) SiO₂-ПДДА-Феррон от рН: 0,1 г, сорбента; C_{Me}=0,1 мкг/мл; V=10 мл

При применении динамического режима концентрирования при рН 5,0 достигается количественное извлечение всей группы ионов металлов сорбентами SiO₂-ПДДА-ОкХС и SiO₂-ПДДА-Феррон. При использовании массы сорбента 0,3 г SiO₂-ПГМГ-ОкХС применялся концентрирующий патрон и при прохождении раствора ионов металлов через него происходит постепенное продвижение реагента к нижнему краю патрона, что обусловлено достаточно слабым закреплением ОкХС на поверхности. Несмотря на постепенное элюирование реагента, в этих условиях достигается

количественное извлечение ионов металлов из 50 мл раствора. Это объясняется более прочным удерживанием на поверхности SiO_2 -ПГМГ образующихся оксихинолинатов металлов, имеющих более высокий, чем у реагента, отрицательный заряд, например $[\text{Ni}(\text{Окс-SO}_3)_3]^{4-}$ и $[\text{Cu}(\text{Окс-SO}_3)_2]^{2-}$.

Образованием прочных оксихинолинатов металлов обеспечиваются высокие степени извлечения элементов в статическом режиме. Высокая скорость комплексообразования ионов металлов с ОкХС в водных растворах, высокие константы устойчивости образующихся комплексов металлов при pH 4,0–7,0, прочное закрепление оксихинолинатов металлов на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ, позволили реализовать прием их сорбционного концентрирования в динамическом режиме с использованием SiO_2 -ПГМГ. Количественное извлечение оксихинолинатов металлов позволяет проводить концентрирование из больших объемов воды (не менее 200 мл) в присутствии щелочных и щелочноземельных элементов до их концентрации 100 мг/л (табл. 5.3).

Таблица 5.3. Степень извлечения (%) ионов металлов в динамическом режиме (0,3 г сорбента, $V = 100$ мл, $C_{\text{Me}} = 0,025$ мкг/мл, pH 5, скорость потока раствора 1 мл/мин)

Ион металла	Сорбция в отсутствии Ca(II) и Mg(II)		Сорбция в присутствии 30 мг/л Ca(II) и 3 мг/л Mg(II)	
	SiO_2 -ПГМГ-ОкХС*	SiO_2 -ПГМГ	SiO_2 -ПГМГ-ОкХС*	SiO_2 -ПГМГ
Cu(II)	99,9	99,9	99,9	99,9
Zn(II)	99,9	96	99	96
Mn(II)	96	96	18	97
Ni(II)	77	95	30	98
Co(II)	97	98	87	98
Cd(II)	99	99	17	99
Pb(II)	97	97	98	94
Fe(III)	99,9	99,9	99,9	99,9
Al(III)	99,9	99,9	99,9	99,9

* - сорбент модифицирован в динамическом режиме

При динамическом режиме концентрирования Zn(II), Cd(II), Cu(II), Co(II), Ni(II), Mn(II), Pb(II), Fe(III), Al(III) при использовании концентрирующего патрона, заполненного 0,2 г сорбента SiO_2 -ПДДА-Феррон, удается достичь количественного извлечения всех исследуемых ионов металлов при pH 5,0–6,0 из 200 мл раствора со

скоростью потока 1 мл/мин. Увеличение скорости потока до 2 мл/мин приводит к уменьшению пропускаемого объема раствора до точки проскока до 160 мл.

5.3. Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, последовательно модифицированными полиаминами и О,О-содержащими органическими комплексообразующими реагентами

5.3.1 Концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(II), Tb(III), Ge(IV) сорбентом с функциональными группами Тайрона

Среди различных сульфопроизводных органических реагентов, способных образовывать комплексы с ионами металлов, выбор 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислоты (Тайрон) обусловлен его возможностью образовывать комплексы с широким кругом ионов металлов и наличием в его молекуле двух сульфогрупп, посредством которых осуществляется его закрепление на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ.

В литературе имеются немногочисленные публикации по групповому концентрированию ионов металлов сорбентами с функциональными группами Тайрона. Для концентрирования и последующего атомно-абсорбционного определения цветных и тяжелых металлов использована смола XAD-2 с химически закрепленными функциональными группами тайрона [209]. Оксид алюминия, нековалентно модифицированный тайроном, предложен для концентрирования железа(III), титана(IV), ванадия(V), меди(II), свинца(II) и цинка(II) и их последующего рентгенофлуоресцентного определения в фазе сорбента [213-215].

Сорбционное концентрирование Fe(II, III). Максимальная (98–99%) степень извлечения Fe(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон достигается в диапазоне pH 2,5–4,0, Fe(II) в диапазоне pH 6,0–7,5 (рис. 5.71, кривые 1 и 2). Снижение степени извлечения Fe(III) при pH > 4 связано с его гидролизом. При pH < 6 происходит снижение степени извлечения Fe(II) и при pH 3,0 его степень извлечения не превышает 1–2%. Время установления сорбционного равновесия при извлечении Fe(III) при pH 2,5–4,0 и Fe(II) при pH 6,0–7,5 не превышает 5 мин.

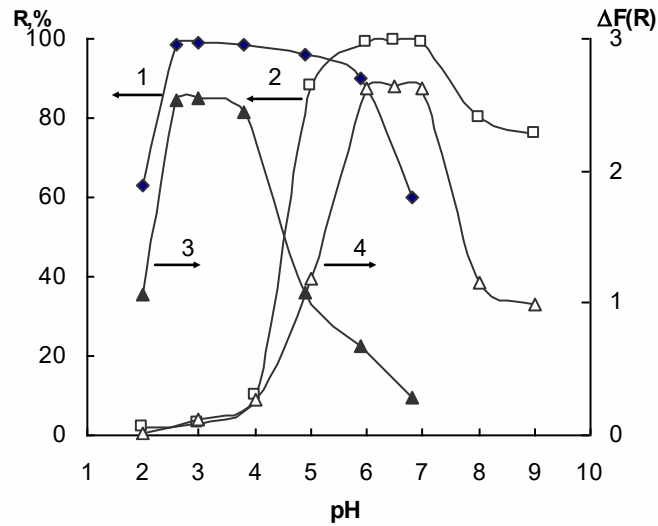


Рисунок 5.71. Зависимости степени извлечения Fe(III) (1), Fe(II) (2) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон и $\Delta F(R)$ сорбентов после сорбции Fe(III) (3), Fe(II) (4) от pH: 0,1 г сорбента; C_{Fe}, мкг/мл: 1,0 (1,2), 0,5 (3,4); V = 10 мл

Сорбционная емкость по Fe(II), определенная из горизонтального участка изотерм сорбции для сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон с поверхностной концентрацией Тайрона 33 мкмоль/г и 9,2 мкмоль/г, составила 12 мкмоль/г и 3 мкмоль/г соответственно (рис. 5.72, кривые 1 и 2). Аналогичные значения сорбционной емкости сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон получены по отношению к Fe(III) (рис. 5.72, кривая 3 и 4). Полученные данные свидетельствуют об образовании на поверхности сорбента с различной поверхностной концентрацией Тайрона при сорбции Fe(III) и Fe(II) комплексов стехиометрии Fe:Тайрон ~ 1:3.

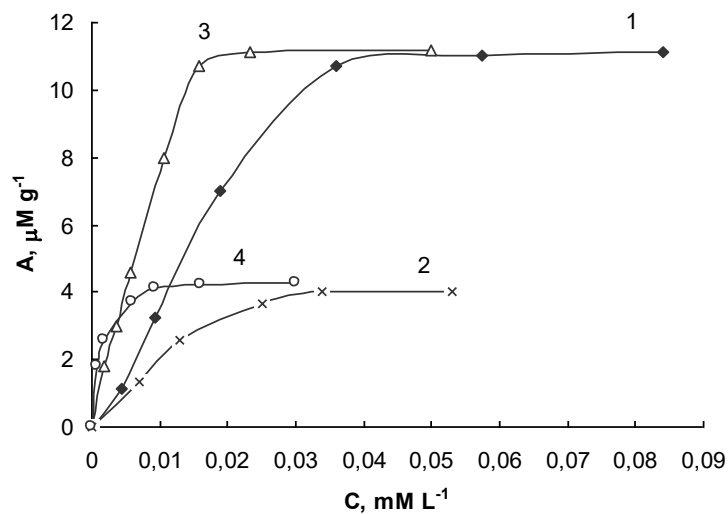


Рисунок 5.72. Изотермы сорбции Fe(III) (1,2) и Fe(II) (3, 4) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-Тайрон: pH: 3,0 (1,2), 6,2 (3, 4); 0.1 M NH₂OH (2, 4), C_{Тайрон} = 33 (1,3), 9,2 (2,4) мкмоль/г

При сорбции Fe(III) при pH 2,5–4,0 поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон окрашивается в красно-сиреневый цвет. СДО представляет собой широкую полосу со слабо выраженными максимумами при 480 и 510 нм (рис. 5.73, спектр 1).

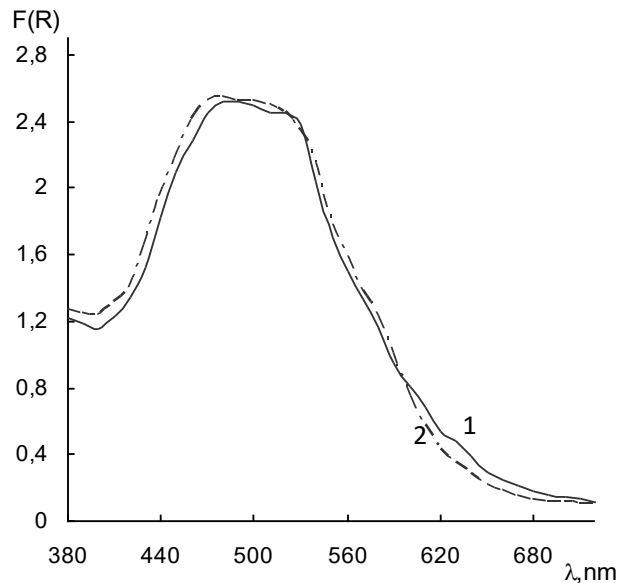


Рисунок 5.73. Спектры диффузного отражения поверхностных комплексов после сорбции Fe(III) (1) и Fe(II) (2) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-Тайрон pH: 3,0 (1), 6,2 (2), 0,1 г сорбента, C_{Fe}=0,5 мкг/мл; V = 10 мл

Известно, что в водных растворах Fe(III) образует с тайроном комплексы стехиометрии 1:1, 1:2 или 1:3 [320, 321]. Комплекс FeL (L - Тайрон) синего цвета ($\lambda_{\max}=665\text{нм}$) образуется при pH<3,5, комплекс FeL₂ фиолетового цвета ($\lambda_{\max}=553\text{нм}$) образуется в диапазоне pH 3,5–6,5, а комплекс FeL₃ красно-сиреневого цвета ($\lambda_{\max}=480\text{нм}$) при pH $\geq 6,5$. Из сопоставления максимумов в СДО поверхностных комплексов с максимумами в спектрах поглощения в водных растворах можно сделать вывод об образовании на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон комплекса Fe(III) преимущественного состава FeL₃. Образование координационно-насыщенного поверхностного комплекса Fe(III) при значениях pH, при которых в растворах образуются комплексы состава FeL и FeL₂, связано с тем, что поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ способствует дополнительной координации комплексами FeL и FeL₂ молекул Тайрона, нековалентно закрепленного на его поверхности, с образованием поверхностного комплекса FeL₃. Аналогичное смещение образования комплекса FeL₃ в кислую область и расширение диапазона pH его образования до pH 4,0–8,0 наблюдалось при взаимодействии Fe(III) с Тайроном на поверхности анионообменной смолы Amberlyt A-27 [322].

В процессе сорбции Fe(II) в диапазоне pH 6,0–7,5 как в присутствии 0,001 – 0,1 М раствора гидроксилamina, так и в его отсутствии поверхность SiO₂-ПГМГ-Тайрон окрашивается в красно-сиреневый цвет. СДО сорбента после сорбции Fe(II) из растворов с pH 6,0–7,5 идентичен СДО сорбента после сорбции Fe(III) при pH 2,5–4,0 и имеет слабо выраженные максимумы при 480 нм и 510 нм (рис.5.73, спектр 2).

Интенсивности полос в СДО сорбентов после сорбции Fe(III) или Fe(II) равны, что свидетельствует об идентичности составов поверхностных комплексов. Максимальная интенсивность окраски сорбента наблюдается в диапазонах pH, совпадающих с диапазонами pH количественного извлечения железа(III) и железа(II) (рис.5.71, кривые 3 и 4).

Для определения степени окисления железа в его комплексах с Тайроном методом ЭПР при 77К исследованы:

- сорбенты SiO₂-ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II);
- растворы после смешения растворов Fe(III) и Fe(II) с концентрацией 20 мкг/мл с раствором тайрона с концентрацией 0,16 мМ при различных значениях pH.

В спектрах ЭПР сорбента SiO₂-ПГМГ- Тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) в оптимальных условиях наблюдается интенсивный сигнал с $g = 4,27$ (рис.5.74, кривые 1 и 2). Аналогичный сигнал ЭПР наблюдаются для комплексов Fe(III) [308]. Спектры ЭПР сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) в оптимальных условиях идентичны, что свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +3. На основании данных ЭПР можно заключить, что в процессе взаимодействия Fe(II) с Тайроном при pH 6,0–7,5 на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон происходит его окисление до Fe(III).

Несмотря на то, что в растворах при различных значениях pH при взаимодействии Fe(III) с тайроном образуются комплексы Fe(III) различной стехиометрии Fe : Тайрон = 1:1, 1:2, 1:3, спектры ЭПР растворов после смешения растворов Fe(III) и тайрона (рис.5.74, кривая 3) в диапазоне pH 3–9 идентичны друг другу и спектрам ЭПР комплексов Fe(III), образующихся на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон, и характеризуются интенсивным сигналом с $g = 4,27$. Спектры ЭПР растворов после смешения растворов железа(II) и тайрона при pH 6–9 также характеризуются интенсивным сигналом $g = 4,27$ (рис.5.74, кривая 4). Форма спектра и интенсивность сигнала ЭПР одинакова для растворов полученных смешением

одинаковых концентраций Fe(III) или Fe(II) и тайрона. Даже в присутствии в растворе 0,01М гидроксиламина при взаимодействии Fe(II) с тайроном при pH 6,0–7,5 образуется комплекс, характеризующийся в спектре ЭПР интенсивным сигналом с параметром $g = 4,27$. Идентичность спектров ЭПР в данном случае свидетельствует о том, что гидроксиламин не препятствует окислению железа(II) в процессе комплексообразования с тайроном при pH 6,0–7,5.

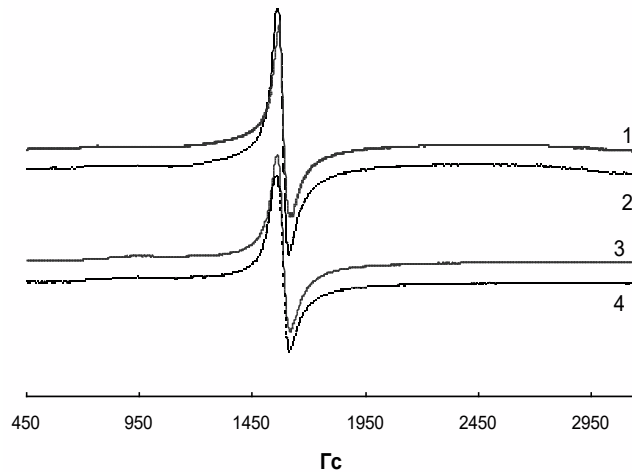


Рис. 5.74. Спектры ЭПР комплексов Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) при pH 3 (1) и Fe(II) (2) при pH 6 и в растворе после взаимодействия Fe(III) (3) и Fe(II) (4) с тайроном

pH: 3 (1), 6 (2, 3, 4), 0.2 г сорбента (1, 2), $C_{Fe}=1$ мкг/мл (1, 2), 20 мкг/мл (3, 4); $V = 10$ мл

Таким образом, на основании данных ЭПР можно заключить, что при взаимодействии Fe(II) с Тайроном как в растворах, так и на поверхности сорбента происходит его окисление до Fe(III). Окислителем выступает растворенный в воде кислород [323]. Скорость окисления железа(II) в присутствии ацетат-ионов возрастает при увеличении степени насыщения раствора кислородом при pH>5, что совпадает с областью его количественного извлечения сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон [323].

Идентичность спектров ЭПР сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +3, а идентичность окраски и СДО комплексов Fe(III) образующихся на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон свидетельствует об идентичности составов поверхностных комплексов.

Сорбционное концентрирование Cu(II). Сорбенты с функциональными группами Тайрона количественно (99,9%) извлекают Cu(II) из водных растворов в

диапазоне рН 4,0–8,0 (рис. 5.75) с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин.

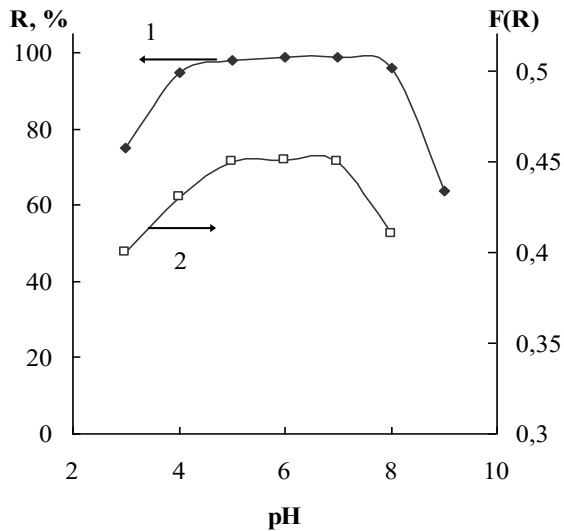


Рис. 5.75

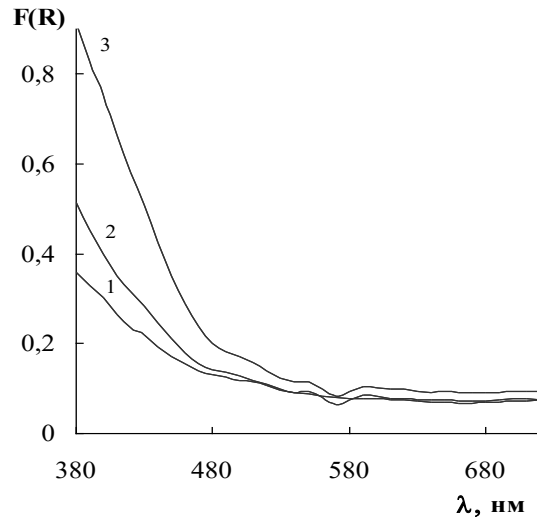


Рис. 5.76

Рисунок 5.75. Зависимости степени извлечения Cu(II) (1) и F(R) поверхностных комплексов Cu(II) (2) от рН на SiO₂-ПГМГ-Тайрон: m=0,1 г; C_{Cu}=0,5 мкг/мл; V = 10 мл

Рисунок 5.76. СДО поверхностных комплексов Cu(II) на SiO₂-ПГМГ-Тайрон: C_{Cu}, мкг/ 0,1 г сорбента: 0 (1), 5 (2), 20 (3); рН=6,0

Сорбционная емкость Cu(II), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 4,4 мкмоль/г при поверхностной концентрации Тайрона 9,2 мкмоль/г, что свидетельствует об образовании на поверхностного комплекса состава Cu:Тайрон ~ 1:2. В процессе сорбции на поверхности образуются комплексы меди с тайроном, окрашенные в желто-зеленый цвет, СДО которых представляют собой ниспадающую кривую, расположенную на границе видимой и УФ-области (рис. 5.76). Максимальная интенсивность окраски наблюдается в диапазоне рН 5,0–7,0 (рис. 5.75, кривая 2).

Сорбционное концентрирование Tb(III). Кремнезем с функциональными группами Тайроном извлекает Tb(III) из водных растворов при рН > 4,0. Количественное извлечение (степень извлечения > 95%) наблюдается в диапазоне рН 6,0–8,0 (рис. 5.77). Время установления сорбционного равновесия не превышает 5 мин.

В процессе сорбции Tb(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон при облучении ультрафиолетовым светом при комнатной температуре наблюдается

интенсивная люминесценция зеленого цвета, характерная для комплексов тербия с органическим реагентом.

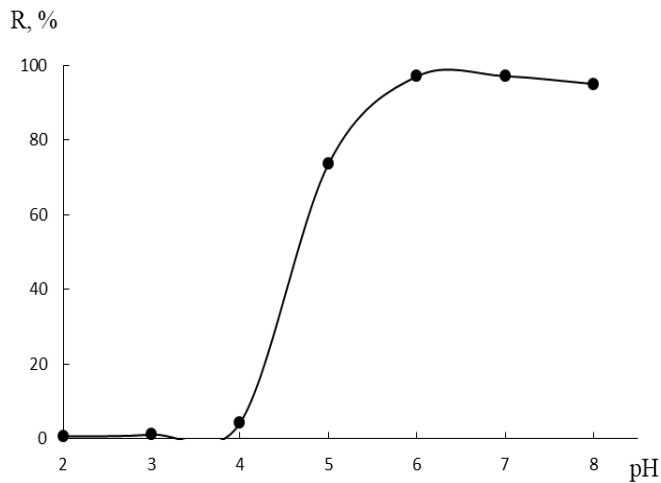


Рисунок 5.77. Зависимость степени извлечения Tb(III) на SiO₂-ПГМГ-Тайрон от pH: C_{Tb} = 0,1 мкг/мл, m_{сорб} = 0,1 г, t_{сорб} = 5 мин, V_{р-ра} = 10 мл

На рисунке 5.78 приведены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплекса Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон, идентичные спектрам возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Tb(III) с Тайроном в растворе (рис. 5.78 б). Спектр возбуждения люминесценции комплекса Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон имеет полосу с выраженным максимумом при 328 нм. Спектр люминесценции представляет собой структурированную полосу с выраженным максимумом при 547 нм, как на поверхности, так и в растворе.

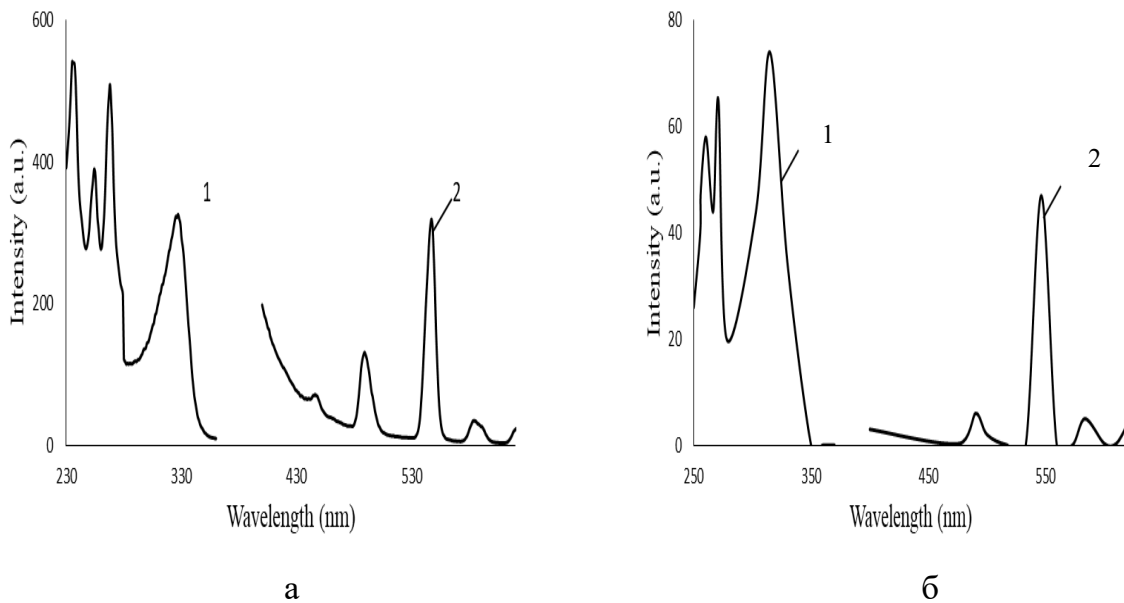


Рисунок 5.78 Спектры возбуждения люминесценции (1) и люминесценции (2) комплекса Tb(III) с Тайроном на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон (а) и в растворе (б): C_{Tb} = 0,5 мкг/мл, C_{тайрон} = 16 мкмоль/г, V = 10 мл (а), m = 0,1 г (а), pH 6

Область рН максимальной интенсивности люминесценции поверхностного комплекса Tb(III) на SiO₂-ПГМГ-Тайрон зависит от способа доведения рН раствора. При доведении рН с помощью NaOH максимальная интенсивность люминесценции поверхностного комплекса наблюдается при рН 6,0 (рис. 5.79, кривая 1). В случае использования ацетатного и гидрокарбонатного буферных растворов максимальная интенсивность люминесценции поверхностного комплекса Tb(III) с Тайроном достигается в диапазоне рН 6,0–7,2 и соответствует диапазону рН его количественного извлечения (рис. 5.79, кривая 2). Время контакта фаз необходимое для развития максимальной интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Tb(III) не превышает 5 мин. Интенсивность люминесценции не изменяется в течении трех недель.

Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон имеет хорошие кинетические характеристики. Увеличение объема раствора, из которого проводили сорбцию Tb(III), с 10 до 20 мл не влияет на время установления сорбционного равновесия и на интенсивность сигнала люминесценции. Увеличение объема раствора до 30 мл приводит к снижению сигнала на 15-20 % (рис. 5.80).

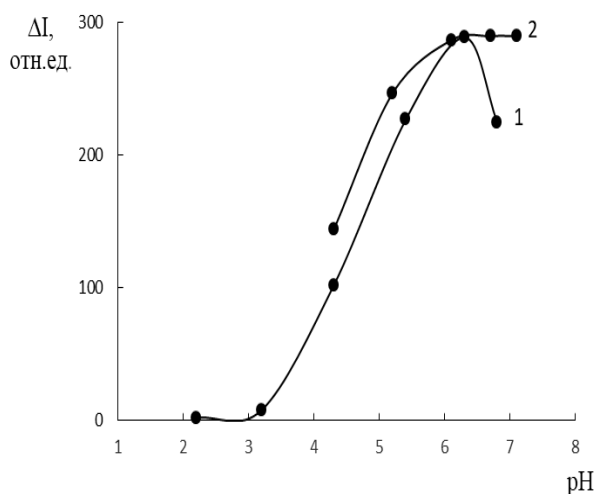


Рис. 5.79

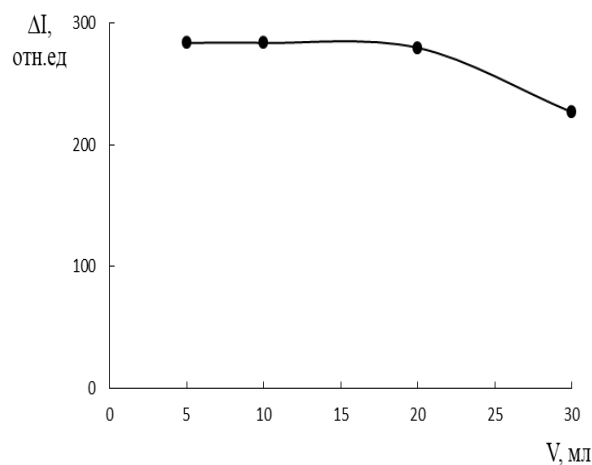


Рис. 5.80

Рисунок 5.79 Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb(III) на SiO₂-ПГМГ-Тайрон от рН: С_{Tb} = 5 мкг/0,1 г сорбента; t_{сорб} = 5 мин; способ доведения рН - NaOH (1), ацетатный и карбонатный буферные растворы (2)

Рисунок 5.80. Зависимость интенсивности люминесценции комплекса Tb(III) на SiO₂-ПГМГ-Тайрон от объема раствора: С_{Tb} = 5 мкг/0,1 г сорбента, t_{сорб} = 5 мин, рН 6

С увеличением концентрации Tb(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон пропорционально увеличивается и интенсивность люминесценции сорбента при облучении его ультрафиолетовым светом (рис. 5.81).

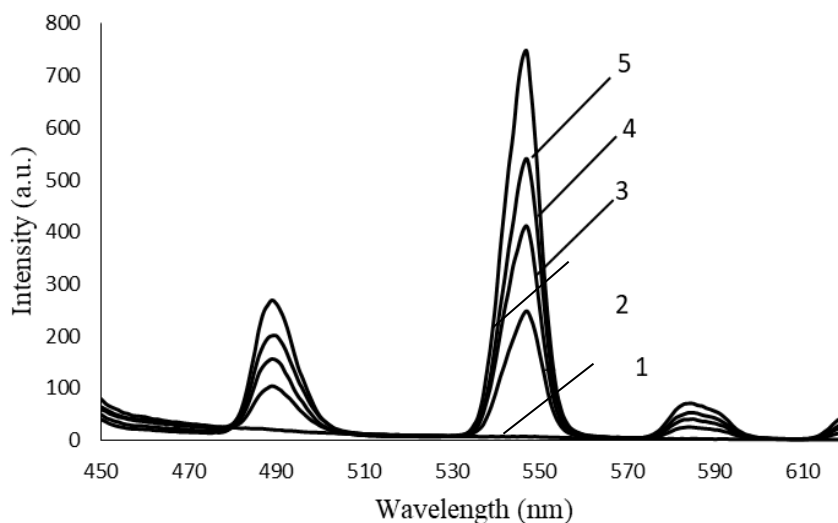


Рисунок 5.81. Спектры люминесценции комплекса Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон: $C_{Tb} = 0$ (1); 5 (2); 8 (3); 11 (4); 15 (5) мкг, $m_{сорб} = 0,1$ г, $t_{сорб} = 5$ мин, $V_{р-ра} = 10$ мл, pH 6, $\lambda_{возб} = 328$ нм

Сорбционное концентрирование Ge(IV). Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон количественно (99 %) извлекает Ge(IV) в диапазоне pH 2,0–6,5, а сорбент и Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон – pH 1,0–8,5 (рис. 5.82, кривые 1, 4). При оптимальных значениях pH количественное извлечение Ge(IV) сорбентами достигается при времени контакта фаз равном 10 мин.

Исходный и модифицированный полигексаметиленгуанидином оксид кремния не извлекают Ge(IV) во всем исследуемом диапазоне pH (рис. 5.82, кривые 5, 6), Таким образом, извлечение Ge(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон происходит по комплексообразующему механизму за счет образования комплексных соединений с Тайроном на поверхности. Степень извлечения Ge(IV) немодифицированным оксидом алюминия составляет 85 % при pH > 3, а модифицированным ПГМГ – 81% при pH > 4 (рис. 5.82, кривые 2, 3).

Германий(IV) в водных растворах в диапазоне pH 2,0–8,0 Ge(IV) существует преимущественно в виде Ge(OH)₄ [324]. При увеличении pH растворов происходит увеличение степени извлечения Ge(IV) оксидом алюминия за счет образования мостиковых OH-групп, при этом алюминий выступает как акцептор гидроксильных

групп, а германий как донор. Модифицирование Al_2O_3 полигексаметиленгуанидином существенно не снижает степень извлечения микроколичеств Ge(IV) , что вероятно связано с тем, что полиамин не полностью покрывает поверхность оксида алюминия и остается возможность сорбции Ge(IV) на свободной от полиамина поверхности.

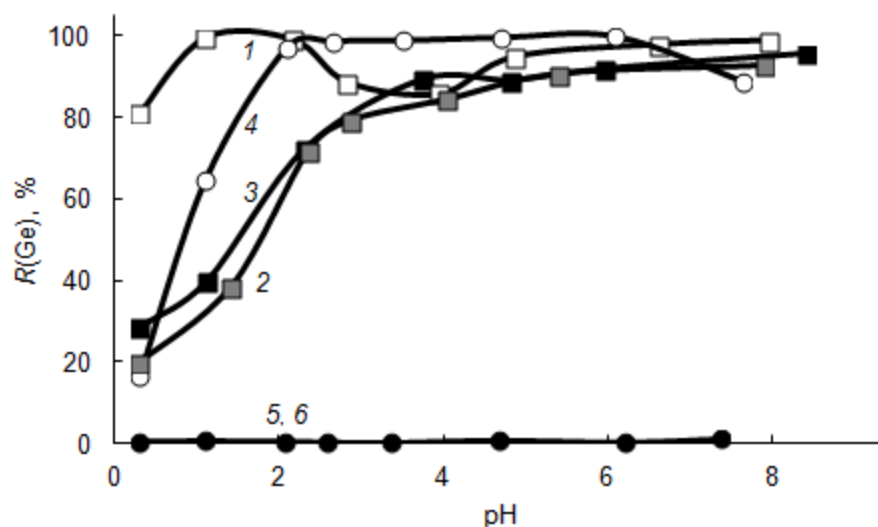


Рисунок 5.82. Зависимость степени извлечения Ge(IV) модифицированными и немодифицированными неорганическими оксидами от кислотности среды: $C_{\text{Ge}} = 0,5$ мкг/мл, $V = 10$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $t = 10$ мин. 1 – Al_2O_3 -ПГМГ-Тайрон, 2 – Al_2O_3 -ПГМГ, 3 – Al_2O_3 , 4 – SiO_2 -ПГМГ-Тайрон, 5 – SiO_2 -ПГМГ, 6 – SiO_2 .

При использовании сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-Тайрон наблюдается снижение степени извлечения Ge(IV) до 80 % в диапазоне pH 3,0–5,0, поскольку при $\text{pH} > 4$ германий(IV) извлекается за счет взаимодействия с поверхностью оксида алюминия вместо комплексообразования с Тайроном.

Изотермы сорбции Ge(IV) на сорбентах Al_2O_3 -Тайрон, Al_2O_3 -ПГМГ-Тайрон, SiO_2 -ПГМГ-Тайрон (рис. 5.83) имеют L-образный вид, что свидетельствует о высоком сродстве сорбентов к низким концентрациям элемента, а начальные участки изотерм сорбции (область Генри) практически совпадающие с осью ординат, свидетельствуют о высоких значениях коэффициентов распределения ($1,5 \cdot 10^4$ см³/г), характерных для процессов комплексообразования извлекаемого иона с функциональными группами сорбентов. Более низкие значения коэффициентов распределения ($1,2 \cdot 10^2$ см³/г) соответствуют начальному участку изотермы сорбции Ge(IV) на Al_2O_3 -ПГМГ (рис. 5.83 б).

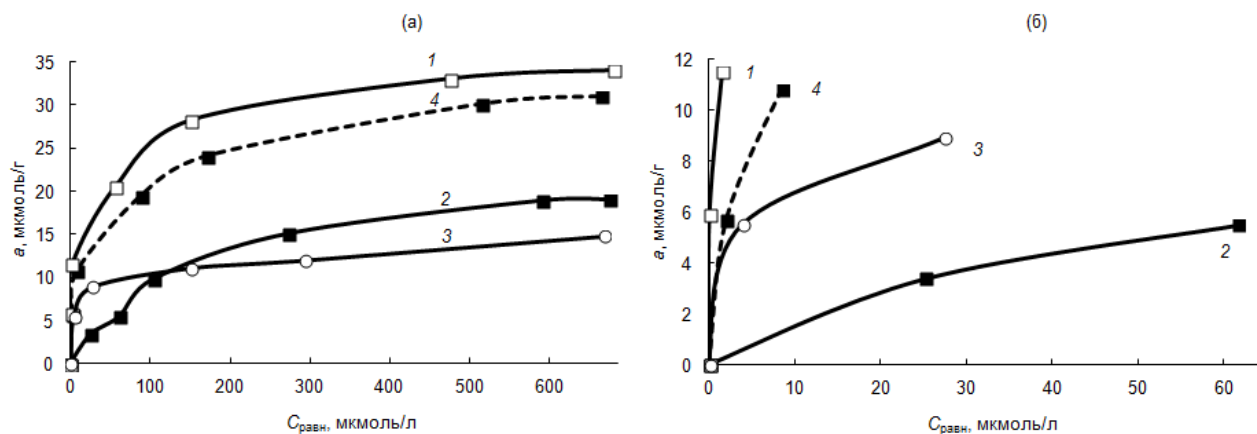


Рисунок 5.83. Изотермы сорбции Ge(IV) модифицированными неорганическими оксидами общий вид (а) и начальный участок (б): 1 – Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон, 2 – Al₂O₃-ПГМГ, 3 – SiO₂-ПГМГ-Тайрон, 4 – Al₂O₃-Тайрон; $t = 10$ мин, pH 2.

Сорбционная емкость сорбентов SiO₂-ПГМГ-Тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции (рис. 5.83), по отношению к Ge(IV) составляет 13 и 30 $\mu\text{mol/g}$ соответственно. Сопоставление количества тайрона, закрепленного на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-Тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон, с количеством сорбированного Ge(IV), определенного из горизонтальных участков изотерм сорбции, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности данных сорбентов комплексов стехиометрии Ge(IV) : Тайрон = 1:3. Комплексы Ge(IV) с пирокатехином и его производными аналогичной стехиометрии образуются в водных растворах [325, 326], что подтверждает комплексообразующий механизм извлечения германия сорбентами SiO₂-ПГМГ-Тайрон и Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон.

Изучены условия сорбционного концентрирования ионов Ge(IV) в динамическом режиме сорбентами Al₂O₃-Тайрон, Al₂O₃-ПГМГ, Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон, SiO₂-ПГМГ-Тайрон. Как видно из рисунка 5.84, сорбент Al₂O₃-ПГМГ практически не извлекает Ge(IV). Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон также характеризуется невысокой динамической сорбционной емкостью по Ge(IV) в силу низкой поверхностной концентрации реагента. Максимальная динамическая сорбционная емкость по Ge(IV) наблюдается для сорбента Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон.

Увеличение скорости потока раствора от 0,5 до 1,5 мл/мин не приводит к изменению степени извлечения германия(IV) из 40 мл раствора с концентрацией 1 мкг/мл сорбентом Al₂O₃-ПГМГ-Тайрон составляющей 99%.

При использовании 40 мл исходного раствора и объема сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-Тайрон в колонке равном 0,21 мл, количественное извлечение германия (на уровне 99%) достигается из 190 колоночных объемов раствора.

При увеличении скорости потока до 2 мл/мин наблюдается незначительное снижение степени извлечения германия до 96 %.

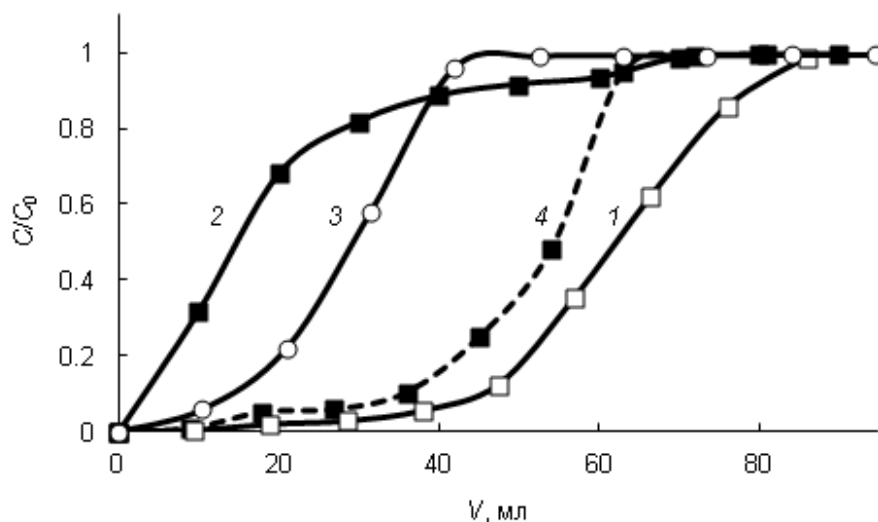


Рисунок 5.84. Динамические выходные кривые сорбции Ge(IV) на модифицированных неорганических оксидах. $C_{\text{Ge}} = 1$ мкг/мл $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $\tau = 10$ мин, pH 2, $v = 1$ мл/мин. 1 – Al_2O_3 -ПГМГ-Тайрон, 2 – Al_2O_3 -ПГМГ, 3 – SiO_2 -ПГМГ-Тайрон, 4 – Al_2O_3 -Тайрон.

5.3.2 Сорбция Fe(III) кремнеземом с функциональными группами сульфосалициловой кислоты

Сульфосалициловая кислота – известный аналитический реагент для фотометрического определения Fe(III). В зависимости от pH раствора ССК образует с Fe(III) комплексы состава 1:1, 1:2, 1:3, имеющие различную окраску.

Максимальная степень извлечения Fe(III) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-ССК наблюдается при pH 2,5-4,5 и составляет 90% (рис. 5.85 а). Уменьшение степени извлечения Fe(III) при pH < 2 связано с десорбцией сульфосалициловой кислоты с поверхности сорбента, при pH > 5 - с образованием аквагидрокси комплексов Fe(III).

Время установления сорбционного равновесия при извлечении Fe(III) зависит от концентрации сульфосалициловой кислоты, закрепленной на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-ССК (рис. 5.85 б). При поверхностной концентрации ССК 8 мкмоль/г максимальная степень извлечения 83% достигается за время контакта фаз 20 мин (рис.

5.85, кривая 1), а при поверхностной концентрации ССК > 40 мкмоль/г не превышает 5 мин (рис. 5.87, кривые 3, 4).

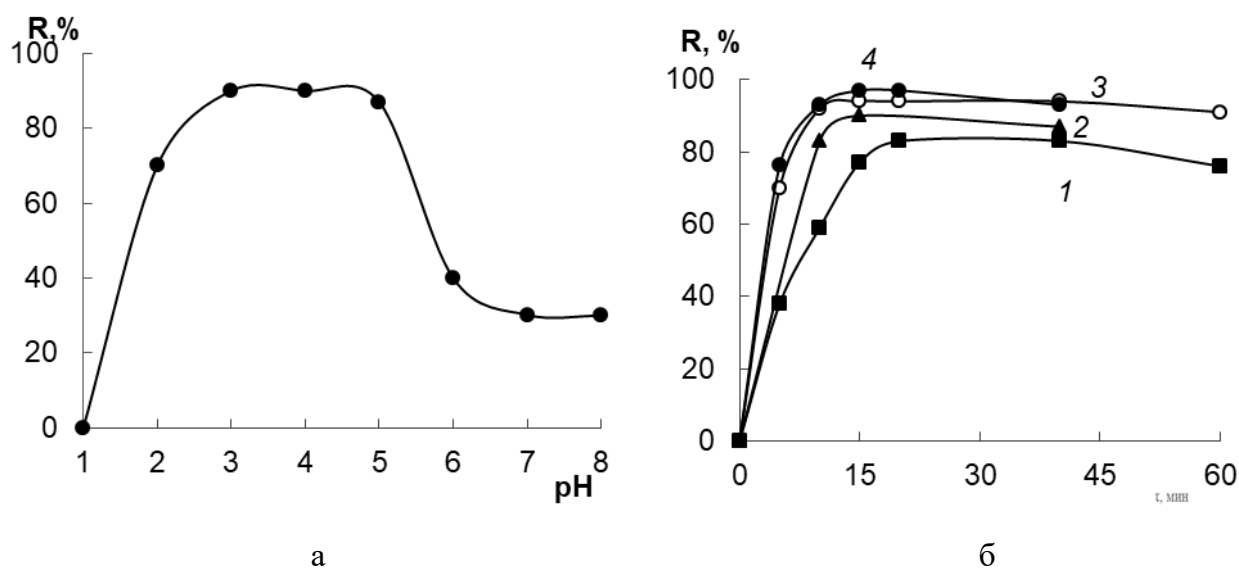


Рисунок 5.85. Степень извлечения Fe(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ССК от pH раствора (а) и времени сорбции при различных поверхностных концентрациях реагента (б) :

$C_{\text{Fe(III)}} = 0,2$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, б: $C_{\text{ССК}} = 8$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4) мкмоль/г, pH 3 (б)

В процессе сорбции Fe(III) поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-ССК окрашивается в интенсивно жёлтый цвет. СДО поверхностного комплекса представляют собой широкую полосу с максимум при 430 нм (рис. 5.86). Максимальная интенсивность окраски наблюдается при pH 2,8-3,5 при поверхностной концентрации реагента 40-80 мкмоль/г. Увеличение или уменьшение pH приводит к уменьшению окраски вплоть до полного исчезновения при pH 5.

Время контакта фаз необходимое для развития максимальной интенсивности окраски сорбента зависит от поверхностной концентрации ССК. При концентрации реагента 80 мкмоль/г максимальная интенсивность окраски наблюдается после 5 мин контакта фаз (рис. 5.87, кривая 4). Уменьшение концентрации ССК до 40 мкмоль/г приводит к увеличению времени сорбции, необходимого для развития максимальной окраски, до 15 мин (рис. 5.87, кривая 3). При дальнейшем уменьшении поверхностной концентрации ССК до 20 и 8 мкмоль/г заметно снижается интенсивность окраски сорбента, максимально возможные значения F(R) не достигаются даже при времени перемешивания 60 мин (рис. 5.87, кривые 1, 2).

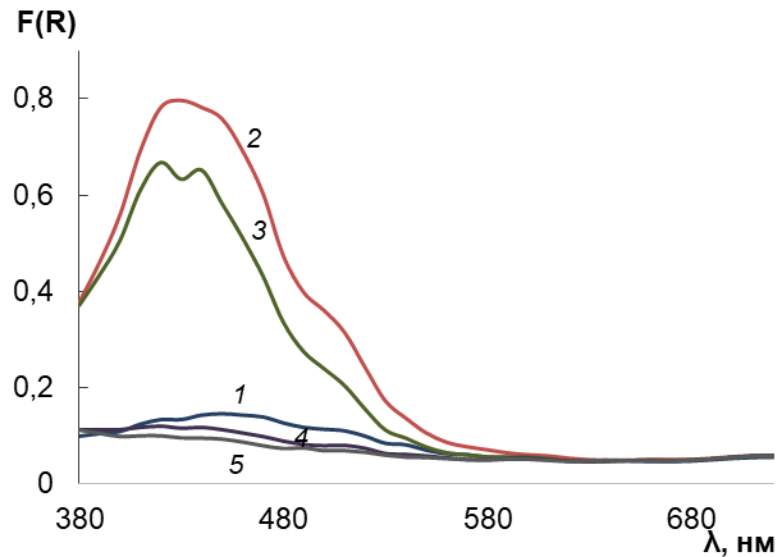


Рисунок 5.86. СДО поверхностного комплекса Fe(III) на SiO₂-ПГМГ-ССК: $C_{\text{Fe(III)}} = 2$ мкг/мл, pH 2 (1), 3 (2), 4 (3), 5 (4), 6 (5), $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $C_{\text{ССК}} = 80$ мкмоль/г, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г

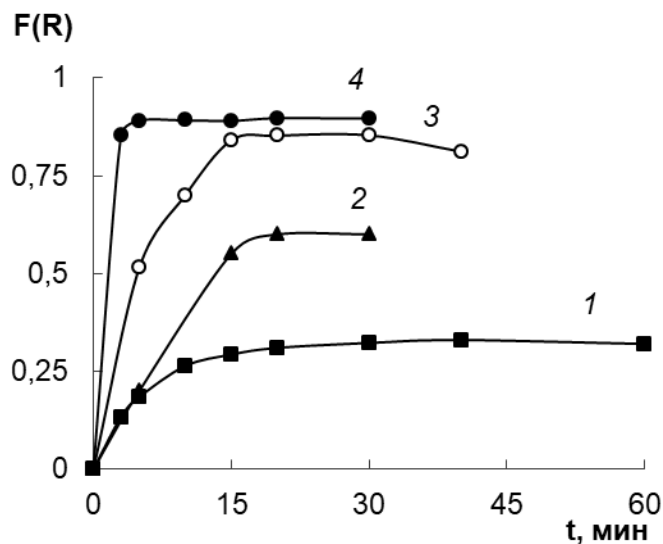


Рисунок 5.87. Зависимость интенсивности окраски поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ССК после извлечения Fe(III) от времени сорбции при различной поверхностной концентрации ССК : $C_{\text{Fe(III)}} = 0,2$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $C_{\text{ССК}} = 8$ (1), 20 (2), 40 (3), 80 (4) мкмоль/г, pH 3,0

С увеличением концентрации Fe(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ССК пропорционально увеличивается и интенсивность окраски сорбента при pH 3.

5.3.3 Сорбция Fe(III), Cr(III) кремнеземом с функциональными группами хромотроповой кислоты и Арсеназо I

Степень извлечения Fe(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ХК из растворов с pH 3,0–6,0 (рис. 5.88) составляет 98–99% при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 5 мин. В процессе сорбции на поверхности образуются окрашенные в зеленый цвет комплексы Fe(III) с ХК. Наиболее интенсивная окраска сорбента наблюдается в диапазоне pH 3,0–5,0 (рис. 5.88). СДО комплексов Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ХК представляет собой широкую полосу с максимумом при 430–440 нм (рис. 5.89) и плечом при 500 нм. Аналогичные спектроскопические характеристики соответствуют комплексу Fe(III) с ХК, образуемому в водном растворе. Таким образом, можно заключить, что в растворах и на поверхности сорбента образуется комплекс состава Fe:ХК=1:3.

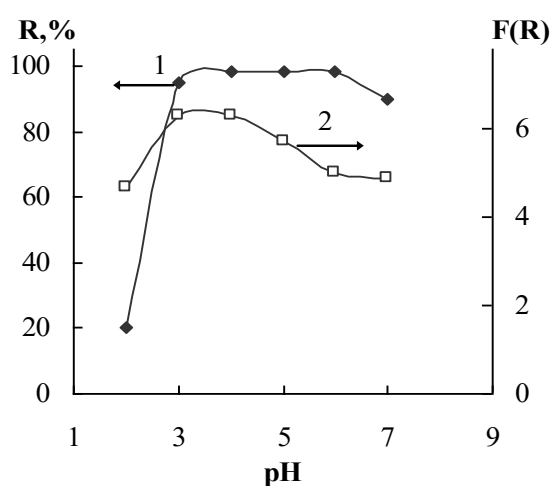


Рис. 5.88.

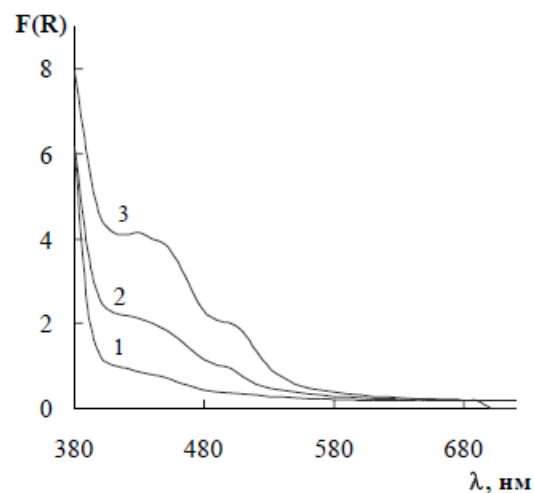


Рис. 5.89.

Рисунок 5.88. Зависимости степени извлечения Fe(III) (1) и F(R) поверхностных комплексов Fe(III) (2) от pH на SiO₂-ПГМГ-ХК: $m_c = 0,1$ г ; $C_{Fe} = 0,5$ мкг/мл; $V = 10$ мл

Рисунок 5.89. СДО поверхностного комплекса Fe(III) на SiO₂-ПГМГ-ХК:
 C_{Fe} , мкг/0,1 г сорбента: 0 (1), 1 (2), 3 (3); pH 3,3

В качестве реагента для Cr(III) выбран реагент Арсеназо I. Производные хромотроповой кислоты, например хлорфосфоназо, характеризуются высокой селективностью по отношению к Cr(III) в слабокислых средах [327]. Процессы комплексообразования Cr(III) с органическими реагентами протекают медленно в силу его кинетической инертности в реакциях замещения лигандов. Для увеличения скорости

комплексообразования Cr(III) с органическими реагентами, в том числе с производными хромотроповой кислоты, реакции проводят при повышенных температурах [327].

Извлечение Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрI и SiO₂-ПДДА-АрI из растворов с pH 4,5–6,5 при комнатной температуре не превышает 30%. Повышение температуры до 90°C приводит к увеличению степени извлечения Cr(III) до 98–99%. В данных условиях время установления сорбционного равновесия составляет 20 мин.

Сорбционная емкость, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции (рис. 5.90), по отношению к Cr(III) составляет 62 и 67 мкмоль/г для SiO₂-ПГМГ-АрI и SiO₂-ПДДА-АрI соответственно.

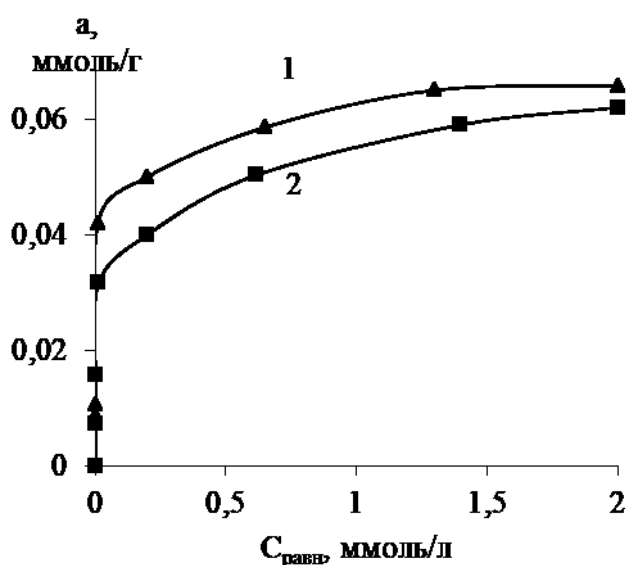


Рисунок 5.90. Изотермы сорбции Cr(III) сорбентами SiO₂-ПДДА-АрI (1), SiO₂-ПГМГ-АрI (2): 90°C, pH 5

Экспериментальные изотермы сорбции Cr(III) сорбентами SiO₂-ПДДА-АрI и SiO₂-ПГМГ-АрI соответствуют модели сорбции Ленгмюра с коэффициентом корреляции не менее 0,99. Расчетная максимальная емкость находится в хорошем согласии с экспериментальными значениями, полученными из горизонтальных участков изотерм сорбции, и составляет 62 мкмоль/г для SiO₂-ПДДА-АрI и 70 мкмоль/г для SiO₂-ПГМГ-АрI. Значения коэффициента разделения по изотерме Ленгмюра R_L находятся в диапазоне 0 – 1, что указывает на благоприятную сорбцию.

Концентрирование Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрI и SiO₂-ПДДА-АрI исследовали в динамическом режиме с использованием термостатируемой стеклянной колонки при скорости потока раствора 1 мл/мин. Сорбцию проводили при pH 5 и

температуре 90 °С. При пропускании через колонку раствора Cr(III) с pH 5,0 наблюдается количественное (степень извлечения ~ 99%) его извлечение. Объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(III), зависит от его концентрации в исходном растворе. С увеличением концентрации Cr(III) в исходном растворе, объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(III) пропорционально уменьшается (рис. 5.91).

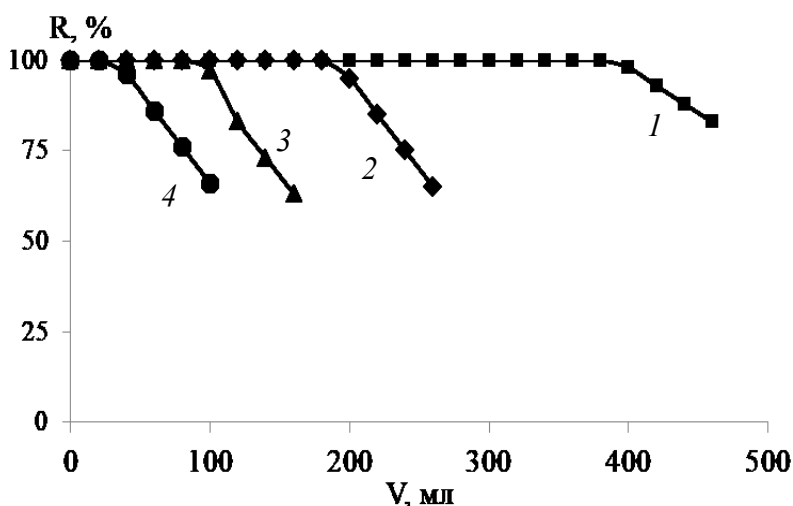


Рисунок 5.91. Влияние концентрации Cr(III) на пропускаемый объем раствора: $C_{\text{Cr}} = 0,25$ мкг/мл (1), 0,5 мкг/мл (2), 1,0 мкг/мл (3), 5,0 мкг/мл (4), $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, 90°С, pH 5, $v = 1$ мл/мин

Так, при концентрации 0,5 мкг/мл Cr(III) количественно извлекается из 200 мл раствора, при концентрации 1 мкг/мл - из 100 мл, при концентрации 5 мкг/мл - из 40 мл раствора. Таким образом, максимальная динамическая емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ-АрI по Cr(III) составила 90 мкмоль/г, а емкость сорбента SiO_2 -ПДДА-АрI – 93 мкмоль/г.

5.3.4 Групповое концентрирование Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) кремнеземами с функциональными группами О,О-содержащих органических реагентов

О,О-содержащие органические реагенты нашли широкое применение в аналитической практике как модификаторы различных сорбционных материалов для группового концентрирования ионов металлов [211-220]. Сорбенты на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и TiO_2 , модифицированные ализариновым красным С использованы для извлечения Pb(II), Ag(I) и Cd(II), Pb(II), соответственно [328]. Ализариновый красной С также применяли в качестве функционализирующего реагента для получения сорбента на основе Amberlite XAD-4 для концентрирования Rh(III) [218]. Сорбенты на различной

основе, модифицированные производными 1,8-антрахинона [216-218] и хромотроповой кислотой [219, 220] применялись для концентрирования Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II).

Кремнеземы, последовательно модифицированные полигексаметиленгуанидином и тайроном, сульфосалициловой кислотой, хромотроповой кислотой, ализариновым красным С и ализарин-комплексом были применены для группового концентрирования ионов металлов.

Сорбция ионов металлов кремнеземом с функциональными группами тайрона. Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон количественно (98-99%) извлекает Fe(III) при pH > 3,0, Cu(II), Al(III) при pH > 4,0, Pb(II) при pH > 5,0, Zn(II) и Mn(II) при pH > 6,0 и 6,5 соответственно. Количественное извлечение ионов металлов сохраняется до pH 7,0–7,5 (рис. 5.92). Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы иона металла и не превышает 10 мин.

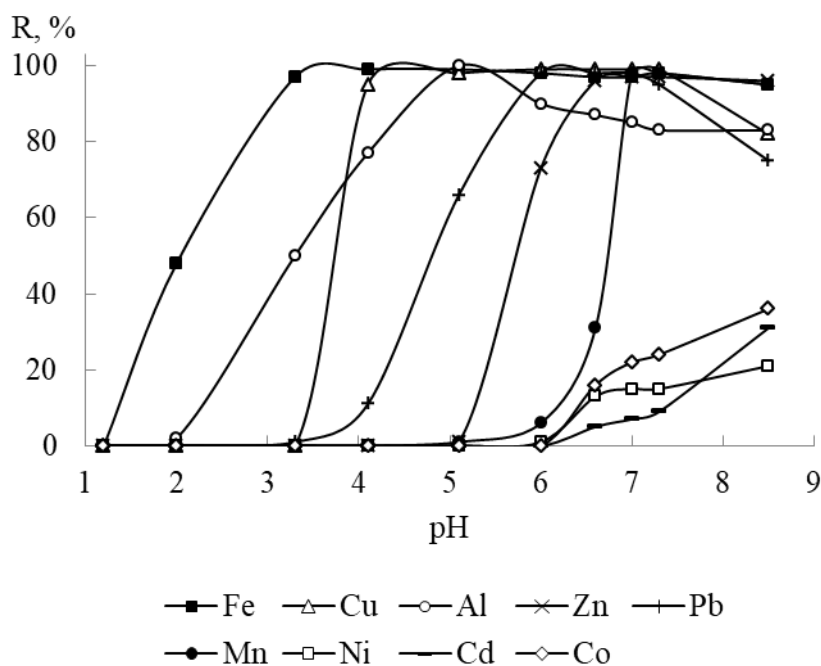


Рисунок 5.92. Зависимость степени извлечения Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон от pH: $C_{Me} = 0,2$ мкг/мл, $V_{p-ра} = 10$ мл, $m_{сорб} = 0,1$ г, $t = 10$ мин

Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон по ионам металлов зависит от поверхностной концентрации реагента. Для сорбента с поверхностной концентрацией реагента 15 мкмоль/г сорбционная емкость по Fe(III), Al(III) составляет 5 мкмоль/г, а для сорбента с поверхностной концентрацией 30 мкмоль/г – 10 мкмоль/г (рис. 5.93,

кривые 1, 2). Сопоставление сорбционной емкости по Fe(III) и Al(III) с количеством Тайрона, закрепленного на поверхности кремнезема, позволяет сделать вывод об образовании на поверхности комплексов состава Me:Тайрон = 1:3. Сорбционная емкость по Cu(II) и Pb(II) составляет порядка 7,0–7,5 мкмоль/г и 15 мкмоль/г для сорбентов с поверхностной концентрацией реагента 15 мкмоль/г и 30 мкмоль/г соответственно (рис. 5.93, кривые 3, 4), что свидетельствует об образовании комплексов на поверхности стехиометрии 1:2. Комплексы металлов с Тайроном аналогичного состава образуются в водных растворах [208]. На изотермах сорбции Zn(II) сорбентами с различной поверхностной концентрацией реагента наблюдается две ступени, соответствующие комплексам стехиометрии 1:2 и 1:1.

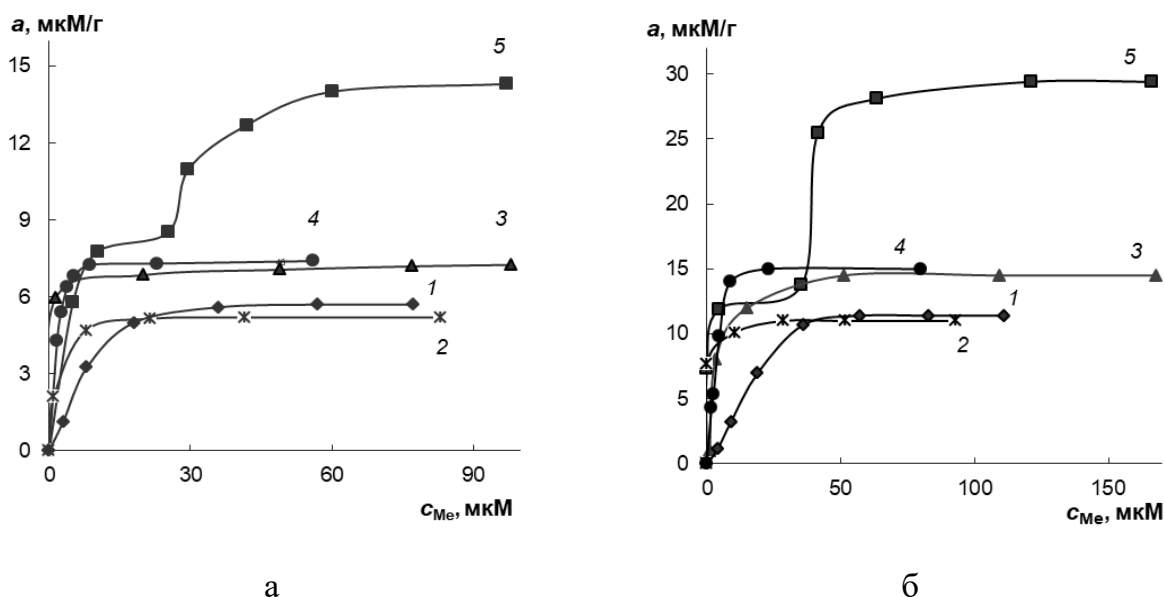


Рисунок 5.93. Изотермы сорбции Fe(III) (1), Al(III) (2), Cu(II) (3), Pb(II) (4), Zn(II) (5) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон: C_{Тайрона}, мкмоль/г: 15 (а); 30 (б)

Как видно из рисунка 5.92, при pH 4,0 наблюдается количественное извлечение Fe(III), Al(III) и Cu(II), а при pH 7,0 - Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II), что использовано при концентрировании ионов металлов в динамическом режиме.

При динамическом режиме концентрирования использовали колонку, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон с поверхностной концентрацией реагента 80 мкмоль/г. Для исследования влияния объема раствора на количественное извлечение ионов металлов через концентрирующую колонку пропускали 200 мл раствора, содержащего 0,25 мкг/мл Fe(III) и по 0,1 мкг/мл Cu(II), Al(III), Zn(II), Pb(II) и Mn(II) со скоростью потока 1,5 мл/мин при pH 4,0 или pH 7,0.

Количественное извлечение Cu(II), Fe(III) и Al(III) из растворов с pH 4,0 достигается при прохождении через концентрирующий патрон 200 мл раствора, а Pb(II), Zn(II) и Mn(II) не извлекаются

При концентрировании из 200 мл раствора с pH 7,0 всей групп ионов металлов количественное извлечение достигается только для Fe(III) и Al(III), а степень извлечения Cu(II), Pb(II), Zn(II) и Mn(II) уменьшается при прохождении 130 мл раствора (рис. 5.94), что соотносится с константами устойчивости комплексов металлов с Тайроном [208]. Комплексы Fe(III), Al(III) и Cu(II) с Тайроном характеризуются высокими значениями констант устойчивости $\lg K_{\text{Fe}} = 46,9$, $\lg K_{\text{Al}} = 33,5$ и $\lg K_{\text{Cu}} = 25,5$, а константы устойчивости комплексов Pb(II), Zn(II) и Mn(II) имеют более низкие значения ($\lg K_{\text{Pb}} = 18,2$, $\lg K_{\text{Zn}} = 16,9$, $\lg K_{\text{Mn}} = 14,9$).

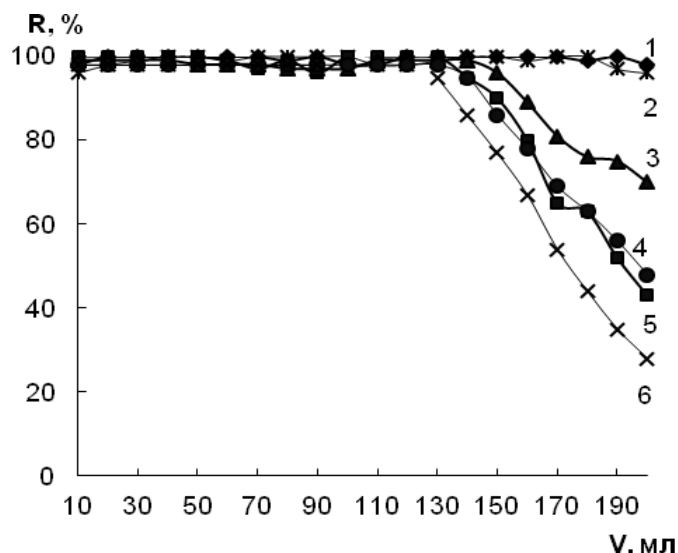


Рисунок 5.94. Зависимость степени извлечения Fe(III) (1), Al(III) (2), Cu(II) (3), Pb(II) (4), Zn(II) (5), Mn(II) (6) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон в зависимости от объема раствора, прошедшего через патрон: $C_{\text{Fe}} = 0,25$ мкг/мл, $C_{\text{Al,Cu,Pb,Zn,Mn}} = 0,1$ мкг/мл, $C_{\text{Тайрон}} = 80$ мкмоль/г, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, pH 7,0, $v = 1,5$ мл/мин

Изменение скорости потока раствора в диапазоне с 0,5 до 2 мл/мин не влияет на степень извлечения ионов металлов.

Из сопоставления значений констант устойчивости комплексов ионов металлов с Тайроном и результатов концентрирования в динамическом режиме (рис.5.94) следует, что при сорбции ионов металлов из реальных образцов (например, природная вода) при высоком содержании в них железа(III), оно будет вытеснять Pb(II), Zn(II) и Mn(II) с поверхности сорбента. Таким образом, при концентрировании Pb(II), Zn(II) и Mn(II)

целесообразно проводить внутригрупповое разделение ионов металлов с использованием разной степени их извлечения в зависимости от pH: при pH 4,0 и pH 7,0. При таком способе концентрирования при pH будут количественно извлекаться Cu(II), Fe(III) и Al(III), а при pH 7 - Zn(II), Pb(II) и Mn(II).

Групповое концентрирование Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II), Mn(II) кремнеземом с функциональными группами ССК. Сорбент SiO₂-ПГМГ-ССК количественно (степень извлечения $\geq 97\%$) извлекает Fe(III) в диапазоне pH 2,5–5,0, Al(III) – pH 3,0–6,0, Cu(II) – pH 4,0–7,0, Pb(II) – pH 5,0–7,0, Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) при pH > 6,5. Максимальная степень извлечения Mn(II) достигается при pH 8,0 и составляет 78% (рис. 5.95). Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы металла и не превышает 10 мин. Наблюдаемые зависимости согласуются с константами устойчивости комплексов металлов с сульфосалициловой кислотой в водном растворе (табл. 5.4) [208].

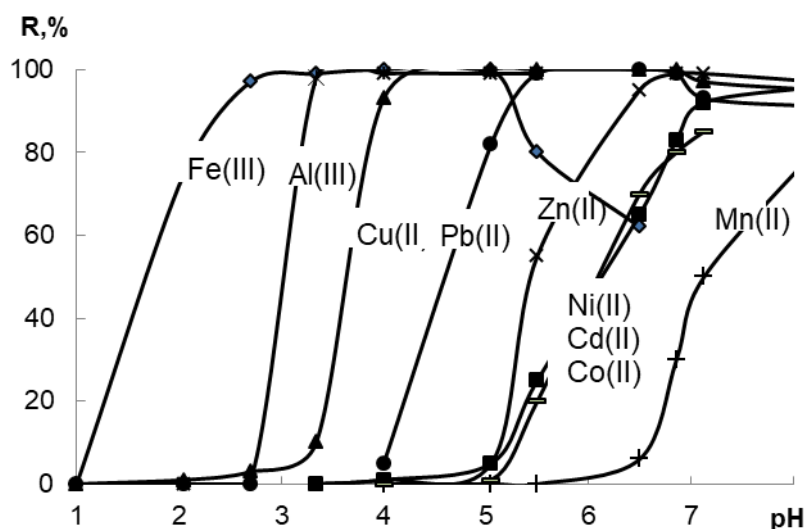


Рисунок 5.95. Зависимость степени извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-ССК от pH: $C_{ССК} = 80$ мкмоль/г, $m_{сорб} = 0,1$ г, $V_{p-ра} = 10$ мл, $t_{сорб} = 10$ мин, $C_{Me} = 0,1$ мкг/мл

Таблица 5.4. Константы устойчивости и состав комплексов металлов с ССК [208]

Ион металла	Состав комплекса	$\lg K_{уст}$	Ион металла	Состав комплекса	$\lg K_{уст}$
Fe(III)	ML ₃	32,1	Mn(II)	ML ₂	8,2
Al(III)	ML ₃	29,0	Ni(II)	ML ₂	10,2
Cu(II)	ML ₂	16,4	Co(II)	ML ₂	9,7
Zn(II)	ML ₂	10,7			

При динамическом режиме концентрирования ионов металлов применялось два подхода. Различие в значениях рН количественного извлечения Fe(III), Al(III), Cu(II) (рН 4,0) и Pb(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) (рН 6,5-7,0) использовано при их отдельном концентрировании, также как и для сорбента с функциональными группами Тайрона. И поскольку сульфосалициловая кислота также, как 8-гидроксихинолин-5-сульфо кислота, десорбируется с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ССК раствором > 1 г/л NaCl, то при динамическом режиме концентрирования Fe(III), Al(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Ni(II), Cd(II), Co(II) использовали аналогичный подход к извлечению ионов металлов: сульфосалицилаты ионов металлов получали в водном растворе и далее пропускали раствор через концентрирующий патрон фирмы БиоХимМак (Москва, Россия), вмещающем 0,2 г сорбента SiO₂-ПГМГ. Количественное извлечение сульфосалицилатных комплексов металлов достигается из 100 мл раствора.

Групповое концентрирование Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI) кремнеземом с функциональными группами ХК. Сорбенты с функциональными группами хромотроповой кислоты при ее поверхностной концентрации 50–70 мкмоль/г количественно извлекают Fe(III) из растворов с рН 3,0–7,0, Al(III) – рН 5,5–7,5, Cu(II), Zn(II), Pb(II), Cr(VI) – рН 6,0–7,5; Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II) – рН 8,5–9,5. (рис. 5.96).

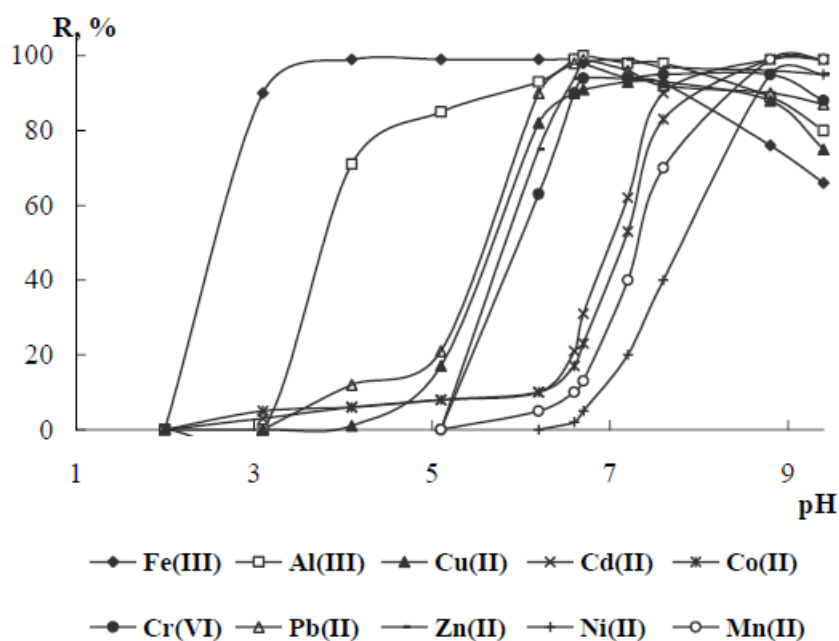


Рисунок 5.96. Зависимости степени извлечения Cu(II), Zn(II), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II), Fe(III), Al(III), Cr(VI) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ХК от рН: $m_{\text{сорб}}=0,1$ г; $C_{\text{Me}}=0,1$ мкг/мл; $V=10$ мл; $C_{\text{ХК}}=50$ мкмоль/г

Применение динамического режима при pH 4,0 и pH 7,0 позволило увеличить степень извлечения Al(III) при pH 4,0 до 95% и добиться количественного извлечения Cd(II) при pH 7,0. Увеличение скорости потока раствора не оказывает влияние на степень извлечения Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II) и Pb(II) из 50 мл раствора. В случае концентрирования Cr(VI) и Cd(II) изменение скорости потока от 0,5 до 1 мл/мин, а затем и до 2 мл/мин приводит к значительному снижению степени извлечения Cr(VI) и Cd(II) до 70 и 80% соответственно.

Такой ход зависимостей, приведенный на рисунке 5.96, позволяет, как и в случае сорбентов с функциональными группами Тайрона, проводить не только групповое извлечение, но и внутригрупповое разделение ионов металлов.

Групповое концентрирование Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-АлКрС. На степень извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-АлКрС оказывает влияние количество закрепленного реагента. При максимальной поверхностной концентрации АлКрС (75 мкмоль/г) сорбент количественно ($\geq 99\%$) извлекает Fe(III) при pH 2,0–8,5, Cu(II) – pH 2,5–7,5, Pb(II) 3,0–5,5, Al(III) – pH 3,5–5,5, Zn(II) - pH 5,5–8,5, Ni(II) – pH 6,5–8,5 (рис. 5.97). Максимальная степень извлечения Co(II) и Cd(II) наблюдается в диапазоне pH 6,5–8,5, Mn(II) – при pH 8,0–8,5 и составляет 95%. Заметное извлечение Mg(II) и Ca(II) наблюдается при pH > 7,5 (рис. 5.97).

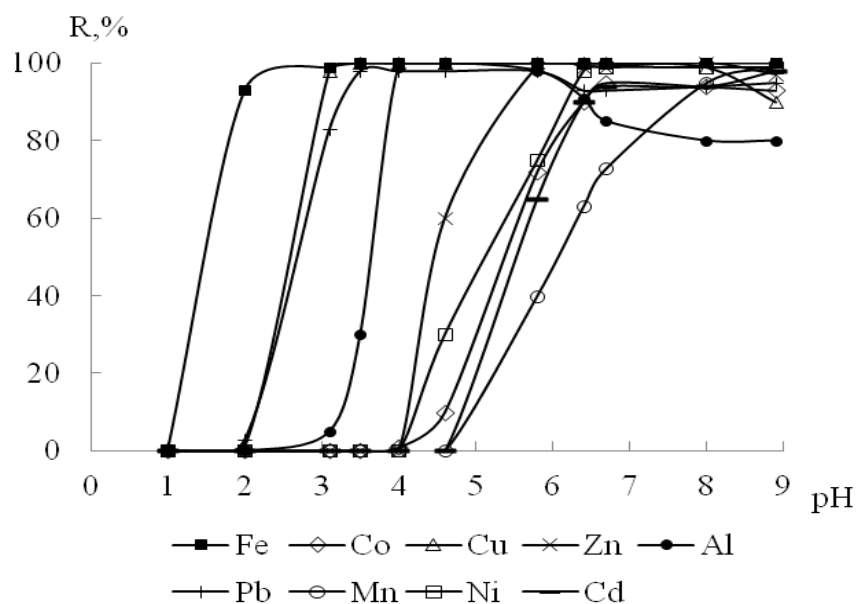


Рисунок 5.97. Зависимость степени извлечения Fe(III), Co(II), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II) от pH раствора сорбентом SiO₂-ПГМГ-АлКрС: $C_{\text{реар}} = 75$ мкмоль/г, $C_{\text{Ме}} = 0,1$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 10$ мин

При концентрировании металлов в динамическом режиме применяли колонку, заполненную 0,1 г сорбента $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-АлКрС}$ с поверхностной концентрацией реагента 75 мкмоль/г. При пропускании 10 мл раствора со скоростью 1 мл/мин диапазоны рН количественного извлечения Al(III) увеличились до рН 3,5–6,0. Сорбция в динамическом режиме позволила добиться количественно извлечения Co(II) и Cd(II) при рН 6,5–8,5 и увеличения степени извлечения Mn(II) до 90% при рН 7,0.

Групповое концентрирование ионов металлов в динамическом режиме проводили при рН 6,5 и скорости потока 1 мл/мин. При данных условиях количественное извлечение из 100 мл растворов сохранялось только для Fe(III) , Cu(II) , Al(III) , Pb(II) и Zn(II) . Ионы Ni(II) , Cd(II) , Co(II) количественно извлекались только из 60 мл, и Mn(II) - 40 мл (рис. 5.98а). Изменение скорости потока раствора с 0,5 мл/мин до 2 мл/мин, не оказывает влияние на степень извлечения Fe(III) , Cu(II) , Al(III) , Pb(II) и Zn(II) (рис. 5.98б).

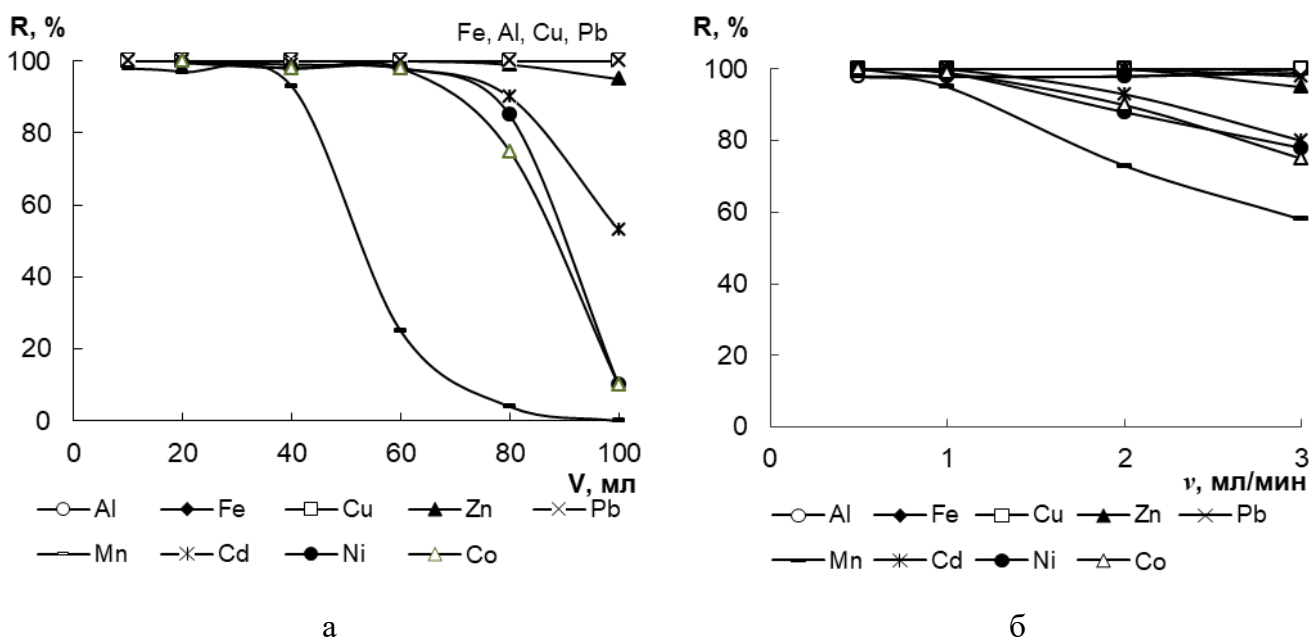


Рисунок 5.98. Влияние объема раствора (а) и скорости потока (б) на степень извлечения Fe(III) , Co(II) , Cu(II) , Zn(II) , Al(III) , Pb(II) , Mn(II) , Ni(II) , Cd(II) сорбентом $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-АлКрС}$: $C_{\text{реар}} = 75$ мкмоль/г, $C_{\text{ме}} = 0,1$ мкг/мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, рН 6,5

Групповое концентрирование Ni(II) , Zn(II) , Cd(II) , Pb(II) , Cr(III) сорбентами $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ПБ-АлКрС}$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ПБ-АлКомп}$. Сорбент $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ПБ}$ с функциональными группами АлКрС в статическом режиме количественно извлекает (степень извлечения > 98 %) Zn(II) при рН 6,0–8,5, Cd(II) , Ni(II) и Pb(II) в более узком диапазоне рН 6,0–7,0 (рис. 5.99). Максимальная степень извлечения Cr(III) 45 % и достигается при рН 6,0–8,0.

Сорбент Al_2O_3 -ПБ-АлКомп ($C_{\text{АлКом}} \sim 78$ мкмоль/г) в статическом режиме количественно извлекает Pb(II) при pH 5,0–7,0, Cd(II) и Zn(II) при pH 6,0–7,0, Ni(II) при pH 7,0–8,0, степень извлечения Cr(III) не превышает 80 % при pH 7,0 (рис. 5.99).

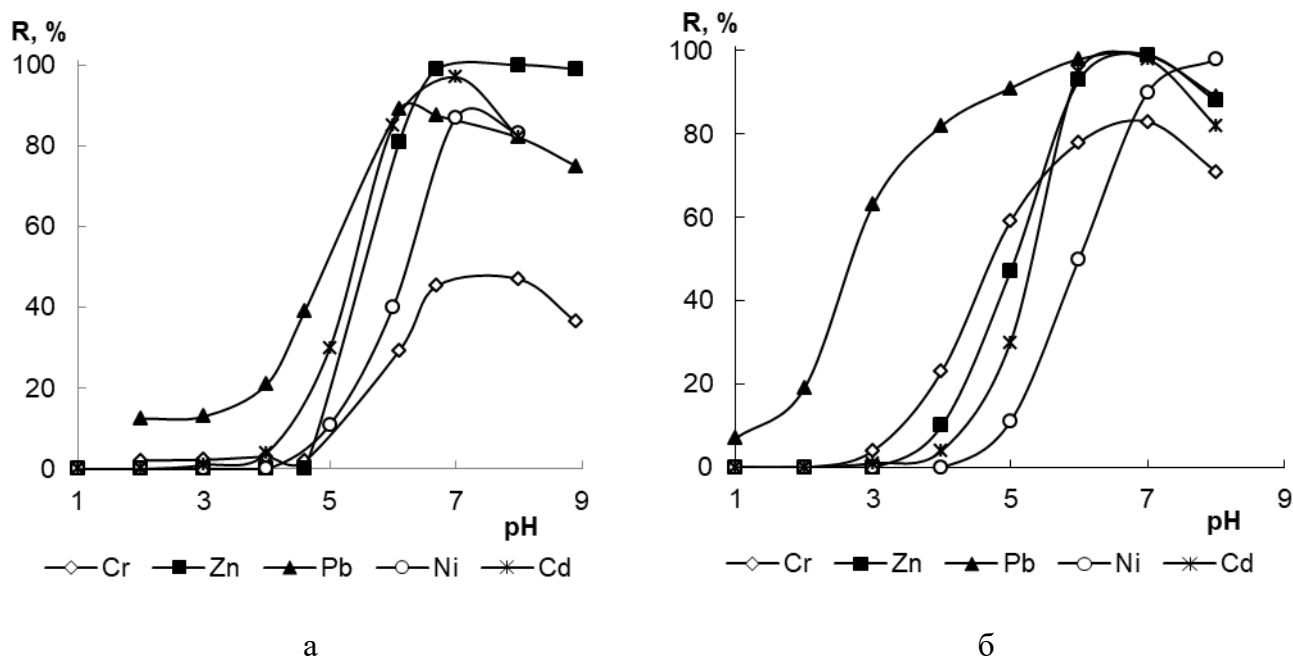


Рисунок 5.99. Зависимость степени извлечения Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) от pH сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС (а) и Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп (б): $C_{\text{Me}} = 0,05$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $t_{\text{сорб}} = 20$ мин; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл

При использовании динамического режима концентрирования удается достичь количественного извлечения ($R = 98\text{--}99\%$) всей группы изучаемых элементов в диапазоне pH 6,0–7,0. В качестве примера в таблице 5.5 приведена степень извлечения ионов металлов от pH в динамическом режиме сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС.

Таблица 5.5. Степень извлечения (%) ионов металлов сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС в динамическом режиме в зависимости от pH ($C_{\text{Me}} = 0,05$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $n = 3$, $v = 0,5$ мл/мин)

Ион металла	pH					
	6,0	6,5	7,0	7,5	8,0	8,5
Cd(II)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Pb(II)	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9	99,9
Ni(II)	95,3	99,4	99,1	97,3	96,4	95,1
Zn(II)	99,9	99,6	98,4	98,2	95,2	95,0
Cr(III)	98,2	98,3	98,2	92,4	90,3	88,3

При рН 6,5 при пропускании 250 мл раствора через колонку, заполненную 0,1 г сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС или Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп, количественное извлечение во всем объеме сохраняется для Zn(II), Pb(II) и Cr(III). Степень извлечения Cd(II) снижается при пропускании более 100 мл раствора. Количественное извлечение Ni(II) достигается только при прохождении через колонку 60 мл раствора для Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС и 50 мл для Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп (рис. 5.100а).

Влияние скорости потока на степень извлечения элементов из 50 мл раствора показано на рисунке 5.100б на примере сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп. Увеличение скорости потока до 3 мл/мин не влияет на степень извлечения Pb(II). Степень извлечения Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) при скорости потока от 1 до 2 мл/мин остается постоянной и составляет > 98 %. Заметное влияние скорости потока оказывает на извлечение Ni(II), при увеличении скорости потока до 1,5 мл/мин степень извлечения заметно снижается до 82 %. Таким образом, для концентрирования всей группы ионов металлов оптимальной скоростью потока является 1 мл/мин.

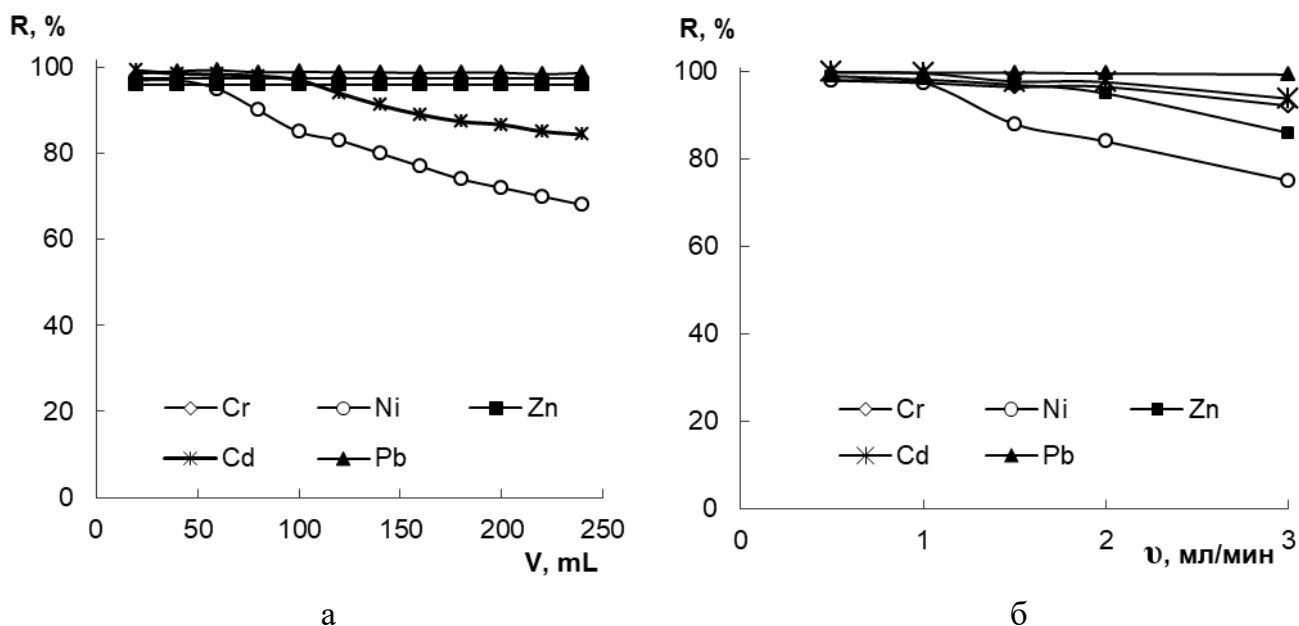


Рисунок 5.100. Зависимость степени извлечения Ni(II), Zn(II), Cd(II), Pb(II), Cr(III) от объема раствора (а) и скорости потока раствора (б) сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп: $m_{сорб} = 0,1г$; $pH = 6,5$; $C_{Me} = 0,05$ мкг/мл; $v = 0,5$ мл/мин (а); $V_{p-ра} = 50$ мл (б)

Применение концентрирующего патрона, вмещающего 0,2 г сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-АлКрС или Al_2O_3 -ПГМГ-АлКомп, позволяет пропорционально увеличить объем пропускаемого раствора до проскока Ni(II) до 100 мл при исходной концентрации всех ионов металлов 0,05 мкг/мл.

5.4 Концентрирование Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) кремнеземом, модифицированным полигексаметиленгуанидином и меркаптобензимидазолом

Сорбент SiO₂-ПГМГ-МБИ количественно (~ 99%) извлекает Cu(II) и Ag(I) в диапазоне pH 4,0–7,0, Au(III) – pH 3,0–7,0 (рис. 5.101). В области 0,1–2,0 М HCl наблюдается количественное (99%) извлечение Pt(II), при этом отсутствует сорбция Ag(I) и Cu(II), степень извлечения Au(III) из 2,0 М HCl не превышает 20%. Сорбционное концентрирование Ag(I) и Cu(II) при pH 4,0 позволяет отделить их от Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III), а сорбция Pt(II) из 1 М HCl позволяет отделить ее также от Cu(II), Ag(I), Au(III).

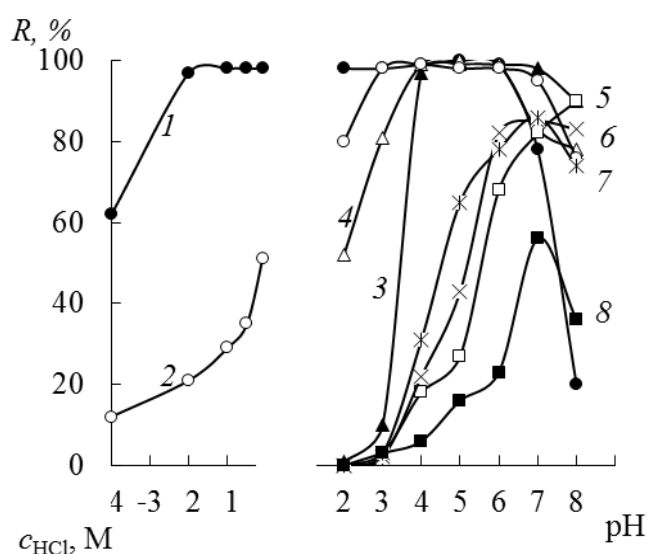


Рисунок 5.101. Зависимость степени извлечения Pt(II) (1), Au(III) (2), Cu(II) (3), Ag(I) (4), Cd(II) (5), Pb(II) (6), Zn(II) (7), Cr(III) (8) сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ от кислотности среды: $C_{Me} = 1$ мкг/мл, $C_{МБИ} = 25$ мкмоль/г, $V = 10$ мл, масса сорбента 0,1 г, $t = 10$ мин, 25°C

Сорбированное Au(I) удаляется с поверхности сорбента его промывкой 1 М HCl. Щелочные и щелочноземельные элементы, Al(III) не извлекаются в диапазоне pH 2,0–8,0. Количественное извлечение Pt(II) из 0,1–2,0 М HCl, в отсутствие сорбции реагента, вероятно связано с тем, что в кислых средах происходит десорбция МБИ, его взаимодействие с Pt(II) в растворе с образованием комплекса $[\text{Pt}(\text{МБИ})_4]^{6-}$ с последующей сорбцией на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ.

Сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ с поверхностной концентрацией реагента 11 мкмоль/г по ионам металлов, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции составила: 2,6 мкмоль/г для Au(III), 5,1 мкмоль/г для Ag(I), 3,1

мкмоль/г для Cu(II) и 2,7 мкмоль/г для Pt(II), что соответствует мольным соотношениям Au(III) : МБИ = 1 : 4, Ag(I) : МБИ = 1 : 2, Cu(II) : МБИ = 1 : 3, Pt(II) : МБИ = 1 : 4. Такое соотношение компонентов можно объяснить тем, что при взаимодействии с МБИ происходит восстановление Au(III) до Au(I), Cu(II) до Cu(I), Pt(IV) до Pt(II), а МБИ окисляется до бис(2-бензимидазол)дисульфида [329].

Для понимания протекающих процессов изучено комплексообразование этих ионов металлов с МБИ в водных растворах. При взаимодействии Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) и Pt(IV) с МБИ в водных растворах в диапазоне 4 М HCl–pH 7 образуются комплексные соединения, люминесцирующие желто-оранжевым (Cu, Ag, Au) и красным (Pt) светом при 77 К при их облучении ультрафиолетовым светом. Люминесценция комплексов Ag(I) с МБИ наблюдается в диапазоне pH 4–7.

Методом сдвига равновесия в люминесцентном варианте определено соотношение реагирующих компонентов Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) с МБИ в водном растворе. Максимальная интенсивность наблюдается для растворов с мольным соотношением Cu(II):МБИ = 1:3, Ag(I):МБИ = 1:2, Au(III):МБИ = 1:4, Pt(II):МБИ = 1:4.

При взаимодействии с Au(III) две молекулы МБИ расходуются на восстановление до Au(I) и две молекулы участвуют в образовании комплекса, в случае Cu(II) на восстановление расходуеться одна молекула реагента и две участвуют в образовании комплекса. Методом насыщения в фотометрическом варианте по интенсивности полосы поглощения в области 320–370 нм найдено соотношение реагирующих компонентов для Cu(I) : МБИ и Cu(II) : МБИ, которое оказалось равным 1:2 и 1:3 соответственно, что подтверждает образование в растворах комплекса Cu(I) с МБИ стехиометрии 1 : 2.

Таким образом, на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ и в растворах образуются комплексы одинакового состава.

При концентрировании Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) и Pt(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ наблюдается люминесцирующее свечение желто-оранжевым (Cu, Ag, Au) и красным (Pt) светом при 77 К при их облучении ультрафиолетовым светом. Спектры возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-МБИ при 77 К, расположены в диапазоне 250–400 нм и 400–700 нм соответственно. Спектры возбуждения люминесценции поверхностных комплексов металлов с МБИ представляют собой полосы с максимумами при 330 нм (Pt), 325 нм (Au), 330 нм (Ag, Cu). Спектры люминесценции поверхностных комплексов

металлов с МБИ в 1 М HCl имеют максимумы при 505 нм (Au), 610 нм (Pt). Максимум спектра люминесценции комплекса Ag(I) с МБИ при pH 4,0 расположен при 515 нм, Cu(I) – при 560 нм (табл. 5.6). При переходе от 1 М HCl к pH 4,0 наблюдается незначительное изменение в положении максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции без изменения их формы. Форма спектров, положение максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) с МБИ (табл. 5.6) подобны спектрально-люминесцентным характеристикам комплексов металлов с МБИ в водных растворах (рис. 5.102).

Таблица 5.6. Максимумы спектров возбуждения люминесценции ($\lambda_{\text{возб}}$) и люминесценции ($\lambda_{\text{люм}}$) комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) с МБИ в водных растворах и на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ

Элемент	Раствор				Поверхность сорбента			
	1 М HCl		pH 4		1 М HCl		pH 4	
	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$	$\lambda_{\text{возб}}$	$\lambda_{\text{люм}}$
Cu(I)	345	510	320	560	-	-	330	560
	365		360					
Ag(I)	-	-	335	520	-	-	330	515
Au(I)	330	490	328	595	325	505	330	580
Pt(II)	310	610	330	620	330	610	335	610

- - не люминесцируют в данной среде

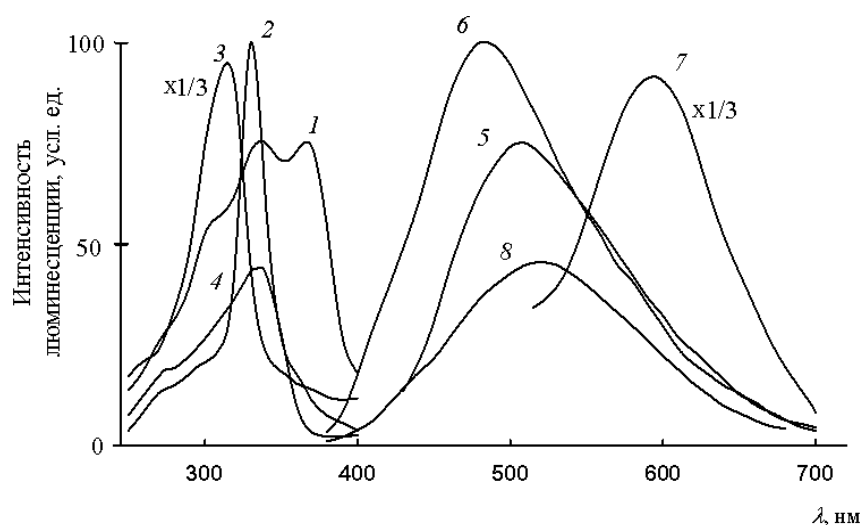


Рисунок 5.102. Спектры возбуждения люминесценции (1–4) и люминесценции (5–8) комплексов Cu(I) (1, 5), Au(I) (2, 6), Pt(II) (3, 7), Ag(I) (4, 8) с МБИ в водных растворах при 77 К: $C_{\text{Me}} = 2$ мкг/мл, $C_{\text{МБИ}} = 1 \cdot 10^{-4}$ М, 1 М HCl (1–3, 5–7), pH 4,0 (4, 8).

Максимальная интенсивность люминесценции поверхностных комплексов Cu(I), Ag(I) наблюдалась в интервале pH 4,0–7,0, Au(I) – pH 3,0–7,0, соответствующем pH их количественного извлечения. В случае поверхностного комплекса Pt(II), как и в растворах на этих зависимостях (рис. 5.103), наблюдалось два плато: в области 1,0–4,0 М HCl и pH 2,0–7,0.

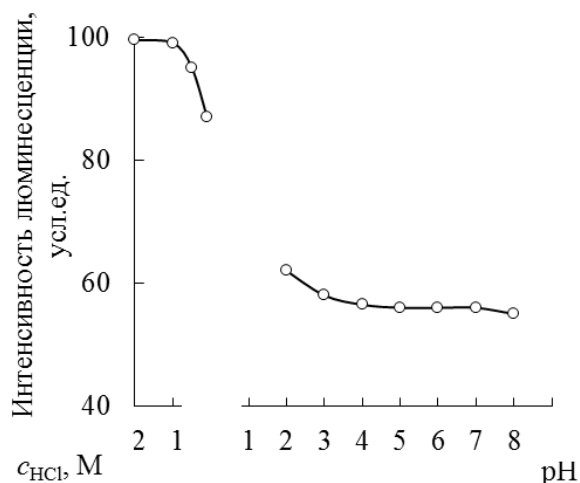


Рисунок 5.103. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Pt(II) с МБИ от кислотности среды: $C_{Pt} = 2$ мкг, $C_{МБИ} = 25$ мкмоль/г, масса сорбента 0,1 г

Для определения специфики сорбции Pt(II) из кислых растворов зарегистрированы и сопоставлены спектры возбуждения люминесценции и люминесценции сорбентов, полученных после сорбции комплекса Pt(II) с МБИ на сорбенте SiO₂-ПГМГ и сорбции Pt(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-МБИ из растворов 1 М HCl и pH 4,0. Как видно из рисунка 5.104, форма спектров возбуждения люминесценции и люминесценции, положение их максимумов, после сорбции комплекса Pt(II) с МБИ из раствора на сорбенте SiO₂-ПГМГ и сорбции Pt(II) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-МБИ из растворов с pH 4,0 и 1 М HCl практически идентичны. Кроме того, интенсивность люминесценции на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-МБИ, полученная после сорбции Pt(II) при pH 4,0 а затем обработанных 1 М HCl, совпадает с интенсивностью люминесценции после сорбции Pt(II) из 1 М HCl. Это подтверждает предположение о десорбции МБИ с поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ в кислых средах, его комплексообразовании с Pt(II) в растворе с последующей сорбцией комплекса Pt(II) с МБИ на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ.

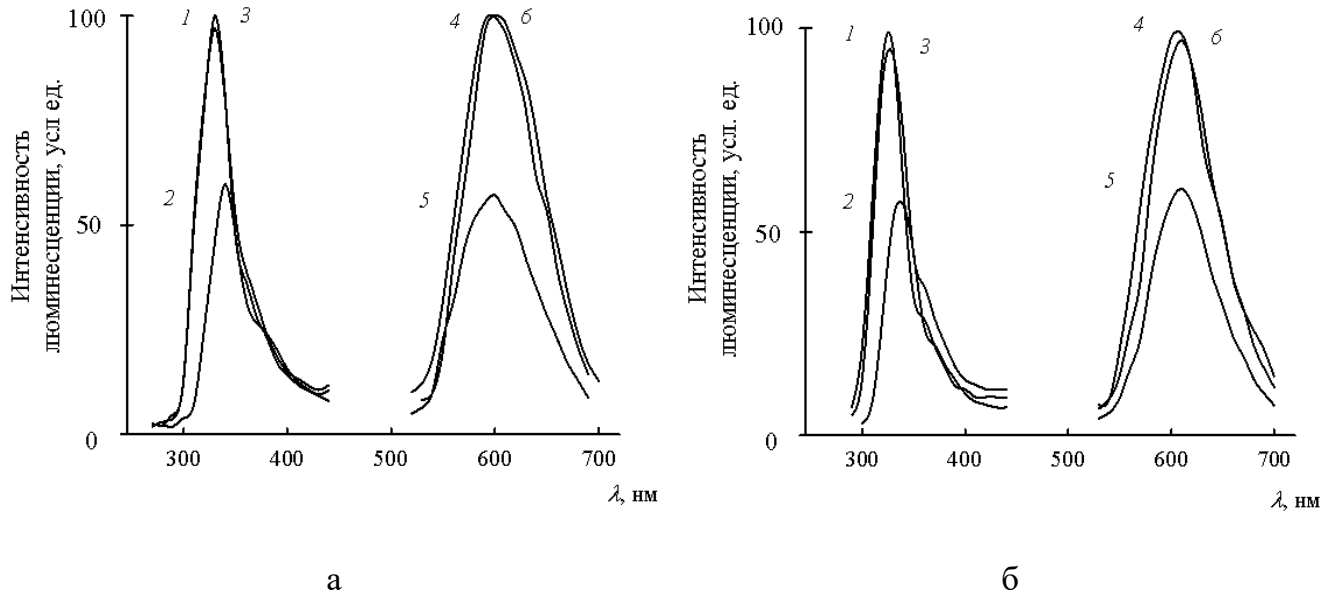


Рисунок 5.104. Спектры возбуждения люминесценции (1–3) и люминесценции (4–6) поверхностных комплексов Pt(II) с МБИ, полученных после сорбции комплекса из раствора (а), и в процессе сорбции платины сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ (б) из 1 М HCl (1, 4); pH 4,0; (2, 5); сорбция при pH 4,0 с последующей обработкой 1 М HCl (3, 6): C_{Pt} = 5 мкг, 0,1 г сорбента, V = 10 мл, t = 10 мин.

В динамическом режиме при пропускании 100 мл раствора со скоростью 0,5–2,0 мл/мин через колонку, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ, достигается количественное извлечение 5 мкг Cu(II), Ag(I), Au(III) и Pt(II).

Заключение к главе 5

Определены условия сорбционного концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), Pd(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III), Cd(II), Tb(III), Eu(III), Ag(I), Pt(II), Au(III) в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, рН раствора, времени контакта фаз.

Диапазон рН количественного извлечения ионов металлов совпадает с диапазоном рН прочного закрепления сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов и уменьшается в ряду модифицированных сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$. Диапазон рН количественного извлечения и время установления сорбционного равновесия также зависят от природы и количества закрепленного органического реагента на поверхности сорбентов и с увеличением его концентрации время установления сорбционного равновесия уменьшается, а диапазон рН количественного извлечения увеличивается и сдвигается в более кислую область.

Сорбционная емкость по конкретному иону металла зависит от поверхностной концентрации органического реагента и возрастает с ее увеличением. Сопоставлением сорбционной емкости сорбентов по иону металла с количеством закрепленного органического реагента установлено образование на поверхности модифицированных неорганических оксидов координационно-насыщенных (по закрепленному реагенту) комплексов, аналогичных комплексам данного иона металла и органического реагента в водных растворах.

Показано, что условия образования на поверхности модифицированных сорбентов окрашенных комплексных соединений ионов металлов, в том числе находящихся в различных степенях окисления, и/или люминесцирующих соединений, их составы и спектроскопические характеристики идентичны спектроскопическим характеристикам и составам аналогичных комплексов ионов металлов, образующихся в водных растворах с данными реагентами. Методом ЭПР установлено, что в независимости от рН раствора и степени окисления железа в растворе, на поверхности сорбентов с функциональными группами тайрона железо находится в поверхностном комплексе в степени окисления +3, а с функциональными группами нитрозо-Р-соли, нитрозо-Н-соли – в степени окисления +2.

ГЛАВА 6 МЕТОДИКИ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИДОВ, ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНО МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИАМИНАМИ И СУЛЬФО- И КАРБОКСИПРОИЗВОДНЫМИ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАГЕНТОВ

Комбинирование предварительного сорбционного концентрирования химических элементов с последующим спектроскопическим определением позволяет значительно снижать пределы обнаружения и повышать селективность их определения за счет отделения от сопутствующих компонентов. Неорганические оксиды, модифицированные комплексообразующими органическими реагентами, имеют ряд преимуществ по сравнению с сорбентами на органической основе (целлюлоза, ионообменные смолы, полиуретаны, полистиролы и др.) и углеродными сорбентами. Во-первых, неорганические оксиды не имеют собственной окраски, что позволяет эффективно использовать их в сорбционно-фотометрическом и сорбционно-люминесцентном методах определения элементов с регистрацией аналитического сигнала непосредственно в фазе сорбента. Кроме того, образование окрашенных соединений на поверхности неорганических оксидов позволяет использовать их при разработке тест-методик определения элементов в варианте цветных шкал и индикаторных трубок. Во-вторых, расположение органических реагентов на поверхности модифицированных неорганических оксидов позволяет достигать высоких скоростей сорбционного концентрирования элементов, а также обеспечивает легкость их последующего элюирования. В-третьих, неорганические оксиды не подвержены набуханию и обладают высокой механической прочностью частиц и относительно высокой гидролитической устойчивостью в слабокислых, нейтральных и слабощелочных растворах.

Последние два преимущества позволяют эффективно использовать сорбенты на основе неорганических оксидов для концентрирования элементов в динамическом режиме. Легкость элюирования сконцентрированных элементов важна при использовании сорбентов в комбинированных методиках сорбционно-атомно-спектроскопического (сорбционно-атомно-абсорбционного, сорбционно-атомно-

эмиссионного) и сорбционно-масс-спектрометрического определения элементов, основанных на их определении в десорбирующих растворах.

6.1 Сорбционно-фотометрическое определение ионов металлов в варианте спектроскопии диффузного отражения

Спектрофотометрический метод анализа является одним из самых доступных и простых методов определения элементов. Правильный подбор специфической цветной реакции с определяемым элементом обеспечивает достаточно высокую чувствительность метода и его избирательность.

Для определения низких и сверхнизких концентраций элементов и улучшения селективности спектрофотометрический метод анализа сочетают с предварительным сорбционным концентрированием с использованием сорбентов различной природы. Определение элементов проводят как в растворе после их десорбции, так и в фазе сорбента.

В первом случае образование окрашенного соединения получают в растворе после десорбции элемента его взаимодействием с соответствующим органическим реагентом или в результате десорбции элемента раствором самого органического реагента.

Второй подход основан на определении элементов в фазе сорбента, когда окрашенное соединение образуется в результате взаимодействия элемента с функциональными группами, закрепленными на поверхности неорганического оксида, или, когда окрашенное комплексное соединение элемента с органическим реагентом извлекается из раствора сорбентом. В данном случае происходит снижение пределов обнаружения по сравнению с прямым определением элементов в растворе. Определение элемента в фазе сорбента осуществляют с использованием твердофазной спектрофотометрии, цветометрии или спектроскопии диффузного отражения.

6.1.1 Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения элементов

При использовании сорбционно-фотометрических методик определения элементов в варианте спектроскопии диффузного отражения регистрируется коэффициент диффузного отражения. Его величина зависит от природы сорбента (прозрачности и

дисперсности матрицы сорбента); от толщины слоя (массы) и влажности сорбента; от наличия и интенсивности окраски органического реагента, закрепленного на поверхности неорганического оксида, а также его поверхностной концентрации.

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

Влияние матрицы сорбента. Влияние природы неорганических оксидов, используемых в качестве основы сорбентов, на метрологические характеристики сорбционно-фотометрического определения показано на примере сорбентов с функциональными группами Феррозина, Ферен С, БатофенС и БатокупС при сорбционно-фотометрическом определении Cu(I).

В процессе сорбции Fe(II) неорганическими оксидами с функциональными группами Феррозина, Ферен С, БатофенС и Cu(I) – с функциональными группами БатокупС на поверхности сорбентов развивается интенсивная окраска, характерная для комплексов Fe(II) и Cu(I) с данными N-гетероциклическими основаниями (разделы 5.1.1-5.1.3). С увеличением концентрации ионов металлов на поверхности сорбентов пропорционально возрастает и интенсивность их окраски при условии, что $C_M < C_L$ (рис. 5.6, 5.20). Начальные участки градуировочных зависимостей для сорбционно-фотометрического определения Cu(I) с использованием сорбентов с функциональными группами БатокупС и Fe(II) с функциональными группами БатофенС представлены на рисунке 6.1. Как видно, в ряду сорбционных систем на основе $SiO_2 - Al_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2$ наблюдается снижение коэффициента чувствительности ($S = \Delta F(R) / \Delta C_{Me}$), что приводит к увеличению предела обнаружения Cu(I) и Fe(II). Аналогичное увеличение пределов обнаружения наблюдаются и для Fe(II) с использованием сорбентов с функциональными группами Феррозина и Ферен С. Влияние природы неорганического оксида на диапазон определяемых содержаний (ДОС) и предел обнаружения (ПрО) элементов приведено в таблице 6.1.

Поскольку определение элементов происходит непосредственно в фазе сорбента массой 0,1 г, то ПрО приведены в таблице 6.1 в мкг/0,1 г сорбента.

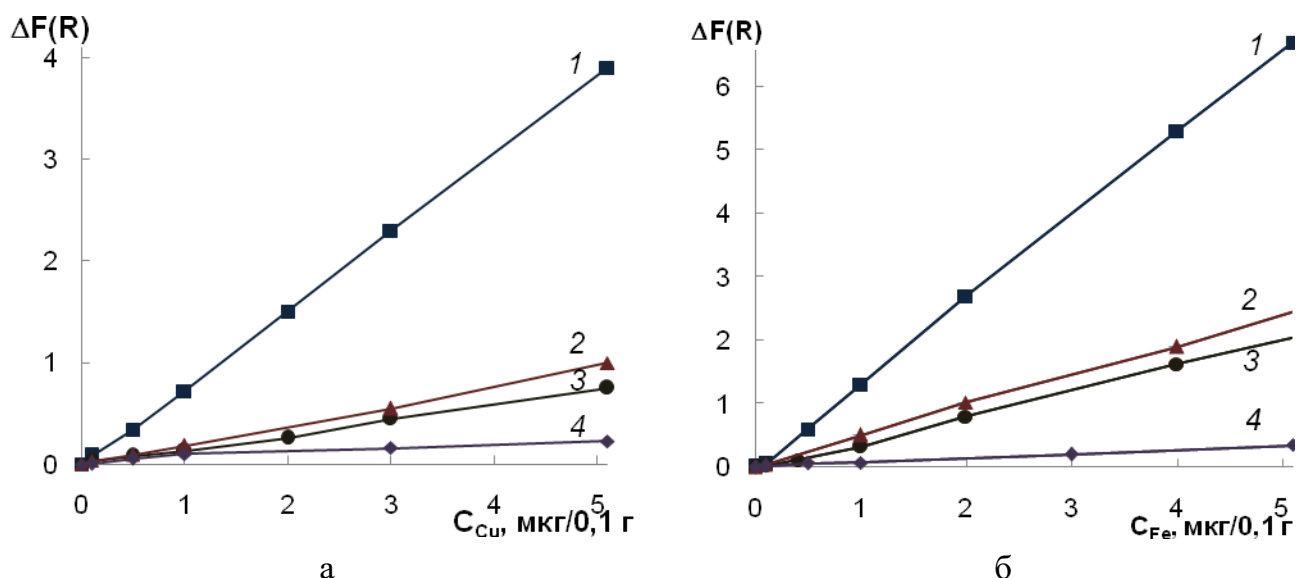


Рисунок 6.1. Начальные участки градуировочных графиков для определения Cu(I) (а) и Fe(II) (б) с использованием сорбентов с функциональными группами БатокупС (а) и БатофенС (б) на основе SiO_2 -ПГМГ (1), Al_2O_3 -ПГМГ (2), ZrO_2 -ПГМГ (3), TiO_2 -ПГМГ (4):

$m_{сорб} = 0,1$ г; $V = 10$ мл; pH 6,3 (а), pH 5,2 (б, кривая 1), pH 6,0 (б, кривые 2-4)

Таблица 6.1. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Cu(I) и Fe(II) ($m_{сорб} = 0,1$ г; $V = 10$ мл; $n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	ПрО, мкг/0,1 г сорбента	s_r^*	Уравнения градуировочных зависимостей
Cu(I)				
SiO_2 -ПГМГ-БКС	0,05–10,0	0,01	0,06	$\Delta F(R) = 0,82 \cdot C_{Cu}$
Al_2O_3 -ПГМГ-БКС	0,1–15,0	0,02	0,06	$\Delta F(R) = 0,19 \cdot C_{Cu}$
ZrO_2 -ПГМГ-БКС	0,1–6,5	0,04	0,08	$\Delta F(R) = 0,15 \cdot C_{Cu}$
TiO_2 -ПГМГ-БКС	0,3–5,5	0,08	0,1	$\Delta F(R) = 0,049 \cdot C_{Cu}$
Fe(II)				
SiO_2 -ПГМГ-Ф3	0,03–5,0	0,005	0,07	$\Delta F(R) = 3,20 \cdot C_{Fe}$
Al_2O_3 -ПГМГ-Ф3	0,05–10,0	0,01	0,05	$\Delta F(R) = 1,25 \cdot C_{Fe}$
ZrO_2 -ПГМГ-Ф3	0,1–4,0	0,006	0,06	$\Delta F(R) = 0,78 \cdot C_{Fe}$
TiO_2 -ПГМГ-Ф3	0,1–3,5	0,05	0,06	$\Delta F(R) = 0,131 \cdot C_{Fe}$
SiO_2 -ПГМГ-ФС	0,03–5,0	0,006	0,07	$\Delta F(R) = 3,57 \cdot C_{Fe}$
Al_2O_3 -ПГМГ-ФС	0,05–10,0	0,01	0,05	$\Delta F(R) = 1,33 \cdot C_{Fe}$
ZrO_2 -ПГМГ-ФС	0,1–4,0	0,015	0,07	$\Delta F(R) = 0,97 \cdot C_{Fe}$
TiO_2 -ПГМГ-ФС	0,1–4,0	0,04	0,05	$\Delta F(R) = 0,152 \cdot C_{Fe}$
SiO_2 -ПГМГ-БФС	0,06–6,0	0,02	0,07	$\Delta F(R) = 1,32 \cdot C_{Fe}$
Al_2O_3 -ПГМГ-БФС	0,2–8,0	0,05	0,06	$\Delta F(R) = 0,48 \cdot C_{Fe}$
ZrO_2 -ПГМГ-БФС	0,1–4,0	0,06	0,07	$\Delta F(R) = 0,40 \cdot C_{Fe}$
TiO_2 -ПГМГ-БФС	0,2–3,5	0,08	0,08	$\Delta F(R) = 0,069 \cdot C_{Fe}$

* при определении содержаний элемента в 10 раз больших предела обнаружения

При использовании в качестве матрицы сорбентов SiO_2 различных марок, не отличающихся размером частиц, (Силохром С-120 и Silicagel 60) наклон градуировочных графиков при определении Co(III) и Pd(II) с использованием сорбентов с функциональными группами нитрозо-Р-соли, отличается незначительно (рис. 6.2). Наибольшая чувствительность определения Co(III) и Pd(II) наблюдается для сорбента на основе кремнезема Силохром С-120. Для Pd(II) градуировочные зависимости описываются уравнениями:

$$\Delta F(R) = 0,53 \cdot C_{Pd} \text{ для сорбента на основе кремнезема Силохром С-120;}$$

$$\Delta F(R) = 0,48 \cdot C_{Pd}, \text{ для сорбента на основе кремнезема Silicagel 60,}$$

где C_{Pd} – концентрация палладия, мкг на 0,1 г сорбента.

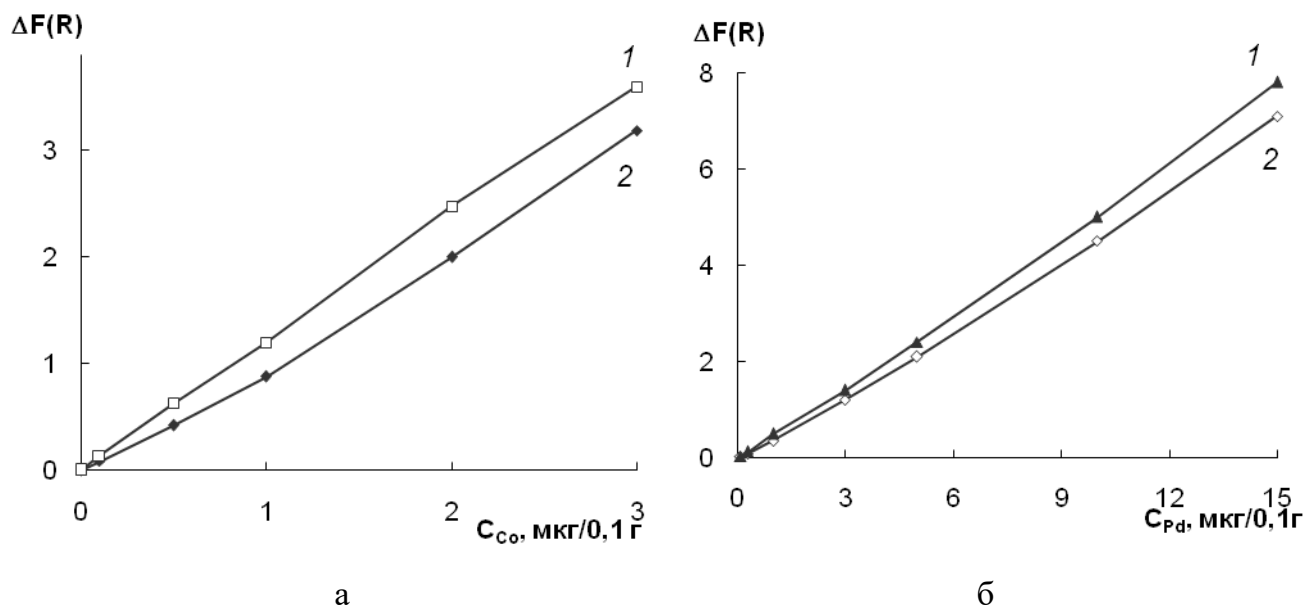


Рисунок 6.2. Начальные участки градуировочных графиков для определения Co(II) (а) и Pd(II) (б) с использованием сорбентов SiO_2 -ПГМГ-НПС на основе Силохром С-120 (1) и Silicagel 60 (2): $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; $V = 10 \text{ мл}$; pH 6,2 (а), pH 3 (б)

Таким образом, все неорганические оксиды, модифицированные полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами, могут быть использованы для сорбционно-фотометрического определения элементов. Однако, следует отметить, что при переходе от кремнеземов к оксидам алюминия, циркония и титана происходит уменьшение коэффициента чувствительности и, соответственно, увеличение пределов обнаружения элементов. Наиболее узкий диапазон определяемых содержаний наблюдается для сорбентов на основе оксида титана.

Влияние поверхностной концентрации реагента. На поверхности неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, можно закрепить любое количество органического реагента, в пределах максимального количества поверхностных АОЦ, количества сульфо- или карбоксигрупп в молекуле реагента. Нековалентное закрепление органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов способствует образованию поверхностных координационно-насыщенных (по закрепленному реагенту) комплексов. Поэтому, следует ожидать, что верхняя граница диапазона определяемых концентраций элементов будет ограничена поверхностной концентрацией реагента и составом комплекса (количеством координированных лигандов).

Как показано на рисунке 6.3, на примере градуировочных зависимостей для определения Co(III) , с увеличением концентрации реагента на поверхности сорбентов $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$ с 0,7 мкмоль/г до 1,4 мкмоль/г и далее до 2,8 мкмоль/г пропорционально увеличивается и диапазон определяемых содержаний Co(III) в 2 и 4 раза, соответственно. При этом наклон градуировочной зависимости (коэффициент чувствительности) остается неизменным.

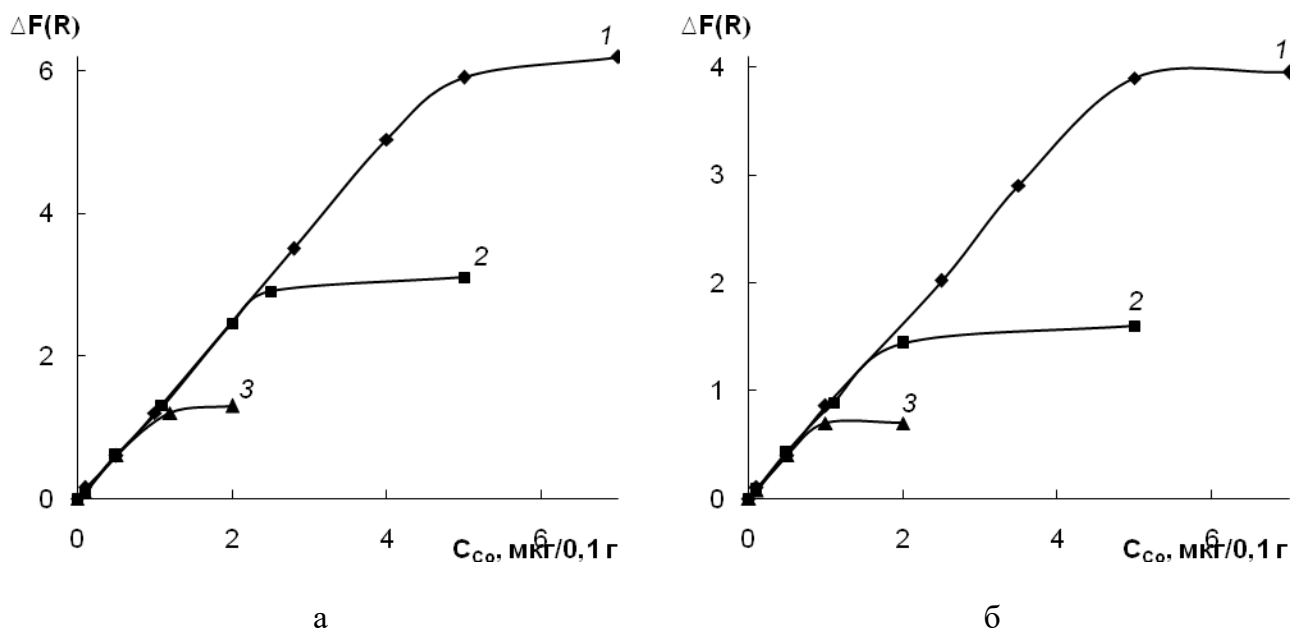


Рисунок 6.3. Градуировочные зависимости для определения Co(III) сорбентами $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ (а) и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$ (б): $C_{\text{реаг}}$, мкмоль/г: 0,7 (1); 1,4 (2); 2,8 (3); $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл; $\text{pH } 6,0$

Сопоставление количества Co(III) , соответствующего верхней границе определяемых содержаний на градуировочном графике, с поверхностной концентрацией реагента показывает, что линейность градуировочных графиков сохраняется до соотношения $\text{Co:НРС}=1:3$ и $\text{Co:ННС}=1:3$. Аналогичный состав комплекса установлен при сопоставлении сорбционной емкости $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-НРС}$ и $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}$ по отношению к сорбированному Co(II) и поверхностной концентрации реагента (раздел 5.2.1).

Рассматривая влияние поверхностной концентрации реагентов на метрологические характеристики методик определения элементов, все сорбенты можно разделить на два типа:

1. Сорбенты с закрепленными на поверхности органическими реагентами, не имеющими собственной окраски (Феррозин, БатофенС, БатокупС, ДипК, КупК, Тайрон, ССК). При их использовании концентрация поверхностных функциональных групп не влияет на предел обнаружения элементов, но оказывает влияние на диапазон определяемых содержаний.

2. Сорбенты с закрепленными на их поверхности окрашенными органическими реагентами (Ферен С, нитрозо-Р-соль, нитрозо-Н-соль и Феррон). С увеличением концентрации таких реагентов на поверхности сорбентов увеличивается как диапазон определяемых содержаний, так и предел обнаружения элементов.

В таблице 6.2 приведены пределы обнаружения, рассчитанные по $3s$ -критерию, и диапазоны определяемых содержаний Cu(I) и Fe(II) при разных поверхностных концентрациях БатокупС и БатофенС, не имеющих собственной окраски, и Co(III) , Cu(II) и Fe(II) при разных поверхностных концентрациях окрашенных реагентов: нитрозо-Р-соли, нитрозо-Н-соли и Феррона.

Влияние массы сорбента и объема раствора на предел обнаружения элементов. При уменьшении массы сорбента с одинаковой поверхностной концентрацией реагента (мкмоль/г) происходит увеличение предела обнаружения металла, как это показано на примере определения железа с использованием сорбента $\text{SiO}_2\text{-ПГМГ-БФС}$ (рис. 6.4), что связано с толщиной слоя сорбента в кювете и, соответственно, глубиной проникновения света. Также наблюдается уменьшение диапазона определяемых содержаний, что связано с уменьшением количества реагента при уменьшении массы сорбента.

Таблица 6.2. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III) с использованием модифицированных кремнеземов с различной поверхностной концентрацией функциональных групп ($n = 5$, $P = 0,95$)

Определяемый ион металла – сорбент	Поверхностная концентрация реагента, мкмоль/г	ДОС, мкг/0,1 г	ПрО	
			мкг/0,1 г	мкг/мл*
Fe(II)–SiO₂-ПГМГ-БФС	3,5	0,05 – 6,0	0,02	0,002
	1,6	0,05 – 3,0	0,02	0,002
	0,8	0,05 – 1,5	0,02	0,002
Cu(I)–SiO₂-ПГМГ-БКС	2,8	0,05 – 10,0	0,01	0,001
	1,8	0,05 – 5,0	0,01	0,001
	0,9	0,05 – 2,5	0,01	0,001
Co(III)–SiO₂-ПГМГ-НПС	14	0,2 – 10	0,08	0,008
	2,8	0,1 – 5,0	0,05	0,005
	1,4	0,1 – 2,5	0,02	0,002
	0,73	0,1 – 1,0	0,01	0,001
Co(III)–SiO₂-ПГМГ-ННС	14	0,2 – 10	0,06	0,006
	2,8	0,1 – 5,0	0,04	0,004
	1,4	0,1 – 2,5	0,013	0,0013
	0,73	0,1 – 1,0	0,011	0,0011
Cu(II)–SiO₂-ПГМГ-ННС	1,8	0,2 – 5,0	0,06	0,006
	0,9	0,1 – 2,5	0,04	0,004
Cu(II) – SiO₂-ПГМГ-НПС	1,8	0,2 – 5,0	0,07	0,007
	0,9	0,1 – 2,5	0,05	0,005
Fe(III)–SiO₂-ПГМГ-Феррон	2,9	0,1 – 11,0	0,04	0,004
	1,8	0,1 – 5,0	0,03	0,003
	0,9	0,1 – 2,5	0,02	0,002

* - при объеме раствора 10 мл

Влияние объема раствора на время установления сорбционного равновесия и развития максимальной интенсивности окраски изучали на системах Fe(II) –SiO₂-ПГМГ-БФС и Cu(I) –SiO₂-ПГМГ-БКС. Кремнезем, модифицированный полиаминами и органическими реагентами, обладает хорошими кинетическими свойствами. Сорбционное равновесие достигается в статическом режиме при времени контакта фаз 5 мин с массой сорбента 0,1 г из объемов растворов 5–20 мл. При объеме раствора 30–50 мл, его влияние на извлечение элементов можно разделить на два случая: для малых (\leq

0,1 мкг/мл) и больших концентраций. В случае низких концентраций элементов увеличение объема раствора до 30 мл при времени контакта фаз 5 мин приводит к снижению интенсивности окраски поверхностных комплексов Fe(II) с БатофенС и Cu(I) с БатокупС и, следовательно, к заниженным значениям F(R) на 8–10 %. При концентрациях Fe(II) и Cu(I) в растворе > 0,1 мкг/мл, изменение объема раствора до 40 мл не влияет на окраску сорбента и значения F(R).

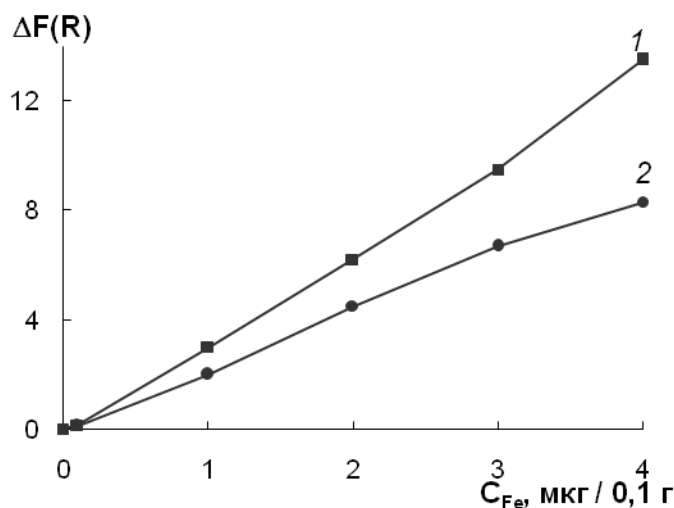


Рисунок 6.4. Градуировочные графики для определения Fe(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-БФС разной массы: 0,2 г (1); 0,05 г (2); pH 5,0

При использовании динамического режима концентрирования объем исходного раствора ограничен максимально определяемой концентрацией. Например, при диапазоне определяемых содержаний Fe(II) 0,05–6,0 мкг/0,1 г и его концентрации в исходном растворе 0,1 мкг/мл через 0,1 г сорбента можно пропустить не более 60 мл раствора. Достигаемые значения соотношения V(мл) : m(г) составляют $6 \cdot 10^2$. С уменьшением исходной концентрации Fe(II) пропорционально увеличится и пропускаемый объем раствора и соотношение V(мл) : m(г).

Относительный предел обнаружения (мкг/мл) методик сорбционно-фотометрического определения ионов металлов зависит от объема раствора, из которого происходит их извлечение. Так при «абсолютном» пределе обнаружения иона металла на поверхности сорбента (мкг/0,1 г) увеличение объема раствора с 10 до 50 мл приводит к снижению относительного предела обнаружения в 5 раз, как показано на примере Fe(II) и Fe(III).

Таблица 6.3. Абсолютный и относительный пределы обнаружения методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II) и Fe(III) с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-БФС и SiO₂-ПГМГ-Тайрон для разных объемов исходных растворов ($n=5$, $P=0,95$)

Органический реагент	ПрО, мкг/0,1 г сорбента	ПрО, нг/мл		
		V = 10 мл	V = 20мл	V = 50мл
БФС	0,02	2	1	0,4
Тайрон	0,05	5	2,5	1

6.1.2 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(II)

N-гетероциклические основания: 1,10-фенантролин, 2,2'-дипиридил [193], производные триазина [283, 287] относятся к наиболее распространенным и высокоселективным реагентам, применяемых в фотометрическом анализе для определения Fe(II). Для снижения пределов обнаружения Fe(II) и повышения селективности его фотометрического определения используют сорбенты с комплексообразующими функциональными группами на основе различных полимерных матриц [330, 331] и оксида кремния [332]. Предварительное сорбционное концентрирование комплексов железа(II) с производными пиридилтриазина позволяет значительно повысить чувствительность методики, и использовано для его сорбционно-фотометрического определения в объектах различного вещественного состава: растениях, сыворотке крови, природных и питьевых водах [284, 285].

Образование интенсивно окрашенных комплексов при концентрировании Fe(II) на поверхности кремнезёмов с функциональными группами Феррозина, Ферен С, БатофенС, ДипК, Тайрона, нитрозо-Р-соли, нитрозо-Н-соли, и пропорциональное возрастание интенсивности окраски сорбентов с увеличением содержания Fe(II) на поверхности положено в основу разработки сорбционно-фотометрических методик его определения. Метрологические характеристики разработанных методик приведены в таблице 6.4.

Наиболее узкий диапазон определяемых содержаний Fe(II) наблюдается для сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС, что связано с высокой интенсивностью их окраски при содержании на поверхности более 3 мкг Fe(II), что приводит к высоким значениям $F(R)$ и значительной ошибке его определения.

Таблица 6.4. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II) с использованием кремнезёмов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами ($n=5$, $P=0,95$)

Сорбент	λ_{\max} , нм	Уравнение градуировочной зависимости	ПрО, ^а мкг/0,1 г ^б мкг/0,2 г	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	S_r^{**}
SiO₂-ПГМГ-Фз	560	$\Delta F(R)=3,20 \cdot C_{Fe}$	0,005 ^а	0,03–5,0 ^а	0,07
SiO₂-ПГМГ-ФС	600	$\Delta F(R)=3,57 \cdot C_{Fe}$	0,006 ^а	0,03–5,0 ^а	0,07
SiO₂-ПГМГ-БФС	510	$\Delta F(R)=0,82 \cdot C_{Fe}$	0,02 ^а	0,06–6,0 ^а	0,07
SiO₂-ПГМГ-ДипК	540	$\Delta F(R) = 1,53 \cdot C_{Fe}$	0,01 ^а	0,05– 6,0 ^а	0,08
SiO₂-ПГМГ-Тайрон*	500	$\Delta F(R) = 0,60 \cdot C_{Fe}$	0,05 ^а	0,1–20,0 ^а	0,06
SiO₂-ПГМГ-НРС	720	$\Delta F(R) = 3,0 \cdot C_{Fe}$	0,07 ^б	0,2–3,0 ^б	0,08
SiO₂-ПГМГ-ННС	710	$\Delta F(R) = 3,2 \cdot C_{Fe}$	0,07 ^б	0,2–3,0 ^б	0,06

* - при pH 6

** - при определении содержаний Fe(II) в 10 раз больших ПрО

Селективность определения железа. Сорбенты с функциональными группами Феррозин и Ферен С, кроме Fe(II), образуют окрашенные соединения с Cu(I); с функциональными группами НРС и ННС - окрашенные комплексы с Cu(II) и Ni(II) при pH > 6 и с Co(II) при pH > 5. Селективность сорбционно-фотометрического определения Fe(II) в варианте спектроскопии диффузного отражения изучена в бинарных системах, содержащих 0,05 мкг/мл Fe(II) и от 0,05 до 50 мкг/мл сопутствующих ионов металлов, при оптимальных условиях pH. Кратные количества не мешающих сопутствующих ионов приведены в таблице 6.5.

На сорбционно-фотометрическое определение Fe(II) заметное влияние оказывает Cu(II), которая приводит к изменению окраски сорбента с функциональными группами Феррозина, Ферен С, НРС, ННС или к снижению интенсивности сигнала (коэффициента отражения) сорбентов, модифицированных БатофенС, ДипК, Тайрон. В качестве маскирующего реагента для Cu(II) использован 2%-ный раствор тиомочевины.

Присутствие Zn(II) снижает интенсивность окраски поверхностных комплексов Fe(II) с БатофенС и ДипК, его мешающее влияние устраняли маскированием 0,002 М раствором ЭДТА.

Несмотря на различие положения максимумов в СДО поверхностных комплексов Co(III) и Fe(II) с нитрозоафталами, при их совместном присутствии интенсивности

полос с максимумами при 710 и 720 нм при соотношении $\text{Co(II)}:\text{Fe(II)} \geq 1 : 1$ имеют завышенные значения. Поскольку кобальт образует устойчивые комплексы с ННС и НРС, устранить его мешающее влияние не удастся.

Таблица 6.5. Максимальные количества ионов, не мешающие сорбционно-фотометрическому определению 0,5 мкг Fe(II) с использованием неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл; $n = 5$, $P = 0,95$)

Ион	Функциональная группа				
	Феррозин, Ферен С	БатфенС	ДипК	Тайрон	НРС, ННС
Соотношение Fe(II) : Ион					
Na(I)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
K(I)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
Ca(II)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
Mg(II)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
Sr(II)	1:1000	1:200	1:500	1:500	1:500
Pb(II)	1:200	1:50	1:50	1:20	1:30
Cd(II)	1:200	1:200	1:10	1:200	1:100
Mn(II)	1:200	1:200	1:10	1:500	1:50
Co(II)	1:50	1:50	1:50	1:500	- ^a
Cu(II)	1:1	- ^a	1:5	1:10	- ^a
	1:20 ^б	1:10 ^б	1:20 ^б	1:30 ^б	1:10 ^б
Zn(II)	1:100	1:10 ^в	1:10 ^в	1:250	1:20 ^в
Ni(II)	1:5	1:10	1:10	1:500	1:1
Cr(III)	1:200	1:100	1:25	1:10	1:100
Al(III)	1:200	1:60	1:10	1:50	1:100
Cl ⁻ , г/л	50	50	50	30	30
SO ₄ ²⁻ , г/л	20	30	20	5	30

^a - оказывает мешающее влияние,

^б - в присутствии 2% тиомочевины,

^в - в присутствии 0,002 М ЭДТА

Разработанные сорбционно-фотометрические методики определения Fe(II) использованы при определении общего содержания железа в виде Fe(II) в природных питьевых, минеральных и речных водах, в снеговых пробах и алкогольных напитках.

Методика определения Fe(II) в природных и питьевых водах, снеговых образцах.

К 100 мл образца добавляют конц. HNO_3 до pH 1, затем кипятят 30 мин для разрушения органических комплексов. Предварительно снеговые пробы фильтруют через фильтр «белая лента» после полного таяния для отделения взвешенных частиц. Затем в градуированные пробирки с притертыми пробками вводят 10 мл подготовленной воды, 1 мл 0,5 М гидроксилamina, 10%-ного раствора тиомочевины объемом 2 мл, NaOH до оптимального значения pH. Вносят 0,1 г сорбента и интенсивно перемешивают 10 мин. Сорбент отделяют от раствора декантацией, переносят во фторопластовую кювету, убирают излишки воды фильтровальной бумагой и измеряют коэффициент диффузного отражения при λ_{max} (табл. 6.4). Содержание железа находят по градуировочным графикам. Результаты определения железа в природных питьевых, минеральных, речных и снеготалых водах приведены в таблице 6.6. Правильность результатов подтверждена методом «введено-найдено» и атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой.

Методика определения железа(II) в алкогольных напитках. Железо является одним из нормируемых компонентов в спиртных напитках и согласно ГОСТ Р 70225-2022 «Виски Российский. Технические условия» и ГОСТ Р 51145-2009 «Спирты коньячные. Технические условия» содержание железа в виски и коньяках не должно превышать 1 мг/л, поскольку может приводить к помутнению напитка из-за образования осадков танатов железа(II). Подготовку 25 мл образцов виски и коньяка к анализу проводили методом сухой минерализации в соответствии с требованиями ГОСТ 26929-94 [333]. После проведения минерализации сухой остаток растворяют в 10 мл 2%-ной HNO_3 . Аликвоту раствора (2 мл) помещают в градуированную пробирку с притертой пробкой, добавляют 1 мл 0,1 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, 2 мл 10%-ного раствора тиомочевины, NaOH до pH 3,5 и воду до 10 мл. Вносят 0,1 г сорбента и далее поступают, как описано выше. Правильность полученных результатов (табл. 6.7) сорбционно-фотометрического определения железа в алкогольных напитках подтверждена методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии (ПААС) в соответствии с рекомендациями [334].

Как видно из таблиц 6.6-6.7, разработанные методики сорбционно-фотометрического определения в варианте спектроскопии диффузного отражения (СФ-СДО) железа(II) характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

Таблица 6.6. Результаты сорбционно-фотометрического определения ($x \pm t_p S / \sqrt{n}$) Fe(II) в питьевых, минеральных и речных водах с использованием неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами ($n = 5, P = 0,95$)

Сорбент	Образец воды	СФ-СДО, мкг/мл		АЭС-ИСП, мкг/мл
		Введено	Найдено	
Al₂O₃-ПГМГ-Фз	«Лель», природная	-	0,06±0,01	-
	питьевая вода	0,1	0,15±0,02	
		0,2	0,26±0,01	
	«БонАква», питьевая вода	-	0,09±0,01	-
		0,1	0,20±0,02	
		0,2	0,29±0,01	
Al₂O₃-ПГМГ-ФС	«Байкал», минеральная	-	0,05±0,01	-
		0,1	0,16±0,02	
	0,2	0,25±0,01		
	«Боржоми», минеральная	-	0,36±0,02	-
		0,1	0,47±0,01	
	0,2	0,56±0,02		
ZrO₂-ПГМГ-Фз	Река Базаиха (Красноярск)	-	0,035 ± 0,002	0,036 ± 0,001
	Река Кача (Красноярск)	-	0,18 ± 0,02	0,208 ± 0,005
ZrO₂-ПГМГ-ФС	Река Енисей	-	0,072 ± 0,004	0,068 ± 0,002
	Река Чулым	-	0,27 ± 0,01	0,262 ± 0,008
Al₂O₃-ПГМГ-БФС	Река Туколанды (Эвенкия)	-	0,22 ± 0,02	0,21 ± 0,01
	Река Камо (Эвенкия)	-	0,14 ± 0,02	0,12 ± 0,01
SiO₂-ПГМГ-БФС	«Загорье», питьевая вода	-	0,044±0,004	0,040±0,003
	«Хан-куль» минеральная	-	0,081±0,004	0,080±0,002
		вода		
	«Нанжуль» минеральная	-	5,3±0,3	5,6±0,2
вода				
	Питьевая водопроводная	-	0,095±0,006	0,094±0,004
	вода, Красноярск			
SiO₂-ПГМГ-Тайрон	«Учум» минеральная вода	-	0,045± 0,008	0,050± 0,007
	«Загорье» минеральная	-	14,4± 0,7	15,0± 0,6
	столовая вода			
SiO₂-ПГМГ-НРС	Река Ангара	-	0,090 ± 0,006	0,091 ± 0,004
	Снег вблизи ж/д путей	-	9,2 ± 0,4	9,05 ± 0,09
	Снег вблизи ЛЭП	-	7,9 ± 0,4	7,88 ± 0,07
	Снег в лесном массиве	-	0,61 ± 0,03	0,59 ± 0,01
SiO₂-ПГМГ-ННС	Река Ти	-	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01
	Река Нижний Кочечум		0,080 ± 0,005	0,077 ± 0,003

Таблица 6.7. Результаты сорбционно-фотометрического определения содержания железа в алкогольных напитках ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец напитка	Найдено железа, мг/л	
	СФ-СДО	ПААС
SiO₂-ПГМГ-Фз		
Виски “Jack Daniel’s”	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,02
SiO₂-ПГМГ-ФС		
Коньяк «Арагат» 3 звезды	0,34 ± 0,03	0,33 ± 0,02

6.1.3 Сорбционно-фотометрическое определение Fe(III)

Наиболее широко используемым фотометрическим реагентом для определения Fe(III) является сульфосалициловая кислота. Сорбенты с функциональными группами сульфосалициловой кислоты применяются для определения железа в объектах различного вещественного состава [193, 335, 336]. Наноразмерный кремнезем, модифицированный сульфосалициловой кислотой, применяли для определения железа в биологических образцах и природной воде. Сильноосновная анионообменная смола (Dowex 2X4), насыщенная Ферроном, была использована для концентрирования Fe(III) [197]. Сорбция комплексов Fe(III) с Тайроном из водных растворов на анионообменной смоле АВ-17 и Amberlite XAD-2 исследована в работах [322, 337].

В процессе сорбции Fe(III) на поверхности кремнезема, модифицированного ПГМГ и Тайроном, ХК, ССК, Ферроном развивается интенсивная окраска, характерная для комплексов железа Fe(III) с данными реагентами в водных растворах. Интенсивность окраски зависит от концентрации Fe(III) в фазе сорбента. Измерение коэффициента диффузного отражения положено в разработку методик сорбционно-фотометрического определения Fe(III). Положение максимумов полос в СДО комплексов Fe(III) на поверхности сорбентов и метрологические характеристики методик приведены в таблице 6.8.

Как показано в разделе 5.3.4, концентрирование железа(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-ХК и SiO₂-ПГМГ-ССК при pH 2,5–3,0 позволяет отделять его от преобладающих количеств сопутствующих ионов металлов. Максимальные количества ионов металлов, не мешающих концентрированию и определению Fe(III) с использованием кремнезема, последовательно модифицированного ПГМГ и сульфопроизводными органических реагентов: ССК, Тайроном, ХК и Ферроном приведены в таблице 6.9.

Таблица 6.8. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(III) с использованием кремнезема, модифицированного ПГМГ и органическими реагентами ($n=5$, $P=0,95$)

Сорбент	λ_{\max} , нм	Уравнение градуировочной зависимости	ПрО, мкг/0,1 г сорбента	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	s_r^{**}
SiO₂-ПГМГ-Тайрон	500	$\Delta F(R) = 0,60 \cdot C_{Fe}$	0,05	0,1–20,0	0,06
SiO₂-ПГМГ-ХК	430-440	$\Delta F(R) = 0,18 \cdot C_{Fe}$	0,1	0,3–20,0	0,09
SiO₂-ПГМГ-Феррон*	600	$\Delta F(R) = 0,19 \cdot C_{Fe}$	0,04	0,1–11,0	0,05
SiO₂-ПГМГ-ССК	440	$\Delta F(R) = 1,2 \cdot C_{Fe}$	0,05	0,1–9,0	0,07

* – концентрация Феррона 2,9 мкмоль/г

** при определении содержаний Fe(III) в 10 раз больше ПрО

Таблица 6.9. Максимальные количества ионов, не мешающие определению 1 мкг Fe(III) сорбционно-фотометрическим методом с использованием кремнезема, модифицированного ПГМГ и органическими реагентами ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ион	Функциональная группа			
	ССК	Тайрон	ХК	Феррон
Na(I)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
K(I)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
Ca(II)	1:1000	1:1000	1:1000	1:1000
Mg(II)	1:1000	1:1000	1:1000	1:500
Sr(II)	1:1000	1:1000	1:1000	1:500
Pb(II)	1:500	1:500	1:100	-*
Cd(II)	1:200	1:200	1:100	1:5
Mn(II)	1:500	1:500	1:50	1:5
Co(II)	1:500	1:500	-*	-*
Cu(II)	1:10	1:100	1:5	1:2,5
Cu(II) +2 % тиомочевина	1:20	1:100	1:10	1:10
Zn(II)	1:250	1:250	1:20	1:5
Ni(II)	1:500	1:500	1:1	1:5
Cr(III)	1:100	1:100	1:20	1:20
Al(III)	1:50	1:100	1:10	1:10
Cl ⁻	3 г/л	50	30 г/л	3 г/л
SO ₄ ²⁻	3 г/л	5	30 г/л	3 г/л

* - оказывает мешающее влияние

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы при определении Fe(III) в природных водах и в бутилированной минеральной воде (табл.

6.10). Правильность полученных результатов подтверждена независимым атомно-эмиссионным с ИСП методом анализа. Подготовка природных и минеральных вод проводилась, как описано в разделе 6.1.2.

Таблица 6.10. Результаты определения содержания железа в природных и минеральных водах ($n = 5, P = 0,95$)

Сорбент	Образец	Найдено железа, мг/л	
		СФ-СДО	АЭС-ИСП
SiO₂-ПГМГ-Тайрон	Колодезная вода ул. Мира	1,8 ± 0,1	1,6 ± 0,1
	Колодезная вода ул. Красная	2,1 ± 0,1	2,1 ± 0,1
	Вода из ручья Академгородок	0,60 ± 0,04	0,60 ± 0,03
SiO₂-ПГМГ-ХК	Минеральная вода «Хан-Куль»	0,082 ± 0,008	0,080 ± 0,002
SiO₂-ПГМГ-Феррон	Река Базаиха	0,015 ± 0,001	0,015 ± 0,001
	Река Кача	0,106 ± 0,008	0,108 ± 0,001
	Река Чулым	0,094 ± 0,008	0,095 ± 0,002
SiO₂-ПГМГ-ССК	Река Кривотанга (Эвенкия)	0,063 ± 0,005	0,065 ± 0,003
	Река Делинге (Эвенкия)	0,42 ± 0,02	0,40 ± 0,01

6.1.4 Сорбционно-фотометрическое определение Cu(I) и Cu(II)

Для сорбционно-спектроскопического и тест-определения Cu(I) предложены силикагели, модифицированные 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом) и дитизонатом цинка [7, 193]. Предлагаемые сорбенты демонстрируют высокую селективность, но проявляют недостаточно высокую устойчивость в средах с высокой ионной силой и при хранении на воздухе. Наиболее специфическим реагентом на Cu(I) является батокупроин. Методики с применением батокупроина, примерно, в два раза чувствительнее, чем с использованием купроина и неокупроина [193, 338]. Предложено выделение комплекса Cu(I) с батокупроином на октадецилкремниевом диске [339]. Для определения Cu(I) использована поливинилхлоридная мембрана, модифицированная батокупроином. Для сорбционного концентрирования Cu(I) из водных растворов применяли октадецилкремниевую (C18) мембрану с последующим спектрофотометрическим определением Cu(I) после элюирования в виде комплекса с неокупроином [340]. Неокупроин, иммобилизованный в прозрачную полиметакрилатную матрицу, применяли для определения меди в питьевой воде без предварительной

пробоподготовки [341]. Также в качестве фотометрических реагентов для определения Cu(II) используются сульфопроизводные нитрозоафтолов, образующие с медью оранжевые комплексы [192, 300]. Их применяли для определения Cu(II) в сточных водах, образцах руд и сталей.

В основу разработки методик сорбционно-фотометрического определения Cu(I) и Cu(II) положено образование окрашенных комплексов Cu(I) на поверхности неорганических оксидов с функциональными группами БатокупС – в оранжевый цвет; с группами КупК – в сиреневый цвет; Cu(II) на поверхности кремнезёмов, модифицированных Тайроном, – в желто-зеленый цвет; модифицированных нитрозо-Р-солью и нитрозо-Н-солью – в оранжевый цвет. С увеличением концентрации меди на поверхности данных сорбентов пропорционально увеличивается и интенсивность их окраски (рис. 5.20). Метрологические характеристики разработанных методик приведены в таблице 6.11.

Таблица 6.11. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Cu(I) и Cu(II) с использованием кремнезёмов, модифицированных ПГМГ и органическими реагентами ($n= 5, P= 0,95$)

Сорбент, концентрация реагента мкмоль/г	λ_{\max} , нм	ПрО, мкг/0,1 г сорбента	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	s_r
Cu(I)				
SiO ₂ -ПГМГ-БКС	460	0,01	0,05-10,0	0,06
SiO ₂ -ПГМГ-КупК	560	0,01	0,05-5,0	0,09
Cu(II)				
SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон, 1,5	380	0,1	0,5–30,0	0,09
SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 1,8	500	0,07	0,2 – 5,0	0,04
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 1,8	490	0,04	0,15 – 5,0	0,05

* при определении содержаний элемента в 10 раз больше ПрО

Селективность сорбционно-фотометрического определения Cu(I) и Cu(II) изучена в бинарных системах, в которых определяли содержание меди на фоне возрастающих количеств других ионов металлов. Сорбционно-фотометрическому определению 1 мкг Cu(I) предложенными сорбентами в оптимальных условиях не мешают: 1000-кратные количества щелочных и щелочноземельных металлов, а также ряд цветных и тяжелых металлов (табл. 6.12).

Определению Cu(I) при использовании сорбентов SiO₂-ПГМГ-БКС и SiO₂-ПГМГ-НРС не мешает солевой фон - до 50 г/л по NaCl или Na₂SO₄; с использованием сорбентов и SiO₂-ПГМГ-КупК, SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-Тайрон - до 30 г/л.

Таблица 6.12. Максимальные количества ионов, не мешающих определению 1 мкг Cu(I) и Cu(II) сорбционно-фотометрическим методом с использованием кремнезема, модифицированного ПГМГ и органическими реагентами ($n = 5, P = 0,95$)

Ион	Функциональная группа			
	БКС	КупК	НРС, ННС	Тайрон
Fe(II)	1:200	1:50	_*	_*
Pb(II)	1:200	1:100	1:50	1:50
Cd(II)	1:100	1:100	1:75	1:50
Mn(II)	1:500	1:75	1:50	1:50
Co(II)	1:500	1:12	1:50	1:50
Zn(II)	1:500	1:50	1:20	1:20
Ni(II)	1:500	1:50	_*	1:10
Al(III)	1:500	1:100	1:20	1:20

*- оказывает мешающее влияние при кратных количествах

Наиболее высокой селективностью при определении Cu(I) характеризуется методика с использованием SiO₂-ПГМГ-БКС, что связано со стерическим расположением метильных групп в составе БатокупС, в результате чего данный реагент неактивен по отношению к железу(II).

При сорбционно-фотометрическом определении Cu(II) с использованием сорбентов с функциональными группами сульфопроизводных нитрозоафтолов значительное влияние оказывают Fe(II) и Ni(II) при соотношении компонентов в растворе 1:1, завышая значения $\Delta F(R)$. Это связано со способностью данных ионов металлов образовывать устойчивые окрашенные комплексы с ННС, НРС. Для устранения мешающего влияния Fe(II) добавляли персульфат аммония, который окисляет Fe(II) до Fe(III). При данных условиях сорбционно-фотометрическому определению Cu(II) не мешает присутствие Fe(II) в соотношении 1:2.

Разработанные методики сорбционно-фотометрического определения Cu(I) и Cu(II) использованы при ее определении в техногенных и природных водах. В качестве техногенных вод были выбраны промывные воды гальванического производства завода

холодильников «Бирюса» (г. Красноярск, Россия), в качестве природных вод – питьевая водопроводная и скважинная вода. ПДК для питьевых вод составляет 1 мг/л. При определении общего содержания меди в виде Cu(I) к образцам воды добавляли 1 мл 0,5 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$. Методика сорбционно-фотометрического определения Cu(I) в природных водах аналогична методике определения Fe(II) в данных образцах без введения раствора тиомочевин. Правильность получаемых результатов определения меди подтверждена результатами независимого атомно-абсорбционного метода анализа и методом «введено-найдено» (табл. 6.13).

Таблица. 6.13. Результаты определения в промывных водах гальванического производства и водопроводной воде Красноярского края (n=5, P=0,95)

Образец воды	Введено	Найдено меди, $x \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л	
		СФ-СДО	ААС
SiO₂-ПГМГ-БКС, SiO₂-ПГМГ-Тайрон			
Промывная вода из ванны №4	-	0,98 ± 0,05	1,00 ± 0,02
Промывная вода из ванны №6	-	14,0 ± 0,1	14,1 ± 0,1
SiO₂-ПГМГ-КупК			
Промывная вода из ванны №4, прошедшая сорбционную очистку	-	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,02
Водопроводная вода, г. Ачинск	-	0,025 ± 0,002	0,024 ± 0,002
SiO₂-ПГМГ-НРС, SiO₂-ПГМГ-ННС			
Водопроводная вода, г. Красноярск	-	0,13 ± 0,01	-
	1,0	1,12 ± 0,06	-
	2,0	2,14 ± 0,09	-
Водопроводная вода, Емельяновский район	-	0,77 ± 0,03	-
	1,0	1,80 ± 0,08	-
	2,0	2,8 ± 0,1	-

6.1.5 Сорбционно-фотометрическое определение Ni(II)

Фотометрическое определение Ni(II) в различных сплавах и биологических образцах проводят после концентрирования его комплекса с нитрозо-Р-солью в виде ионной пары с хлоридом тетрадецилдиметилбензиламмония на микрокристаллическом нафталине [294]. В работе [300] предложены желатиновые пленки, иммобилизованные нитрозо-Р-солью, для концентрирования и последующего определения Ni(II)

непосредственно на пленке. Нитрозо-Р-соль и нитрозо-Н-соль также использовались как фотометрические реагенты для определения Ni(II) в образцах руд, сталей и сточных водах [192-193, 342]

С увеличением содержания Ni(II) в фазе сорбентов с функциональными группами производных нитрозоафтолов увеличивается и интенсивность их окраски. Положение полосы в СДО влажных сорбентов при поверхностной концентрации НРС и ННС 3,0 мкмоль/г не меняется до содержания никеля 6 мкг/0,1 г сорбента (соответствует 0,92 мкмоль Ni на 1 г сорбента), что позволяет использовать диффузное отражение в качестве аналитического сигнала. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Ni(II) с использованием сорбентов с разным количеством закрепленных функциональных групп приведены в таблице 6.14.

Таблица 6.14. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Ni(II) с использованием кремнезема, модифицированного ПГМГ и сульфопроизводными нитрозоафтолов ($n = 5, P = 0,95$)

Сорбент, поверхностная концентрация реагента	Градуировочные уравнения	ДОС, мкг/0,1 г	ПрО, мкг/0,1г	s_r^*
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 1,5 мкмоль/г	$\Delta F(R) = 1,56 \cdot C$	0,1 – 3,0	0,04	0,08
3,0 мкмоль/г	($R^2 = 0,995$)	0,15 – 6,0	0,06	
SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 1,5 мкмоль/г	$\Delta F(R) = 1,82 \cdot C$	0,1 – 3,0	0,03	0,08
3,0 мкмоль/г	($R^2 = 0,993$)	0,15 – 6,0	0,05	

* при определении содержания элемента в 10 раз больше ПрО

Для определения селективности сорбционно-фотометрического определения Ni(II) создавались бинарные системы, содержащие 0,1 мкг/мл Ni(II) и 0,1–100 мкг/мл других ионов металлов при pH 6,0.

Сорбционно-фотометрическому определению Ni(II) не мешают (в кратных количествах): Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II) (1000), Al(III), Cr(III) (100), Mn(II), Pb(II), Cd(II) (50), Zn(II) (20) и солевой фон до 30 г/л по NaCl или Na₂SO₄.

Определению Ni(II) в равных количествах мешают Co(II), Cu(II) и Fe(II). Влияние Cu(II) устраняли добавлением в раствор тиомочевины, Fe(II) - его окислением персульфатом аммония до Fe(III). 2-кратные избытки Fe(III) в растворе в присутствии персульфата аммония не мешают сорбционно-фотометрическому определению Ni(II).

Разработанная сорбционно-фотометрическая методика использована при

определении никеля в промывной и сточной воде участка никелирования гальванического цеха ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Красноярский край), результаты приведены в таблице 6.15. При определении Ni(II) в промывных водах использовали сорбенты с поверхностной концентрацией реагента 3,0 мкмоль/г.

Таблица 6.15. Результаты определения Ni(II) в промывной и сточной воде гальванического цеха с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-ННС и SiO₂-ПГМГ-НРС ($n=5$, $P=0,95$)

Образец	Концентрация никеля, $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л		
	СФМ		
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	АЭС-ИСП
Промывная вода	9,5 ± 0,6	9,8 ± 0,7	9,6 ± 0,1
Сточная вода	0,12 ± 0,01	0,13 ± 0,02	0,123 ± 0,002

6.1.6 Сорбционно-фотометрическое определение Со(III)

Фотометрические методики определения кобальта в виде комплекса с нитрозоафталами и их производными достаточно специфичны, но не очень чувствительны. Для повышения их чувствительности применяют концентрирование, в качестве сорбентов используют силикагели [182, 192, 342], желатиновые пленки [300], нафталин [293], целлюлозу, смолу [187, 343]. Анионит QAE-Sephadex A-25 и силикагель, химически модифицированный трифенилфосфониевыми группами [295], использовали для сорбционного концентрирования кобальта(III) в виде комплекса с НРС и его последующего фотометрического определения [343]. При определении кобальта в природных и техногенных водах его выделяли катионитом КБ-4П-2, затем обрабатывали раствором НРС [292]. Селективные по отношению к кобальту сорбенты получали иммобилизацией НРС анионита Amberlite CG 400 [296] и гелей на основе хитозана [297] и желатина [300].

Эффект образования окрашенных в красный цвет комплексов Со(III) с нитрозо-Р-солью и нитрозо-Н-солью на поверхности сорбента и усиление интенсивности окраски с увеличением концентрации кобальта, положен в основу разработки сорбционно-фотометрической методики его определения. Нитрозо-Н-соль и нитрозо-Р-соль имеют собственную интенсивную желтую окраску и при сорбции окрашивают сорбент в

желтый цвет, за счет чего оказывают влияние на значение предела обнаружения кобальта (табл. 6.2).

Уравнения, описывающие градуировочные графики, не зависят от числа функциональных групп и имеют следующий вид: $\Delta F(R)_{530} = 0,79 \cdot C_{Co}$ ($R^2 = 0,999$) для SiO_2 -ПГМГ-ННС и $\Delta F(R)_{510} = 1,21 \cdot C_{Co}$ ($R^2 = 0,998$) для SiO_2 -ПГМГ-НРС. Пределы обнаружения, рассчитанные по трехкратному стандартному отклонению холостого сигнала, зависят от концентрации НРС и ННС, закрепленных на поверхности сорбента, и приведены в таблице 6.2. Относительное стандартное отклонение не превышало 0,08.

Поскольку $Cu(II)$, $Ni(II)$, $Fe(II)$ и $Fe(III)$ образуют интенсивно окрашенные соединения с НРС и ННС и содержатся в природных и промышленных объектах в количествах значительно превышающих содержание в них кобальта, то необходимо применение приемов устранения их мешающего влияния.

При одновременном присутствии в растворе $Co(II)$ и $Fe(II)$ поверхность сорбентов SiO_2 -ПГМГ-ННС и SiO_2 -ПГМГ-НРС окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, соответствующий окраске комплекса $Fe(II)$ с НРС и ННС. В присутствии более 30-кратных количеств $Fe(III)$ при сорбции $Co(II)$ сорбент приобретает красную окраску, аналогичную окраске комплекса $Co(II)$ с НРС и ННС, но с течением времени она медленно переходит в зеленую. Аналогичные изменения окраски сорбента наблюдаются при сорбции $Fe(III)$ из его индивидуальных растворов. В водных нейтральных или щелочных растворах $Fe(III)$ образует с НРС комплексы коричневого цвета, которые медленно приобретают зеленую окраску, изменение окраски связано с восстановлением $Fe(III)$ до $Fe(II)$ и образованием им комплекса с НРС. Изменение окраски сорбента после сорбции $Co(II)$ в присутствии $Fe(III)$ также связано с процессами восстановления $Fe(III)$ до $Fe(II)$ и образованием на поверхности SiO_2 -ПГМГ-НРС и SiO_2 -ПГМГ-ННС комплексов $Fe(II)$ с НРС и с ННС, соответственно.

Возможность устранения мешающего влияния $Fe(II)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$ и $Ni(II)$ на сорбционно-фотометрическое определение кобальта показано на примере SiO_2 -ПГМГ-НРС. Все описанные явления наблюдались и на сорбенте SiO_2 -ПГМГ-ННС.

Для устранения мешающего влияния $Fe(III)$ и $Fe(II)$ в работах [343-345] предложено использовать ЭДТА, цитрат-, и ацетат-ионы.

При введении в раствор, содержащий $Co(II)$ и $Fe(II)$ или $Fe(III)$, раствора ЭДТА с концентрацией 0,005–0,05 М окраска сорбента SiO_2 -ПГМГ-НРС не изменялась,

комплексов Co(III), Fe(II), Fe(III) с НРС не образовывалось. Сравнение констант устойчивости комплексов Co(II), Co(III), Fe(II) и Fe(III) с ЭДТА и НРС показывает, что комплексы Co(II) и Co(III) с ЭДТА более устойчивы ($\lg\beta_{\text{CoY}_2^-} = 16,3$, $\lg\beta_{\text{CoY}^-} = 40,6$ [346]), чем соответствующие комплексы Fe(II) и Fe(III) ($\lg\beta_{\text{FeY}_2^-} = 14,2$, $\lg\beta_{\text{FeY}^-} = 24,2$ [346]), и более устойчивы, чем комплексы Co(II) и Co(III) с НРС ($\lg\beta_{\text{Co}_2+(\text{НРС})_3} = 13,3$, $\lg\beta_{\text{Co}_3+(\text{НРС})_3} = 35,15$ [347]). Это объясняет отсутствие образования комплексов Co(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-НРС в присутствии ЭДТА. Отсутствие образования окраски для комплексов Co(III) с НРС в растворах при введении в него ЭДТА отмечалось также в работе [348]. Низкие значения констант устойчивости комплексов Fe(II) и Fe(III) с цитрат-ионами ($\lg\beta_{\text{Fe(II)}} = 4,4$ и $\lg\beta_{\text{Fe(III)}} = 11,4$ [346]) и ацетат-ионами ($\lg\beta_{\text{Fe(II)}} = 8,3$ и $\lg\beta_{\text{Fe(III)}} = 8,7$ [346]) также не позволяют использовать их для маскирования.

Для определения Co(III) с использованием нитрозоафтолов в присутствии Fe(II), Fe(III) в работе [193] использовалась возможность разрушения их комплексов в кислых средах (1 М HCl, 1 М HNO₃) при нагревании, в которых комплекс Co(III) НРС остается без изменений

Исследовано влияние Fe(II) и Fe(III) на сорбционное концентрирование Co(II) и его последующее определение после разрушения их комплексов с НРС в среде 1 М HNO₃ при нагревании в статическом режиме. К раствору, содержащему 0,5 мкг Co²⁺ и 1-200-кратные избытки Fe(III), Fe(II), Ni(II), Cu(II), добавляли 5 мл ацетатного буферного раствора до pH 6,0 и воду до 10 мл. Вносили 0,1 г SiO₂-ПГМГ-НРС с максимальной поверхностной концентрацией реагента, поскольку при определении кобальта в растворах в присутствии мешающих элементов рекомендуется использовать избыток реагента [193], перемешивали 10 мин. Раствор сливали, к сорбенту добавляли 10 мл 1 М HNO₃ и при перемешивании нагревали до 70–80°C. Образующийся на поверхности сорбента комплекс Fe(II) с НРС достаточно устойчив и не разрушается в 1 М HNO₃ при 70–80°C в течение 20 мин. Для его полного разрушения необходимо кипячение сорбента в 1 М HNO₃ в течение часа. После исчезновения изумрудно-зеленой окраски, свидетельствующей о разрушении комплекса Fe(II) с НРС, сорбент бесцветен, что свидетельствует и о разрушении поверхностного комплекса Co(III) с НРС.

После сорбции Co(II) в присутствии Fe(III) и обработки 1 М HNO₃ при 70–80°C в течение 10 мин сорбент окрашен в красный цвет, соответствующий окраске комплекса Co(III) с НРС. Однако влияние Fe(III) определяется его количеством на поверхности

сорбента и временем, прошедшим после сорбции до обработки раствором кислоты, поскольку с течением времени на поверхности сорбента происходит восстановление Fe(III) до Fe(II) и образование его комплекса с НРС. Обработка сорбента 1 М HNO₃ при 70–80°C непосредственно после сорбции позволяет определять кобальт в присутствии 150-кратных количеств Fe(III).

Таким образом, Fe(II) оказывает значительно большее влияние на сорбционное концентрирование и определение кобальта по сравнению с Fe(III). Это может быть связано с тем, что Fe(II) как восстановитель ($E^{\circ}_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,77 \text{ В}$) препятствует окислению Co(II) до Co(III) ($E^{\circ}_{\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}} = 1,85 \text{ В}$), образуя более прочный комплекс с НРС ($\lg\beta_1 = 7,60$; $\lg\beta_2 = 15,04$, $\lg\beta_3 = 22,13$ [348]), и препятствует образованию менее прочного комплекса Co(II) с НРС). Для устранения мешающего влияния Fe(II) использовали его окисление до Fe(III) персульфатом аммония и пероксидом водорода, которые не только окисляют Fe(II) в растворе до Fe(III), но и препятствуют восстановлению Fe(III) до Fe(II) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-НРС с образованием комплекса Fe²⁺[НРС]₃. В присутствии 0,001–0,01 М (NH₄)₂S₂O₈ или 1–3%-ного H₂O₂ сорбционному концентрированию и последующему определению кобальта не мешают, по крайней мере, 150-кратные количества Fe(II) для SiO₂-ПГМГ-НРС и 200-кратные количества Fe(II) для SiO₂-ПГМГ-ННС.

Комплексы Cu(II) и Ni(II) с НРС и ННС, образующиеся на поверхности сорбентов, также разрушаются 1 М HNO₃ при их нагревании в течение 10 мин и до 150-кратных количеств не мешают определению кобальта. При этом с поверхности сорбентов происходит десорбция НРС и ННС, не связанных в комплекс с кобальтом. Это приводит к увеличению контрастности определения кобальта и к снижению предела его обнаружения до 0,01 мкг Co(II) на 0,1 г сорбента независимо от исходной поверхностной концентрации НРС и ННС.

При концентрировании и последующем определении кобальта в присутствии Cu(II), Ni(II), Fe(II) и Fe(III), необходимо использовать сорбенты SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС с максимальной поверхностной концентрацией реагента.

Полученные результаты позволили использовать SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС для сорбционно-фотометрического определения кобальта в природных водах и подвижных форм кобальта в почвах в районе выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (п. Хову-Аксы, Республика Тыва) (табл. 6.16). Образцы почв отбирались

непосредственно на месте шламохранилища (пробы К1-П1 и К1-П2), на расстоянии 300 м (проба ЛЗ-2) и 5 км от него (фон).

Методика определения подвижных форм кобальта в почвах. Образцы почв обрабатывают 1 М HNO₃ в соответствии с рекомендациями [349]. В градуированные пробирки вводят аликвоту 1 мл (для концентраций Co < 5 мкг/мл) или 0,5 мл (для концентраций Co > 5 мкг/мл) раствора, добавляют 1 мл 0,1 М раствора персульфата аммония, NaOH и ацетатный буферный раствор до pH 6,0, вносят 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-НРС или SiO₂-ПГМГ-ННС с поверхностной концентрацией 27 мкмоль/г и перемешивают 10 мин. Растворы сливают, к сорбенту приливают 10 мл горячей (70–80°C) 1 М HNO₃ и перемешивают 20 мин. Далее поступают, как описано в разделе 6.1.2.

При анализе природной воды ее подготавливали по методике, описанной в разделе 6.1.2. Отбираемый объем аликвоты составил 20 мл, устранение мешающих элементов проводили такими же приемами, как при определении подвижных форм кобальта в почвах.

Таблица. 6.16. Результаты сорбционно-фотометрического определения подвижных форм кобальта в почвах и речных водах с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС ($n = 5, P = 0,95$)

Образец	Содержание кобальта	
	СФ-СДО, мг/л	АЭС-ИСП, мг/л
К1-П1	10,80±0,05	10,67±0,03
К1-П2	12,90±0,04	12,64±0,03
ЛЗ-2	0,32±0,02	0,29±0,02
Фон	0,15±0,03	0,13±0,02
	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
Река Элегест	0,0	НО
	10,0	9,9 ± 0,2
	20,0	20,5 ± 0,4
Река Онгача	0,0	НО
	10,0	10,4 ± 0,4
	20,0	19,8 ± 0,5
Река Ус	0,0	4,8 ± 0,2
	5,0	9,9 ± 0,3
	10,0	15,0 ± 0,3

НО – не обнаружено

6.1.7 Сорбционно-фотометрическое определение Pd(II)

Для сорбционно-фотометрического определения Pd(II) [350-352] описано ряд методик с использованием химически модифицированных кремнезёмов производными тиомочевины, меркаптопропильными и N-аллил-N'-пропилтилтиомочевинными группами. Достижимые пределы обнаружения данными методиками $\sim 0,1$ мкг/0,1 г.

Аминированные кремнезёмы извлекают комплексы Pd(II) с унитиолом с окрашиванием поверхности сорбента при pH 4,5–6,0 в желтый цвет, характерный для комплекса в водном растворе.

При концентрировании Pd(II) на поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-НПС и SiO₂-ПГМГ-ННС развивается оранжевая окраска, характерная для его комплексов с нитрозоафталами, в диапазоне pH 2,0–7,0, кроме того, поверхность сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС при извлечении Pd(II) при pH 1,0 окрашивается в сиреневый цвет. Для сорбционного концентрирования Pd(II) и его последующего сорбционно-фотометрического определения с использованием нековалентно модифицированных кремнезёмов с функциональными группами нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли целесообразно использовать слабокислую среду pH 2,0 и pH 1,0 соответственно. Поскольку данные сорбенты при pH $\geq 3,0$ начинают извлекать цветные и тяжелые металлы (рис. 5.58).

Градуировочные зависимости для определения Pd(II) сохраняют линейность до 15 мкг/0,1 г при использовании сорбентов SiO₂-ПГМГ-НПС и SiO₂-ПГМГ-ННС и от 0,5 до 50 мкг/0,1 г при определении палладия в виде унитиольного комплекса на SiO₂-ПГМГ. Предел обнаружения Pd(II), рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,06 мкг/0,1 г SiO₂-ПГМГ-НПС; 0,03 мкг/0,1 г SiO₂-ПГМГ-ННС (при pH 1) и 0,15 мкг/0,1 г при определении Pd(II) в виде унитиольного комплекса на SiO₂-ПГМГ. Относительное стандартное отклонение при определении больше 0,5 мкг палладия на 0,1 г сорбента не превышает 0,06 для SiO₂-ПГМГ-НПС и 0,08 для SiO₂-ПГМГ-ННС.

Градуировочные зависимости описываются уравнениями (C – концентрация палладия, мкг на 0,1 г сорбента):

$$\Delta F(R) = 0,53 \cdot C, (R^2 = 0,993) \text{ для SiO}_2\text{-ПГМГ-НПС};$$

$$\Delta F(R) = 0,21 \cdot C, (R^2 = 0,998) \text{ для SiO}_2\text{-ПГМГ-ННС}.$$

Нитрозо-Р-соль и нитрозо-Н-соль не являются селективными реагентами для определения Pd(II). Однако при pH ≤ 2 наблюдается минимальное извлечение Co(II),

Fe(III), Cu(II) и Ni(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-НПС и SiO₂-ПГМГ-ННС (рис. 5.58), что должно обеспечивать максимальную селективность выделения и определения палладия. Для проверки селективности определения палладия создавались бинарные системы, в которых определение палладия проводилось на фоне возрастающих количеств другого элемента.

Определению 1,0 мкг палладия(II) на 0,1 г SiO₂-ПГМГ-НПС при pH 2,0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Sr²⁺ (1000), Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ (100), Ni²⁺, Fe²⁺ (50), Fe³⁺, Cu²⁺ (30), Co²⁺ (10). При pH 6,0 Co²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ и Ni²⁺ мешают определению палладия уже в кратных избытках.

Селективность определения Pd(II) в присутствии ионов цветных и тяжелых металлов выше при использовании сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС по сравнению с сорбентом SiO₂-ПГМГ-НПС. Так концентрированию и сорбционно-фотометрическому определению Pd(II) при pH 1 сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС, помимо щелочных и щелочноземельных элементов не мешают Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ в 100-кратных, Ni²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ в 50-кратных и Co²⁺ в 20-кратных количествах.

Разработанные методики использованы при определении палладия в промывных водах участка палладирования печатных плат, в растворах после вскрытия автомобильных катализаторов дожига топлива и в стандартном составе штейна рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2432-83). Вскрытие 0,5 г катализатора проводили по методике, описанной в работе [350]. Правильность полученных результатов подтверждена атомно-абсорбционным методом с электротермическим атомизатором. Результаты определения приведены в таблице 6.17.

Таблица 6.17. Результаты определения палладия ($\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$) в промывных водах и автомобильном катализаторе дожига топлива ($n=5, P=0,95$)

Образец	СФ-СДО	ААС
Промывная вода, ванна 1	0,15 ± 0,02 мг/л	0,155 ± 0,006 мг/л
Промывная вода, ванна 2	0,05 ± 0,01 мг/л	0,045 ± 0,005 мг/л
Катализатор дожига топлива	0,09 ± 0,01 мас. %	0,10 ± 0,01 мас. %
Стандартный образец	49,5 ± 3,2 г/т	51,5 ± 2,6* г/т

* - аттестованное значение

Таким образом, разработанные методики сорбционно-фотометрического определения элементов с использованием неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и комплексообразующими реагентами, характеризуются достаточно низкими пределами обнаружения, высокой правильностью и воспроизводимостью; не требуют сложного и дорогостоящего оборудования, достаточно экономичные в трудозатратах и времени, а для разработки методик возможно использование любого неорганического оксида (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2).

6.2 Тест-системы на основе неорганических оксидов, нековалентно модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфо- и карбоксипроизводными органических реагентов

Физико-химические методы анализа и современное оборудование позволяют решать задачи определения содержания ионов металлов в образцах различного вещественного состава. Однако, для этого необходима стационарная лаборатория, которая в большинстве случаев удалена от мест отбора проб. Поэтому для предварительной оценки содержания какого-либо компонента в пробе, ее скрининга или оценки наличия (присутствия) определяемого компонента целесообразно применение тест-систем. Разработка тест-методик занимает важное место среди направлений внелабораторного анализа и их развитию посвящен ряд обзоров [353-357] и монографий [358-360].

Основными тест-средствами, используемыми в аналитической практике являются бумажные индикаторные полоски. Ряд работ посвящен индикаторным трубкам, таблеткам и подобным им средствам. При разработке тест-систем необходимо выполнение следующих требований:

1. Высокая скорость протекания химической реакции при определении компонента.
2. Простота выполняемых операций и их минимальное количество.
3. Высокая контрастность реакции между холостым опытом и образцом с определяемым компонентом.
4. Используемые реагенты при проведении тест-анализа в бытовых условиях или природной среде должны быть не токсичны.

Образование окрашенных соединений непосредственно на поверхности сорбента: Cu(I) с БатокупС и КупК; Fe(II) с БатофенС, ДипК, Феррозином, Ферен С; Fe(III) с Тайроном, Ферреном; Pd(II) и Co(III) с нитрозо-Р-солью и нитрозо-Н-солью положены в основу разработки методик тест-определения в варианте цветowych шкал и индикаторных трубок.

6.2.1 Метод цветowych шкал, влияние различных факторов на метрологические характеристики тест-методик

Метод цветowych шкал основан на визуальном определении концентрации веществ по интенсивности окраски сорбента при сравнении её с «эталонной» шкалой. В качестве носителей использованы Силохром С-120 [358, 359], пенополиуретаны [361], наполненные полиакрилонитрильные волокна [358]. Тест-методы реализуются в двух вариантах. Первый основан на образовании окрашенного соединения в растворе и его извлечении сорбентами. Второй - на образовании окрашенного соединения непосредственно на поверхности иммобилизованного носителя. Второй метод наиболее удобен в применении, в том числе, в полевых или бытовых условиях.

На диапазон определяемых содержаний, минимальную визуально определяемую концентрацию по цветовой шкале оказывают влияние: природа неорганического носителя, природа и поверхностная концентрация комплексообразующего органического реагента, объем анализируемого раствора.

При использовании в качестве носителей тест-систем неорганических оксидов различной природы наблюдается уменьшение интенсивности окраски при переходе от сорбентов на основе SiO_2 к Al_2O_3 и далее к сорбентам на основе ZrO_2 и TiO_2 . На рисунке 6.5 в качестве примера приведены фотографии цветowych шкал для определения Fe(II) с использованием сорбентов ZrO_2 -ПГМГ-ФС и TiO_2 -ПГМГ-ФС. Как видно, тест-шкалы на основе TiO_2 характеризуются более узким диапазоном визуально определяемых концентраций и слабым контрастным изменением окраски сорбента с увеличением концентрации металла на поверхности, поэтому их использование в качестве носителей для тест-систем возможно, но не целесообразно.

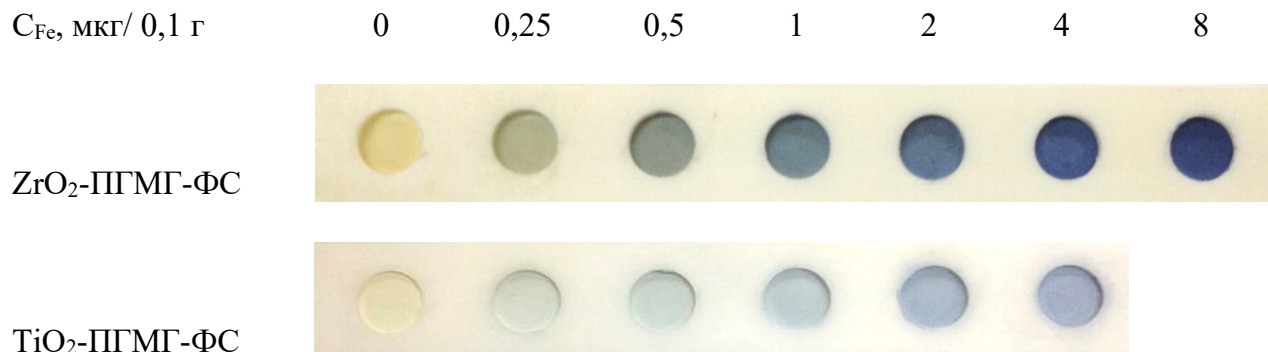


Рисунок 6.5. Фотографии тест-шкал для определения Fe(II) с использованием ZrO₂-ПГМГ-ФС и TiO₂-ПГМГ-ФС

Влияние природы и количества закрепленного органического реагента на нижнюю границу визуально определяемых концентраций ионов металлов зависит от наличия и интенсивности окраски реагента. Все сорбенты можно разбить на две группы: с закрепленными органическими реагентами, не имеющими собственной окраски, и окрашенными органическими реагентами. К первой группе относятся сорбенты с функциональными группами БатокупС, КупК, БатофенС, ДипК, Тайрона, Феррозина, Ферен С. В этом случае количество закрепленного реагента не оказывает заметного влияния на минимальную визуально определяемую концентрацию. Ко второй группе относятся сорбенты с функциональными группами Феррона, нитрозо-Р-соли и нитрозо-Н-соли, хромотроповой кислоты, обладающие собственной окраской.

Фотографии сорбентов, содержащих на поверхности 0,5 мкг Fe(III) и Fe(II) и разные поверхностные концентрации Феррона и ННС, закрепленных на поверхности SiO₂-ПГМГ, и имеющих интенсивную окраску, приведены на рисунке 6.6.

С уменьшением концентрации окрашенных реагентов Феррона и ННС на поверхности сорбента увеличивается контрастность визуального определения Fe(III) и Fe(II), соответственно, и, как следствие, снижение минимальной визуально определяемой их концентрации. Например, при поверхностной концентрации ННС 0,7 мкмоль/г визуально определяемый диапазон содержаний Fe(II) составляет 0,05–1,2 мкг на 0,1 г сорбента. При увеличении поверхностной концентрации ННС в 2 раза до 1,4 мкмоль/г максимально определяемая концентрация Fe(II) увеличивается в два раза до 2,5 мкг/0,1 г; минимальная визуально определяемая концентрация также увеличивается до 0,1 мкг/0,1 г. Таким образом, варьируя содержание реагента на поверхности

неорганического оксида можно добиваться как достаточно низких минимальных визуально определяемых концентраций ионов металлов, так и более широкого диапазона их определения.

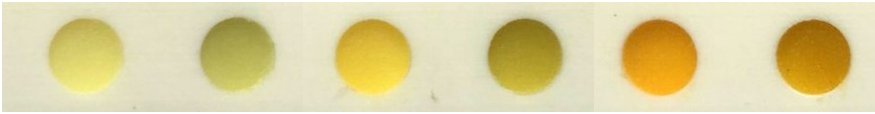

$C_{\text{Fe(II, III)}}$, мкг/0,1 г:	0	0,5	0	0,5	0	0,5
SiO ₂ -ПГМГ-Феррон						
$C_{\text{Феррон}}$, мкмоль/0,1г:	1,4	1,4	2,8	2,8	5,7	5,7
SiO ₂ -ПГМГ-ННС						
$C_{\text{ННС}}$, мкмоль/0,1г	0,7	0,7	1,4	1,4	2,8	2,8

Рисунок 6.6 Влияние концентрации реагента на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон и SiO₂-ПГМГ-ННС на визуальное определение 0,5 мкг железа

Как показано в главе 5, предложенные сорбенты характеризуются хорошими кинетическими свойствами. Увеличение объема раствора, содержащего извлекаемый ион металла, с 5 до 20 мл не влияет на интенсивность окраски сорбента и визуальное определение ионов металлов (рис. 6.7). К незначительному снижению интенсивности окраски сорбентов приводит увеличение объема раствора до 30 мл.

$C_{\text{Fe(III)}}$, мкг/0,1 г:	0	1	1	1	1
$V_{\text{образца}}$, мл:	0	5	10	20	30
					

Рисунок 6.7. Влияние объёма раствора на визуальное определение 1 мкг Fe(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон: $C_{\text{Феррон}} = 2,85$ мкмоль/0,1 г; $t_{\text{сорб}} = 10$ мин

Оптимальные условия построения цветовых шкал и метрологические характеристики тест-методик определения ионов металлов приведены в таблице 6.18.

Таблица 6.18. Оптимальные условия образования окрашенных соединений для построения цветowych шкал и их метрологические характеристики

Ион металла	Сорбент, концентрация реагента	pH	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	PrO*, мкг/0,1 г сорбента
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-БКС, 20 мкмоль/г	6	0,1 – 10,0	0,05
	SiO ₂ -ПГМГ-КупК, 20 мкмоль/г	6	0,1 – 10,0	0,05
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-БФС, 20 мкмоль/г	6	0,05 – 5,0	0,02
	SiO ₂ -ПГМГ-ДипК, 20 мкмоль/г	6	0,05 – 3,0	0,01
	SiO ₂ -ПГМГ-Фз, 15 мкмоль/г	5	0,05 – 8,0	0,01
	SiO ₂ -ПГМГ-ФС, 15 мкмоль/г	3	0,05 – 8,0	0,02
Fe(III)	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон, 40 мкмоль/г	6	0,5 – 20,0	0,1
	SiO ₂ -ПГМГ-ХК, 15 мкмоль/г	3	1, – 20,0	0,5
	SiO ₂ -ПГМГ-Феррон, 2,8 мкмоль/г	3	0,5 – 11,0	0,1
	SiO ₂ -ПГМГ-ССК, 40 мкмоль/г	3	0,1-10,0	0,05
Co(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 28 мкмоль/г	6	0,1 – 10,0	0,05
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 28 мкмоль/г	6	0,1 – 5,	0,05
Pd(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС, 14 мкмоль/г	1	0,2 – 10,0	0,1
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС, 14 мкмоль/г	2	0,5 – 10,0	0,2

*Предел обнаружения в варианте цветовой-шкалы - это та минимальная концентрация аналита, придающая окраску сорбенту, по которой можно судить о его наличии на поверхности сорбента.

Окраска цветowych шкал на основе неорганических оксидов с функциональными группами Ферен С и ХК претерпевает изменения в течение суток: сорбенты без или с низким содержанием железа приобретают, желтую или оранжевую окраску в результате окисления кислородом воздуха свободного реагента Ферен С или ХК, соответственно. Цветowych шкалы на основе неорганических оксидов, модифицированных ПГМГ и КупК, устойчивы в течение 7 дней. Поэтому для снижения погрешности визуального определения, данные шкалы необходимо получать в день проведения эксперимента.

Цветowych шкалы с поверхностными группами БатокупС, БатофенС, ДипК, Феррозина, НРС, ННС, Феррона после высыхания сорбентов устойчивы в течение длительного времени - более 3 месяцев. фотографии некоторых тест-шкал приведены на рисунке 6.8







Тест-система	Цветовые шкалы							
SiO ₂ -ПГМГ-БКС, Cu(I)		0	0,1	0,5	1	3	5	10
SiO ₂ -ПГМГ-КупК, Cu(I)		0	0,1	0,5	1	3	5	10
SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон, Fe(II, III)		0	0,5	1	3	5	10	20
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, Pd(II),		0	0,1	0,5	1	3	6	10
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, Co(III)		0	0,1	0,25	0,5	1	2,5	5
SiO ₂ -ПГМГ-БФС, Fe(II)		0	0,05	0,1	0,5	1	3	5

Рисунок 6.8. Фотографии цветowych шкал для визуального определения меди, железа, палладия и кобальта. Концентрации приведены в мкг/0,1 г сорбента

Поскольку при построении цветowych шкал основывались на данных, полученных при разработке методик сорбционно-фотометрического определения элементов, то селективность визуального определения ионов металлов с использованием соответствующих сорбентов аналогична селективности сорбционно-фотометрического определения: изменения окраски или снижения ее интенсивности наблюдались для обоих случаев определения.

6.2.2 Тест-определение Pd(II) в варианте цветовой шкалы с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-НПС

Образование интенсивно окрашенного комплекса Pd(II) с НПС на поверхности сорбента использовано для его тест-определения в варианте цветowych шкал.

Приготовление тест-шкалы. В ряд пробирок с притертыми пробками вместимостью 25 мл вводят раствор, содержащий Pd(II) от 0,5 до 10 мкг в 1 М HCl, добавляют NaOH до pH 2,0 и воду до 20 мл. Вносят 0,1 г сорбента с поверхностной концентрацией реагента 14 мкмоль/г и перемешивают 5 мин. Раствор сливают, сорбенты переносят в ячейки фторопластовой пластины, последовательно с увеличением концентрации Pd(II) (рис. 6.9).

В ячейку отдельной пластины помещают сорбент с неизвестной концентрацией палладия и перемещают вдоль контрольной пластины, визуально подбирают соответствие окраски сорбента с неизвестной концентрацией к окраске сорбента в контрольной пластине.

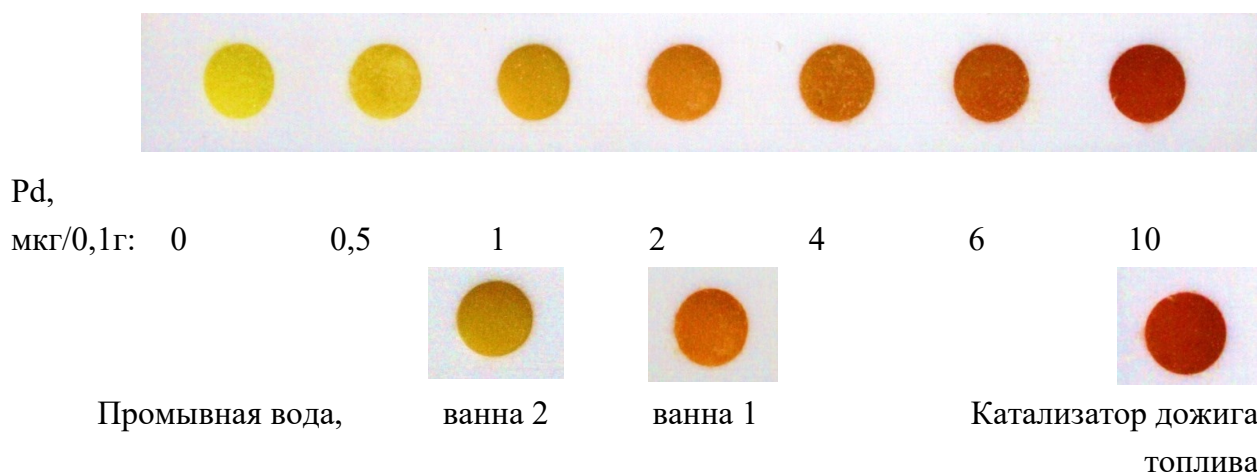


Рисунок 6.9. Определение Pd(II) в растворе после вскрытия катализатора дожиг топлива и в промывной воде палладирования печатных плат с использованием тест-шкалы на основе SiO₂-ПГМГ-НПС

Тест-определение палладия проводили в растворах после вскрытия автомобильных катализаторов дожиг топлива и в промывных водах палладирования печатных плат с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-НПС. Вскрытие автомобильного катализатора осуществляли по методике [350]. Результаты тест-определения палладия приведены в таблице 6.19, средние значения и интервалы разброса результатов тест-

определения палладия рассчитаны в соответствии с рекомендациями [362] и сопоставлены с результатами ААС определения палладия в данных образцах.

Таблица 6.19. Результаты определения палладия в промывных водах и автомобильном катализаторе дожига топлива с использованием тест-шкалы на основе SiO₂-ПГМГ-НПС: m_{сорб} = 0,1 г, V = 20 мл

Образец	Тест-метод n = 25	ААС ($\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$) n = 3, P = 0,95
Промывная вода, ванна 1 (мг/л)	0,20 (0,1 – 0,2)	0,155 ± 0,006
Промывная вода, ванна 2 (мг/л)	0,05 (0,05 – 1)	0,045 ± 0,005
Катализатор дожига топлива (мас.%)	0,10 (6 – 10)	0,10 ± 0,01

6.2.3 Тест-определение Fe(II, III) с использованием цветowych шкал

Разработанные тест-методики использованы при определении общего содержания железа в виде Fe(II) в речных водах Красноярского края и общего содержания железа в виде Fe(III) в минеральной воде. Тест-шкалы для определения железа готовились по методике, описанной в разделе 6.2.2. В случае определения Fe(II) в подготовленную воду к анализу добавляли 0,01 М гидроксилламин гидрохлорид.

Средние значения результатов тест-определения общего содержания железа в природных водах в виде Fe(II) и интервалы их разброса, определенные в соответствии с рекомендациями [362], приведены в таблице 6.20. Полученные результаты сравнены с результатами АЭС-ИСП определения железа в данных образцах.

Таблица 6.20. Результаты тест- и АЭС-ИСП определения (мг/л) общего содержания железа в природных водах: m_{сорб} = 0,1 г, V = 10 мл

Название образца	Сорбент	АЭС-ИСП $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$ (n = 5, P = 0,95)	Тест-метод (n = 25)
Р. Енисей	ZrO ₂ -ПГМГ-ФС	0,068 ± 0,002	0,075 (0,05–0,10)*
Р. Чулым		0,262 ± 0,008	0,3 (0,2–0,4)*
р. Базаиха (г. Красноярск)	ZrO ₂ -ПГМГ-Фз	0,036 ± 0,001	0,037 (0,025–0,05)*
р. Кача (Емельяновский р-н)		0,178 ± 0,005	0,15 (0,1–0,2)*
Минеральная вода «Загорье»	SiO ₂ -ПГМГ-Феррон	19 ± 1**	20 (15–20)*
р. Кача (г. Красноярск)	SiO ₂ -ПГМГ-БФС	0,108 ± 0,003	0,10 (0,07–0,15)*
р. Базаиха (2 км от г. Красноярск)	SiO ₂ -ПГМГ-ДипК	0,0151 ± 0,003	0,015 (0,01–0,02)*

Примечание: * - интервал разброса результатов определения, мг/л

В качестве примера на рисунке 6.10 приведены фотографии цветowych шкал на основе сорбентов ZrO_2 -ПГМГ-Фз и ZrO_2 -ПГМГ-ФС и их применение для тест-определения Fe(II) в речных водах [342]. Диапазон концентраций визуального определения Fe(II) составляет 0,1–4,0 мкг Fe(II) на 0,1 г сорбента. При сорбции из 10 мл раствора диапазон визуально определяемых концентраций составляет 0,01–0,4 мг/л Fe(II). Предельно допустимая концентрация железа в питьевой воде и воде источников хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования составляет 0,3 мг/л.

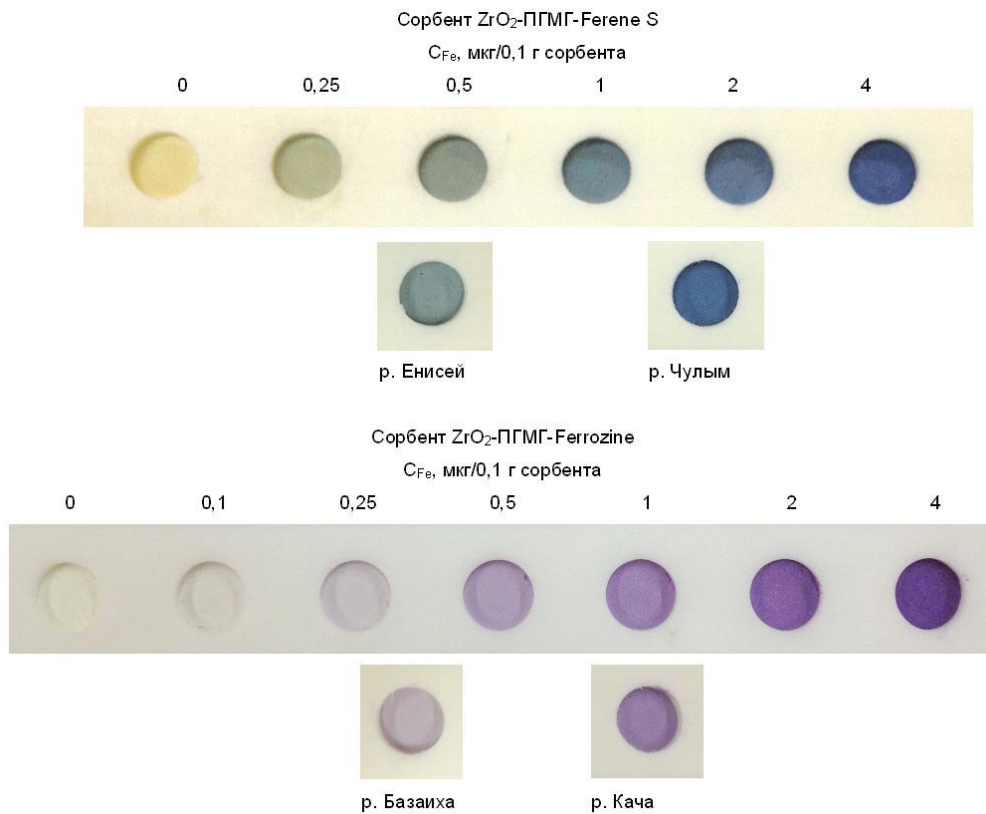


Рисунок 6.10. Результаты тест-определения общего содержания железа в природных водах с использованием цветowych шкал на основе сорбентов ZrO_2 -ПГМГ-Фз и ZrO_2 -ПГМГ-ФС:

$$m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}; \text{pH } 3,0; V = 10 \text{ мл}; 0,01 \text{ M NH}_2\text{OH}$$

Вариант цветowych шкал был использован и при разработке тест-методики определения железа с использованием кремнеземных тканей. В качестве тест-средства использовали кремнеземную ткань ($m = 0,1 \text{ г}$), последовательно модифицированную ПГМГ и БатофенС, наклеенную на пластиковую полоску длиной 5 см и шириной 1 см.

Построения цветовой шкалы проводили так же, как и в случае дисперсных кремнезёмов, с добавлением 1 мл 0,1 М раствора гидроксилamina для восстановления Fe(III) до Fe(II). Оптимальное значение pH составляло pH 5,0, при которой достигается

максимальная степень извлечения Fe(II) и максимальная визуальная окраска ткани. Время выдерживания тест-полоски до развития максимальной окраски ткани при извлечении железа составляло 10 мин при объеме раствора 10 мл.

Тест-шкала на основе кремнеземной ткани позволяет определять содержание Fe(II) в диапазоне концентраций 0,01–5,0 мг/л (рис. 6.11). Нормируемое содержание железа для питьевых вод находится в середине диапазона определяемых концентраций. Предел визуального обнаружения железа, т.е. та концентрация, когда можно судить о его наличии в растворе, составляет 5 мкг/л. Метрологические характеристики тест-методики определения железа(II) определены на основе рекомендаций, описанных в работе [362]. Цветовые характеристики тест-шкалы на основе кремнеземной ткани устойчивы в течение 6 месяцев.

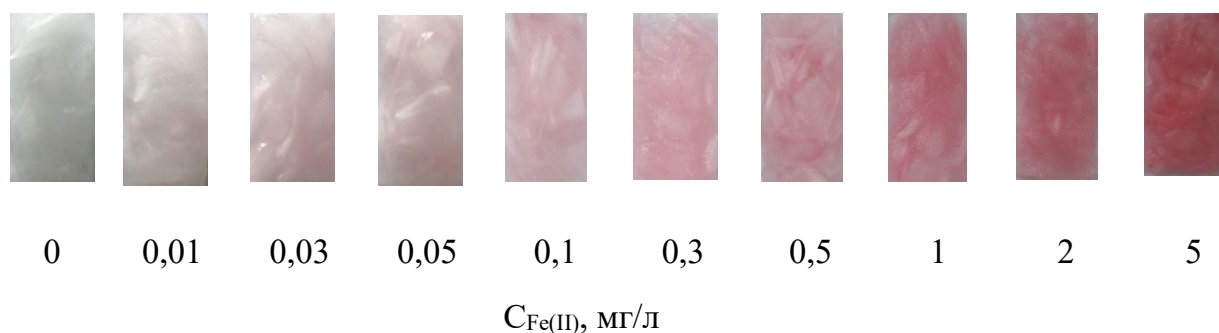




Рисунок 6.11. Цветовая шкала для определения Fe(II)

Определению 0,1 мг/л Fe(II) при pH 5 не мешают (в кратных количествах): Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cr(VI,III) (10^3), Al(III) (100), Pb(II) (10), Cd(II) (2). Интенсивность окраски ткани снижают Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) уже при кратных соотношениях железу. Поскольку в природных и минеральных водах сопутствующими в сопоставимых количествах могут быть медь и цинк, которые мешают взаимодействию Fe(II) с БатофенС, для их маскирования использовали тиомочевину (Cu) и ЭДТА (Zn). В присутствии 0,1%-ной тиомочевины визуальному определению Fe(II) не мешают 10-кратные количества Cu(II), в присутствии 0,005 М ЭДТА – 10-кратные количества Zn(II). Сорбционному концентрированию и тест-определению не мешает солевой фон до 2 г/л по Na₂SO₄ и 250 мг/л NaCl.

Тест-система применена для определения содержания железа в минеральных водах различного назначения - питьевая газированная вода «Хан-Куль» (вода

добывается из скважин Ханкульского месторождения подземных минеральных вод в Аскизском районе Республики Хакасия) и лечебной воде «Загорье 1», добываемой из артезианской скважины Кожановского месторождения, Красноярский край. Полученные результаты приведены в таблице 6.21. Сопоставление полученных результатов с данными определения ААС позволяет заключить, что разработанная тест-методика характеризуется достаточно хорошей правильностью и воспроизводимостью.

Таблица 6.21. Результаты тест-определения Fe(II) в минеральных водах с использованием кремнеземных тканей, модифицированных ПГМГ и БатофенС

Образцы минеральной воды		Найдено C_{Fe} , мг/л	
		Тест-метод $n = 25$	ААС, ($\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$) $n = 5, P = 0,95$
Хан-Куль		0,05 (0,03 – 0,1)*	0,044 ± 0,004
Загорье 1		5 (2 – 5)*	5,7 ± 0,6

Примечание: * - интервал разброса результатов определения, мг/л

6.2.4 Влияние различных факторов на тест-определение элементов в варианте индикаторных трубок

Для разработки тест-систем на основе индикаторных трубок в качестве индикаторного порошка использованы сорбенты с функциональными группами БатокупС для определения Cu(I), с функциональными группами БатофенС для определения Fe(II), с функциональными группами Тайрона для определения Fe(III), с функциональными группами НРС и ННС для определения Со(III). Выбор данных реагентов основывался на том, что образование комплексов происходит быстро, а синтезированные сорбенты устойчивы в течение длительного времени и не теряют своих сорбционных и хромофорных свойств, как минимум, в течение 6 месяцев. Кроме того, сорбенты характеризуются высокой селективностью определения ионов металлов и легкостью устранения мешающих влияний.

При использовании тест-систем на основе индикаторных трубок возможны два варианта проведения анализа: принудительное пропускание определенного объема жидкости через индикаторную трубку и подъем столба жидкости, в которую помещена индикаторная трубка, за счет капиллярных сил или гидростатического давления [363, 364]. Первый вариант - пропускание растворов более предпочтителен, т.к. позволяет

использовать для анализа различные объемы растворов и проводить более точное определение элементов, за счет их количественного извлечения из всего используемого раствора.

В качестве индикаторных порошков для тест-определения ионов металлов по длине окрашенной зоны использовали сорбенты на основе SiO_2 и Al_2O_3 . Мелкодисперсные сорбенты на основе ZrO_2 и TiO_2 оказывали высокое гидродинамическое сопротивление потоку растворов, затрудняя проведение сорбции при прокачивании раствора через сорбент.

На длину окрашенной зоны и четкость ее нижней границы значительное влияние оказывают скорость потока и объем пропускаемого раствора, его рН, солевой фон и концентрация восстановителя – гидроксиламина при определении восстановленных форм элементов - Cu(I) , Fe(II) .

Несмотря на то, что максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Cu(I) с БатокупС, Fe(II) с БатофенС и Co(III) с НРС и ННС достигается в диапазоне рН 5,0–7,5 интенсивная окраска и четкая нижняя граница окрашенной зоны наблюдаются при рН < 6,5. При рН \geq 6,5 наблюдается размывание нижней границы окрашенной зоны сорбента в колонке.

При пропускании через колонку с сорбентом растворов со скоростью 1 мл/мин изменение его объема от 5,0 до 100,0 мл, содержащего одинаковое количество аналита (1,0 мкг), не приводило к изменению длины окрашенной зоны. Увеличение скорости потока раствора \geq 2,0 мл/мин приводит к размыванию нижней границы окрашенной зоны и увеличению ошибки определения металлов. При скорости потока раствора 5 мл/мин длина окрашенной зоны увеличивается \sim 2 раза. Оптимальная скорость потока раствора для всех рассмотренных систем составила 1,0–1,5 мл/мин.

Присутствие гидроксиламина с концентрацией 0,005–0,02 М при определении Cu(I) и Fe(II) не оказывает влияния на четкость нижней границы окрашенной зоны и ее длину. С увеличением его концентрации до \geq 0,05 М происходит увеличение ее длины практически в два раза.

Методика для построения градуировочных зависимостей в варианте индикаторных трубок. В работе использовались стеклянные колонки высотой 5 см и внутренним диаметром 3 мм. Для оценки длины окрашенной зоны относительно концентрации металла стеклянные колонки заполняли 0,1 г сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-БКС

или SiO_2 -ПГМГ-БФС, или SiO_2 -ПГМГ-НПС, или SiO_2 -ПГМГ-ННС, или SiO_2 -ПГМГ-Тайрон. Высота сорбента в колонке составила 21 мм для сорбентов на основе SiO_2 и 13 мм для сорбентов на основе Al_2O_3 . Используя перистальтический насос, через колонки с сорбентом пропускали растворы, содержащие ионы металлов с заданными концентрациями, при оптимальных значениях pH и скорости потока раствора 1,0–1,5 мл/мин. После чего измеряли длину окрашенной зоны сорбента в колонках линейкой. Количество повторяющихся экспериментов для каждой концентрации не менее 20. На основании полученных усредненных значений строили градуировочные графики в координатах:

$l = f(C)$, где l - длина окрашенной зоны, мм; C - концентрация иона металла, мкг/мл.

6.2.5 Тест-определение Cu(I) в варианте индикаторных трубок с использованием сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-БКС

Образование интенсивно окрашенного комплекса Cu(I) с БатокупС на поверхности сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-БКС использовано при разработке методики её тест-определения в варианте индикаторных трубок. При пропускании растворов, содержащих Cu(II) в присутствии гидросиламина гидрохлорида, через колонку, содержащую сорбент Al_2O_3 -ПГМГ-БКС, наблюдается окрашивание верхнего слоя сорбента в колонке в оранжевый цвет, соответствующий комплексу Cu(I) с БатокупС.

Оптимальным значением pH для получения четкой нижней границы окрашенного слоя сорбента при скорости потока раствора 1,5 мл/мин является pH 6,0–6,5. Длина окрашенной зоны поверхности сорбента в колонке при содержании 1 мкг составляет 1,5 мм. С увеличением концентрации Cu(I) в растворе при его прохождении через колонку пропорционально увеличивается и длина окрашенной в оранжевый цвет зоны сорбента (рис. 6.12).

Достаточное для визуального определения окрашивание верхнего слоя сорбента в колонке наблюдается уже при содержании 0,1 мкг меди. Однако линейная зависимость длины окрашенной зоны наблюдается в диапазоне 0,2–8,0 мкг. Зависимость длины окрашенной зоны (l , мм) от содержания меди описывается уравнением $l_{mm} = 1,5 \cdot C$, где C – концентрация меди на поверхности сорбента, мкг.

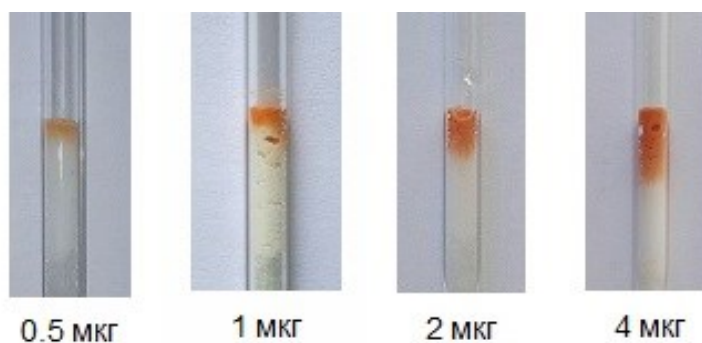


Рисунок 6.12. Длина окрашенной зоны меди на сорбенте Al_2O_3 -ПГМГ-БКС при различных ее содержаниях: pH 6,3; $V_{\text{р-ра}} = 50$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $v_{\text{потока}} = 1,5$ мл/мин

При использовании 100 мл раствора минимальная определяемая по длине окрашенной зоны концентрация меди составляет 2 мкг/л. Верхняя граница диапазона определяемых содержаний обусловлена высотой сорбента в колонке и, следовательно, его массой. При увеличении массы сорбента до 0,2 г и высоты слоя сорбента до 26 мм верхняя граница определяемых содержаний меди составляет 16 мкг/0,1 г сорбента. Погрешность определения меди по длине окрашенной зоны равна половине цены деления линейки (0,5 мм) и составляет 0,35 мкг меди на поверхности сорбента.

Селективность определения Cu(I) изучали по изменению длины окрашенной зоны или «размытию» нижней границы при добавлении в раствор, содержащий Cu(II) и 0,01 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$, ионов других металлов. Присутствие в водных растворах 20–500-кратных избытков Ca(II) , Mg(II) , Sr(II) , Pb(II) , Al(III) , Cd(II) , Cu(II) , Co(II) , Ni(II) , Zn(II) , Fe(III) не влияет на длину окрашенной зоны. Солевой фон до 5 г/л по NaCl или Na_2SO_4 не оказывает влияния на длину окрашенной зоны. Увеличение концентрации NaCl или Na_2SO_4 до 10 г/л приводит к размытию окрашенной зоны и увеличению ее длины в 1,5 раза.

Разработанная методика опробована для тест-определения меди в природных скважинных водах. Для этого к 50 мл образца воды добавляли 1 мл 0,1 М гидроксиламина гидрохлорида, 3 мл ацетатного буферного раствора с pH 6,3. Далее воду пропускали со скоростью 1,5 мл/мин через колонку, содержащую 0,1 г сорбента Al_2O_3 -ПГМГ-БКС с поверхностной концентрацией реагента 12 мкмоль/г. Для определения концентрации меди (мг/л) в образце использовали формулу $C = l/(1,5 \cdot V)$. Полученные результаты приведены в таблице 6.22, их правильность подтверждена методом АЭС-ИСП.

Таблица 6.22. Результаты тест-определения меди в природных водах с использованием индикаторных трубок, заполненных сорбентом Al_2O_3 -ПГМГ-БКС: $V = 50$ мл; $\text{pH} 6,3$; $\vartheta_{\text{потока}} = 1,5$ мл/мин

Образец	l , мм	Найдено меди, мг/л	
		тест-методом $n = 20$	АЭС-ИСП $n = 5; P = 0,95$
Скважинная вода, Большемуртинский район Красноярского края	$1,5 \pm 0,5$	$0,020 \pm 0,004$	$0,017 \pm 0,001$
Скважинная вода, Казульский район Красноярского края	$2,5 \pm 0,5$	$0,033 \pm 0,004$	$0,028 \pm 0,001$

6.2.6 Тест-определение Co(III) в варианте индикаторных трубок с использованием SiO_2 -ПГМГ-НПС и SiO_2 -ПГМГ-ННС

В качестве индикаторных порошков для тест-определения кобальта в варианте индикаторных трубок использованы сорбенты SiO_2 -ПГМГ-НПС и SiO_2 -ПГМГ-ННС, длина окрашенной зоны которых увеличивается с увеличением содержания кобальта на поверхности [342].

Градуировочный график (рис. 6.13) для тест-определения кобальта строили при оптимальных условиях ($\text{pH} 6,0$, $\vartheta_{\text{потока}} = 1,5$ мл/мин) по методике, описанной в разделе 6.2.4. Содержанию $0,5$ мкг кобальта на поверхности индикаторного порошка соответствует 1 мм окрашенной зоны сорбента.

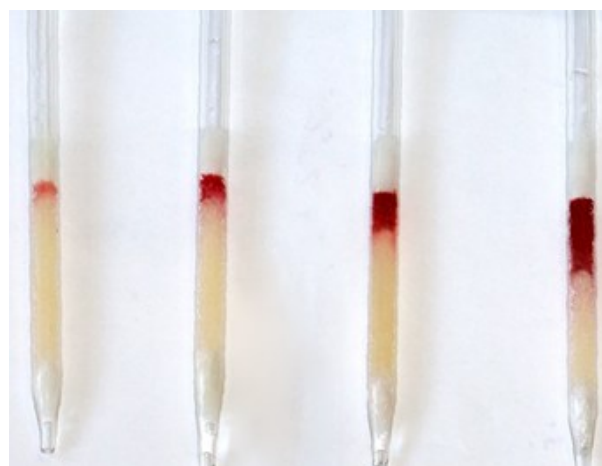
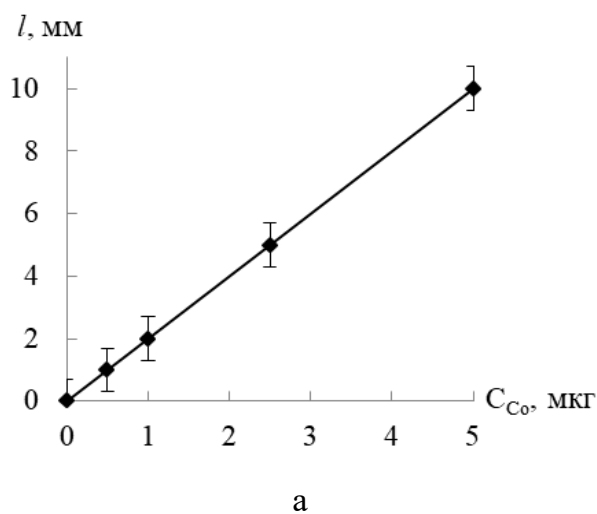


Рисунок 6.13. Градуировочный график (а) и фотографии индикаторных трубок (б) для тест-определение Co(III) на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-ННС после пропуска 1 М HNO_3 (б): $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $C_{\text{ННС}} = 40$ мкмоль/г, $V = 50$ мл, $\text{pH} 6,0$, $\vartheta_{\text{потока}} = 1,5$ мл/мин

Для устранения мешающих влияний сопутствующих ионов металлов, образующих окрашенные соединения с НРС и ННС, использовали те же приемы, что и при сорбционно-фотометрическом определении Co(III) (раздел 6.1.6). Наибольшее влияние на визуальное определение Co(III) оказывают Fe(III) и Fe(II) .

В присутствии Fe(II) в 50-кратных количествах, превышающих содержание Co(II) , наблюдается изумрудно-зеленое окрашивание сорбента в колонке. Мешающее влияние Fe(III) и Fe(II) устраняли раствором горячей ($\sim 70^\circ\text{C}$) 1 М HNO_3 объемом 10 мл, пропуская его через сорбент после извлечения ионов металлов. Зеленая окраска исчезала, но сорбент имел красное окрашивание по всей высоте, что делает данный тест-метод неэффективным.

В случае сорбции Co(II) в присутствии 50-кратных избытков Fe(III) и последующем пропускании раствора горячей 1 М HNO_3 через сорбент, длина окрашенной в красный цвет зоны соответствует длине зоны при сорбции Co(II) из индивидуального раствора. Поэтому Fe(II) предварительно окисляли до Fe(III) растворами $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ или H_2O_2 . При использовании 1–3%-ного H_2O_2 длина окрашенной зоны соответствует длине зоны при сорбции Co(II) из индивидуальных растворов, а в присутствии 0,01 М $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ наблюдается увеличение длины окрашенной зоны, что связано с большим солевым фоном раствора, чем при использовании H_2O_2 . Таким образом, для устранения мешающего влияния Fe(II) к раствору перед сорбцией добавляли перекись водорода, а после извлечения ионов металлов сорбент обрабатывали 10 мл горячей 1 М HNO_3 .

Минимальное определяемое содержание кобальта тест-методом в вариантах индикаторных трубок составляет 0,02 мкг. Погрешность определения 1–5 мкг кобальта составляет $\pm 0,25$ мкг, что соответствует половине цены деления.

Поскольку реагенты ННС и НРС, закрепленные на поверхности SiO_2 -ПГМГ, и не участвующие в образовании комплексов с кобальтом, смываются с поверхности сорбента горячим раствором HNO_3 и тем самым не оказывают влияние на определение кобальта по длине окрашенной зоны, то для тест-определения использовали сорбенты с поверхностной концентрацией органических реагентов не менее 40 мкмоль/г.

Разработанные методики тест-определения Co(III) с использованием индикаторных трубок, заполненных сорбентом SiO_2 -ПГМГ-ННС или SiO_2 -ПГМГ-НРС, были применены при определении кобальта в воде Ус и почвенных вытяжках. Образцы

почв были отобраны в республике Тыва возле комбината «Тува-кобальт» на расстоянии 300 м, 1000 м и 5000 м от него. Высушенные образцы обрабатывали 1 М HNO_3 в соответствии с рекомендациями [349]. Далее через индикаторную трубку пропускали 100 мл речной воды или 10 мл подготовленной почвенной вытяжки с рН 6,0, содержащей 1% H_2O_2 , со скоростью 1,5 мл/мин. Затем 10 мл горячего раствора 1 М HNO_3 пропускали для устранения мешающего влияния сопутствующих металлов. Определение кобальта осуществляли по длине окрашенной зоны сорбента в колонке. Результаты представлены в таблице 6.23. Поскольку высокий солевой фон приводит к «размытию» границ окрашенной зоны, то его влияние учитывалось с использованием метода «введено-найдено». Полученные значения согласуются с данными АЭС-ИСП определения кобальта в анализируемых образцах.

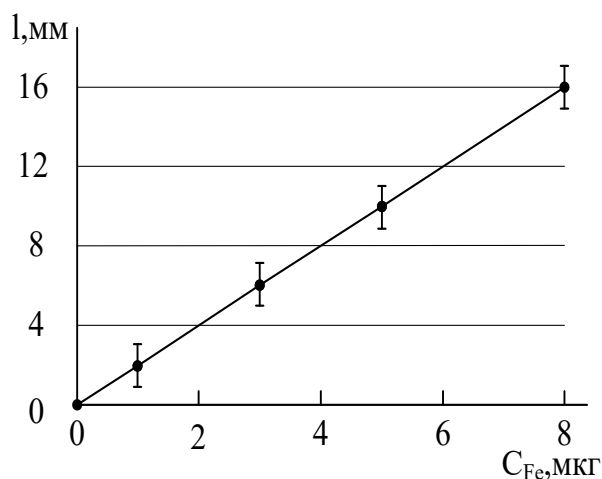
Таблица 6.23. Результаты определение кобальта в речной воде и образцах почвы с использованием индикаторных трубок ($C_{\text{HNC}} = 56$ мкмоль/г, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 100$ мл¹, $V = 10$ мл², $\vartheta_{\text{потока}} = 1,5$ мл/мин $n = 20$)

Образец	l , мм	C_{Co} , мкг/0,1 г	C_{Co} , мг/л
¹ Река Ус	$1,0 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,25$	$0,0048 \pm 0,0002$
² Почва, 300 м	$8,0 \pm 0,5$	$3,00 \pm 0,25$	$0,30 \pm 0,02$
² Почва, 1000 м	$2,5 \pm 0,5$	$1,00 \pm 0,25$	$0,10 \pm 0,02$
² Почва, 5000 м	$1,0 \pm 0,5$	$0,50 \pm 0,25$	$0,050 \pm 0,025$

6.2.7 Тест-определение Fe(II, III) в варианте индикаторных трубок с использованием сорбентов SiO_2 -ПГМГ-БФС и SiO_2 -ПГМГ-Тайрон

При определении железа с помощью индикаторных трубок использовали 50 мл анализируемого раствора с рН 5,0 для сорбента SiO_2 -ПГМГ-БФС и рН 3,0 для сорбента SiO_2 -ПГМГ-Тайрон. Для обеспечения четкой границы окрашенной зоны скорость поступления раствора через индикаторную трубку составляла 1 мл/мин, поверхностная концентрация реагентов составила 20 мкмоль/г для БФС и 60 мкмоль/г для Тайрона.

Длина окрашенной зоны увеличивается пропорционально увеличению концентрации элемента в анализируемом объеме раствора. На рисунке 6.14 приведен градуировочный график определения Fe(III) с использованием SiO_2 -ПГМГ-Тайрон.



а

б

Рисунок 6.14. Градуировочный график (а) и фотографии индикаторных трубок (б) для тест-определения железа(III) с помощью сорбента SiO_2 -ПГМГ-Тайрон: $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $C_{\text{Тайрон}} = 60$ мкмоль/г, $V = 20$ мл, pH 6,0

При использовании индикаторных трубок предел обнаружения Fe(III) составляет 0,05 мкг, что при сорбции из 50 мл раствора соответствует пределу обнаружения 1 мкг/л. Окрашивание верхнего слоя сорбента SiO_2 -ПГМГ-БФС в колонке при концентрировании Fe(II) наблюдается уже при его содержании 0,05 мкг. Однако линейная зависимость длины окрашенной зоны наблюдается в диапазоне 0,3–11,0 мкг. Длина окрашенной зоны 1 мм соответствует 0,6 мкг Fe(II) на поверхности сорбента.

Разработанные методики тест-определения железа в варианте индикаторных трубок применены при определении его содержания в речных водах, $n = 20$: река Енисей ($0,070 \pm 0,03$ мг/л) и река Камо ($0,150 \pm 0,025$ мг/л). Полученные результаты хорошо коррелируют с результатами сорбционно-фотометрического определения железа в данных образца и АЭС-ИСП определения (раздел 6.1.2, табл. 6.6)

Тест-систему с использованием в качестве индикаторного порошка SiO_2 -ПГМГ-Тайрон можно применять и для определения Fe(III) на фоне Fe(II). Железо(II) также извлекается данным сорбентом, но при pH 6,0.

Предложенные тест-системы для определения элементов характеризуются высокой чувствительностью, простотой получения тест-средств из доступных материалов и реагентов, не требуют специальной подготовки химика-аналитика и могут быть реализованы, в том числе, и в «полевых» условиях. Нижние границы определяемых концентраций на 2–3 порядка ниже допустимых концентраций металлов в объектах окружающей среды. Сопоставление полученных результатов с данными

определения ААС позволяет заключить, что все разработанные тест-методики характеризуются достаточно хорошей правильностью и воспроизводимостью.

6.3 Сорбционно-люминесцентное определение ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами

Сорбционно-люминесцентный метод определения следов элементов характеризуется достаточно высокой чувствительностью с достигаемыми пределами обнаружения $\sim 10^{-9}$ – 10^{-10} г. Применение предварительного сорбционного концентрирования и определение элементов в фазе сорбентов обеспечивает высокую чувствительность методик, а выбор соответствующих функциональных групп – высокую селективность. В качестве сорбентов для твердофазной люминесценции используют аниониты, катиониты, полимерные мембраны, пенополиуретаны, кремнеземные материалы: порошки, пленки и монолиты, полученные золь-гель методом. Для сорбционно-люминесцентного определения, также как и в случае сорбционно-фотометрического определения, используют два способа: сорбция элемента функционализированным сорбентом и извлечение ионов металлов в виде люминесцирующих комплексов из растворов [365-367] с последующим измерением интенсивности их люминесценции непосредственно на поверхности сорбентов.

Первый способ реализован в работах, где в качестве сорбентов выступали химически модифицированные кремнеземы с меркаптопропильными и 1,3,4-тиадиазол-2-тиольными группами [368, 369]. Данные сорбенты применяли для сорбции серебра(I) и меди(II). В процессе взаимодействия меди и серебра на поверхности сорбентов образовывались комплексные соединения, обладающие люминесценцией при 77 К при их облучении ультрафиолетовым светом. Предел обнаружения меди данным методом составил 0,3 мкг/0,1 г сорбента.

Недостатком сорбционно-люминесцентных методик определения элементов с использованием химически модифицированные кремнеземы является жесткое закрепление функциональных групп на поверхности кремнезема, что препятствует образованию поверхностных координационно-насыщенных (по привитому лиганду) комплексов.

Образованию люминесцирующих комплексов в растворе и их последующему концентрированию с целью разработки высокочувствительных методик сорбционно-люминесцентного определения с применением пенополиуретановых сорбентов посвящено много работ. Предложен метод [370] определения иттрия, включающий образование комплекса с 8-оксихинолином и его производными, их сорбцию на ППУ и измерение интенсивности люминесценции при 510-513 нм. Установлено, что извлечение комплексов иттрия находится в соответствии с константами их устойчивости.

Сорбент ППУ также был применен при изучении сорбционного извлечения селена в виде 4,5-бензпиазоселенола, который получали по реакции с 2,3-диаминонафталином. Разработанная высокочувствительная методика сорбционно-люминесцентного определения селена была применена для образцов почв и пищевых добавок [371].

Еще один из способов образования люминесцирующих соединений с последующим определением – образование смешаннолигандных комплексов. При этом образование комплекса может происходить как в растворе, так и на поверхности сорбента. Во втором случае поверхность сорбента, на котором закреплен один из комплексообразующих реагентов, после извлечения иона металла обрабатывают вторым комплексообразующим реагентом. Сорбция комплекса европия(III) с теноилтрифторацетоном и 1,10-фенантролином на пенополиуретане использована для его сорбционно-люминесцентного определения при 77 К ($\lambda = 612$ нм) в оксиде скандия с нижним пределом определяемого содержания $1 \cdot 10^{-6}$ % [372]. Этот же смешаннолигандный комплекс европия(III) был изучен и на мезопористом сорбенте SBA-15 [373].

Изучены особенности сорбционно-люминесцентного определения следов Tb(III), включающего его предварительную сорбцию при pH 7,1 из растворов кремнеземом, химически модифицированным иминодиуксусной кислотой, с последующей обработкой сорбента 2-теноилтрифторацетоном при pH 8,0 и измерение интенсивности люминесценции полученного поверхностного трехкомпонентного комплекса Tb(III) [365, 366]. Сорбция в статических условиях позволяет достичь предела обнаружения Tb(III) $7 \cdot 10^{-5}$ мкг/мл.

Из рассмотренных способов сорбционно-люминесцентного определения элементов наиболее простым в исполнении является первый способ: извлечение ионов металлов функционализированным сорбентом с образованием люминесцирующего

комплекса на поверхности и последующим его определением в фазе сорбента. Использование этого способа позволяет применять сорбенты с разным числом привитых функциональных групп. Необходимо отметить, что изучаемые сорбенты, в отличие от химически модифицированных кремнезёмов, образуют на поверхности координационно-насыщенные (по закреплённому реагенту) люминесцирующие комплексы даже при низкой поверхностной концентрации органического реагента (раздел 5.2.3).

6.3.1 Влияние различных факторов на метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов

Поскольку матрица сорбента должна быть индифферентной по отношению к закреплённым органическим реагентам, то для разработки сорбционно-люминесцентных методик использовали сорбенты на основе оксида кремния. На метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно на поверхности сорбента влияние оказывают: природа и количество органического реагента, закреплённого на поверхности сорбента, масса сорбента, размер частиц кремнезёма, используемого в качестве основы сорбентов.

Влияние количества органического реагента, закреплённого на поверхности кремнезёма. Влияние концентрации органического реагента, закреплённого на поверхности аминированного кремнезёма, на метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов показано на примере сорбента SiO_2 -ПГМГ-Феррон. При сорбционном концентрировании Zn(II) и Cd(II) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-Феррон образуются комплексы, люминесцирующие при их облучении ультрафиолетовым светом. Как показано на рисунке 6.15, начальные участки градуировочных зависимостей для сорбционно-люминесцентного определения ионов металлов на поверхности SiO_2 -ПГМГ-Феррон совпадают для сорбентов с различным количеством закреплённого органического реагента.

Увеличение поверхностной концентрации Феррона в 2 раза приводит к 2-кратному увеличению диапазона определяемых содержаний Zn(II) и Cd(II) . Это связано с образованием координационно-насыщенных комплексов (по закреплённому реагенту) при концентрировании металлов, т.к. люминесцентные свойства поверхностных комплексов в значительной степени зависят от их состава.

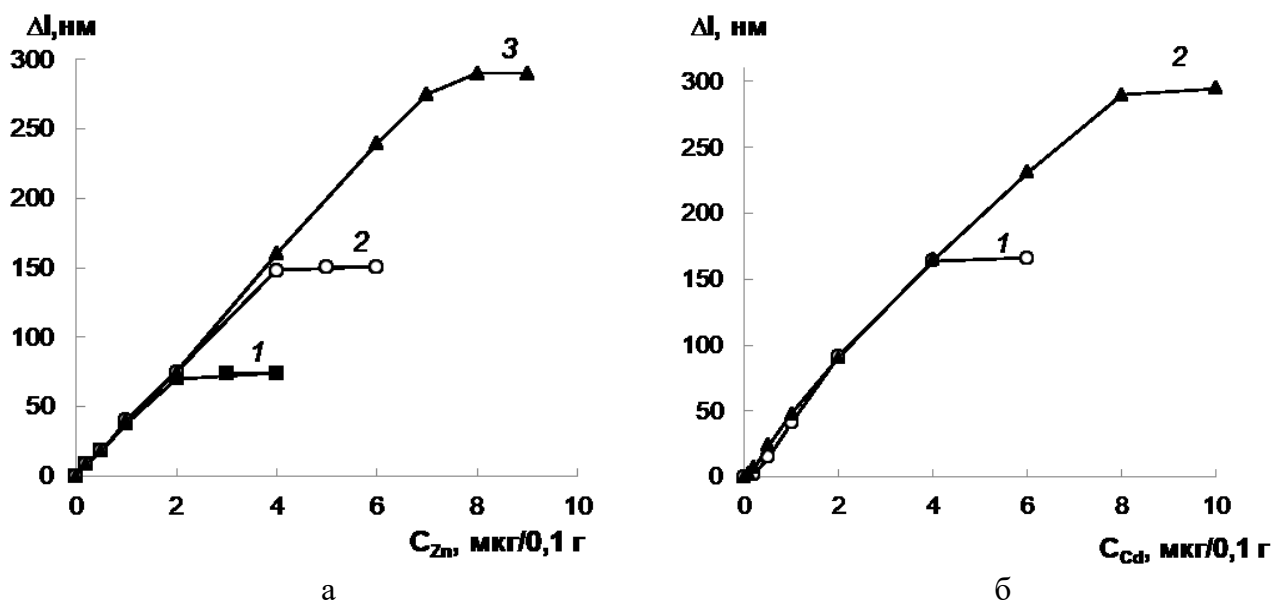


Рисунок 6.15. Градуировочные зависимости сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) (а) и Cd(II) (б) с использованием сорбента SiO_2 -ПГМГ-Феррон: $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$; pH 6,0 (а), 7,0 (б); $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$; $C_{\text{Феррона}}: 0,7 \text{ мкмоль/г}$ (1), 1,4 мкмоль/г (2), 2,8 мкмоль/г (3); $n = 3$

Соотношение реагирующих компонентов на поверхности сорбентов, определенное путем сопоставления поверхностной концентрации Феррона с максимальным количеством сорбированного Zn(II) или Cd(II) (точка перегиба на градуировочной зависимости), составляет Zn : Феррон = 1 : 2,3 и Cd : Феррон = 1 : 2.

Пределы обнаружения Zn(II) и Cd(II), рассчитанные по 3s-критерию, зависят от поверхностной концентрации реагента, что связано с интенсивной окраской сорбента и увеличением холостого сигнала при увеличении концентрации Феррона. Например, при поверхностной концентрации реагента 1,4 мкмоль/г предел обнаружения для Zn(II) составил 4 мкг/л, при увеличении концентрации Феррона в два раза до 2,8 мкмоль/г предел обнаружения увеличился до 10 мкг/л.

Таким образом, варьируя поверхностную концентрацию функциональных групп сорбента в варианте сорбционно-люминесцентного определения элементов, можно добиваться увеличения диапазона определяемых концентраций элементов или, наоборот, снижения пределов обнаружения в случаях определения низких и сверхнизких концентраций элементов.

Влияние размера частиц кремнезема. Влияние размера частиц кремнезема на интенсивность люминесценции исследовано на примере комплекса тербия(III) на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-Тайрон. Для этого использовался кремнезем

Силохром С-120, просеянный через сита с разным диаметром, в результате чего размер частиц составил, мкм: 63–94, 94–150, 150–200. Наклон градуировочных графиков при сорбционно-люминесцентном определении тербия в зависимости от размера частиц кремнезема приведен на рисунке 6.16.

Уменьшение размера частиц приводит к снижению крутизны градуировочной зависимости, связанной с увеличением рассеивания света мелкодисперсными частицами и уменьшением глубины его проникновения в фазу сорбента. Наиболее высокое значение коэффициента чувствительности $S = \Delta I / \Delta C$ достигается для градуировочной зависимости, построенной с использованием Силохрома с размером частиц 150–200 нм.

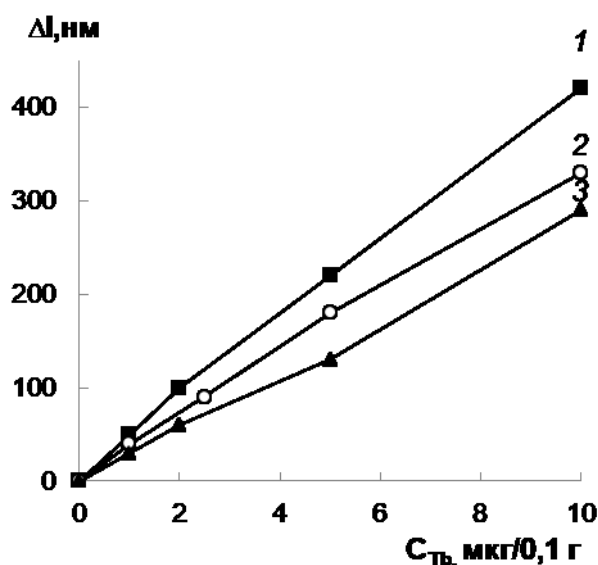


Рисунок 6.16. Зависимость интенсивности люминесценции поверхностных комплексов Tb(III) на сорбенте SiO₂-ПГМГ-Тайрон от размера частиц сорбента: 150–200 мкм (1), 94–150 мкм (2), 63–94 (3); $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; $V_{\text{р-ра}} = 10 \text{ мл}$; pH 6,0; $t_{\text{сорб}} = 5 \text{ мин}$; $n = 3$

Влияние массы сорбента на предел обнаружения и диапазон линейности градуировочного графика. На примере сорбционно-люминесцентного определения Tb(III) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон показано влияние массы сорбента на ход градуировочных зависимостей и метрологические характеристики методики его определения. Градуировочные зависимости для определения Tb(III) при использовании различных навесок сорбента приведены на рисунке 6.17.

Увеличение массы сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон от 0,05 г до 0,2 г при одинаковой поверхностной концентрации реагента приводит к уменьшению наклона градуировочной зависимости и к снижению коэффициента чувствительности, что в

свою очередь приводит к увеличению диапазона определяемых содержаний и увеличению предела обнаружения тербия.

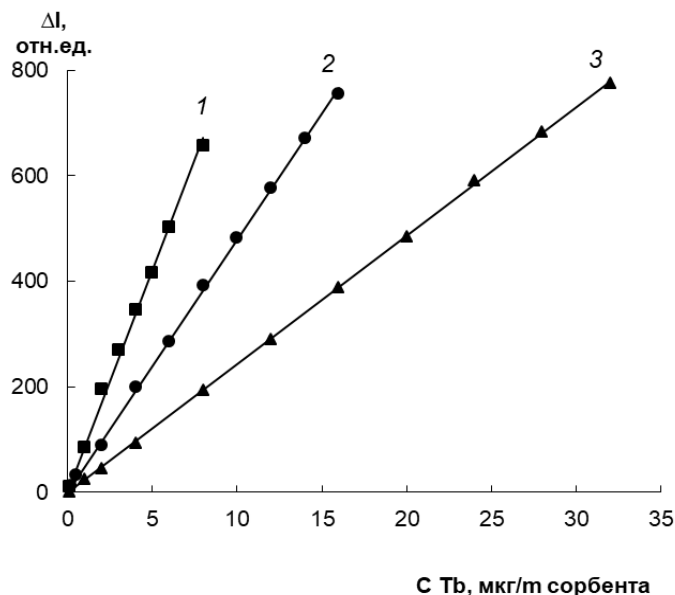


Рисунок 6.17. Градуировочные зависимости определения Tb(III) с использованием SiO₂-ПГМГ-Тайрон при различных массах сорбента: $m_{\text{сорб}} = 0,05$ г (1), 0,1 г (2), 0,2 г (3); pH 6,0

Метрологические характеристики методики определения Tb(III) при использовании сорбента разной массы и уравнения, описывающие градуировочные зависимости, приведены в таблице 6.24.

Таблица 6.24. Градуировочные уравнения и метрологические характеристики для определения Tb(III) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон ($V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин; pH 6,0)

Масса сорбента, г	Уравнения градуировочных зависимостей	ДОС, мкг/мл	ПрО, мкг/л	S_r^*
0,05	$\Delta I = 84,0 C_{\text{Tb}}$	0,006–0,8	1,6	0,14
0,1	$\Delta I = 48,8 C_{\text{Tb}}$	0,01–1,6	3,5	0,10
0,2	$\Delta I = 24,4 C_{\text{Tb}}$	0,02–3,2	6,4	0,10

* при определении содержаний тербия в 10 раз больше ПрО

Градуировочные уравнения приведены в виде $\Delta I = k \cdot C_{\text{Tb}}$, где k – коэффициент чувствительности, C_{Tb} – концентрация Tb(III) в мкг на массу сорбента (0,5; 0,1; 0,2 г), ΔI – разница между интенсивностью люминесценции сорбента с Tb(III) и холостого образца.

Использование небольших навесок сорбента (0,05 г) позволяет снизить предел обнаружения, но приводит к увеличению ошибки определения. Поэтому в дальнейшем при разработке методик сорбционно-люминесцентного определения элементов использовали навеску сорбентов, равную 0,1 г.

Изменение объема раствора до 20 мл при сорбции в статическом режиме и до 100 мл в динамическом режиме не приводит к изменению интенсивности люминесценции. Как и в случае сорбционно-фотометрического определения ионов металлов, при люминесцентном определении непосредственно на поверхности сорбента относительный предел обнаружения элемента в исходном растворе (мкг/л), из которого проводилось сорбционное концентрирование, зависит от объема используемого раствора. Например, в таблице 6.24 приведен относительный предел обнаружения тербия 3,5 мкг/л, рассчитанный из условий, что сорбция проводилась из 10 мл раствора. При условии сорбции из 20 мл раствора относительный предел обнаружению уменьшится до 1,7 мкг/л. Абсолютный предел в обоих случаях составит 0,035 мкг/0,1 г сорбента. Поэтому в работе приведены ДОС и пределы обнаружения в пересчете на массу сорбента (мкг/0,1 г сорбента) с учетом используемого для сорбции объема раствора.

6.3.2 Сорбционно-люминесцентное определение Zn(II) и Cd(II) с использованием кремнезема с функциональными группами Феррона

Степень извлечения Zn(II) и Cd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Феррон и интенсивность люминесценции их поверхностных комплексов с Ферроном в значительной степени зависят от pH растворов, из которых проводят сорбцию (рис. 5.64). Для разработки сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) и Cd(II) целесообразно использовать pH 6,0 и pH 7,0 соответственно, где достигается их количественное извлечение и максимальная интенсивность люминесценции поверхностных комплексов (при 500 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 380$ нм) для Zn(II) и 490 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 388$ нм) для Cd(II), рис. 5.65, 5.66). Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) и Cd(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон с разной поверхностной концентрацией реагента приведены в таблице 6.25. В уравнениях, описывающих градуировочные зависимости, концентрации Zn(II) и Cd(II) (C_{Zn} , C_{Cd}) приведены в мкг на 0,1 г сорбента.

Таблица 6.25. Метрологические характеристики сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) и Cd(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; pH 6,0 (Zn); pH 7,0 (Cd); $n = 3$; $P = 0,95$)

Ион	Концентрация Феррона, мкмоль/г	Уравнения градуировочных зависимостей	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	ПрО		S_r^*
				мкг/0,1 г	мкг/л	
Zn(II)	1,4	$\Delta I_{\text{люм}} = 38,7 \cdot C_{\text{Zn}}$ ($r = 0,997$)	0,1 – 3,0	0,04	4	0,06
	2,8	$\Delta I_{\text{люм}} = 40,7 \cdot C_{\text{Zn}}$ ($r = 0,996$)	0,2 – 6,0	0,10	10	0,07
Cd(II)	1,4	$\Delta I_{\text{люм}} = 38,3 \cdot C_{\text{Cd}}$ ($r = 0,998$)	0,1 – 3,5	0,04	4	0,07
	2,8	$\Delta I_{\text{люм}} = 41,7 \cdot C_{\text{Cd}}$ ($r = 0,995$)	0,2 – 7,0	0,10	10	0,08

* при определении содержаний цинка и кадмия в 10 раз больше ПрО

Как видно из таблицы 6.25, диапазон определяемых содержаний и предел обнаружения Zn(II) и Cd(II) зависят от количества закрепленного Феррона на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон.

Для оценки селективности определения создавались бинарные системы, содержащие цинк или кадмий и возрастающую концентрацию сопутствующего элемента. Определению 0,2 мкг Zn(II) и Cd(II) на 0,1 г сорбента при pH 6,0 (для Zn) и pH 7,0 (для Cd) не мешают: 1000-кратный избыток Na(I), K(I), Ca(II), 500-кратный избыток Mg(II), 10-кратные Mn(II), Pb(II) и равное количество Cu(II), Fe(III), Al(III). Присутствие Al(III) при соотношении Zn(II) : Al(III) = 1 : 0,2 и Cd(II) : Al(III) = 1 : 0,8 приводит к значительному усилению люминесценции, что связано с образованием люминесцирующего комплекса Al(III) с Ферроном на поверхности сорбента. Меньшее влияние Al(III) на сорбционно-люминесцентное определение Cd(II), вероятно, связано с тем, что при pH 7,0 снижается степень извлечения Al(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Феррон. В присутствии Cu(II) и Fe(III) происходит тушение люминесцентного сигнала, что также связано с их взаимодействием с Ферроном. Мешающее влияние Cu(II) устраняли добавлением 0,2% раствора тиомочевины. Для устранения мешающего влияния Fe(III) его восстанавливали до Fe(II) 5%-ным раствором гидроксиламина. В присутствии 0,2% раствора тиомочевины на определение цинка и кадмия не влияют 10-кратные количества меди, а в присутствии 5% гидроксиламина - 50-кратные количества

железа. Определению Zn(II) не мешает Cd(II) в сопоставимых количествах, определению Cd(II) мешает присутствие Zn(II) в растворе. Сорбционно-люминесцентному определению Zn(II) и Cd(II) с использованием SiO₂-ПГМГ-Феррон не влияет солевой фон, создаваемый Na₂SO₄, NaNO₃, NaCl, Na₂CO₃ до 2 г/л.

Разработанные сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении Cd(II) в модельных растворах и Zn(II) в природных водах. В качестве образцов были отобраны пробы воды артезианских источников в период 5 – 15 октября 2016 г. на территории Красноярского края: п. Новостройка (Козульский р-н), д. Малый Кантат (Большемуртинский р-н) и речные воды. В качестве основы модельных растворов для сорбционно-люминесцентного определения Cd(II) были использованы минеральная вода «Хан-Куль» и хлоридно-гидрокарбонатная натриевая минеральная вода «Карачинская». Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» и независимым МС-ИСП методом (табл. 6.26).

Таблица 6.26. Результаты сорбционно-люминесцентного определения Zn(II) и Cd(II) в природных водах и модельных растворах с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Феррон ($C_{\text{Феррон}} = 1,4$ мкмоль/г (для Zn), $2,8$ мкмоль/г (для Cd); $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $n = 5$; $P = 0,95$)

Ион металла	Образец воды	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	МС-ИСП, мкг/л
Zn(II)	Скважинная вода, п. Новостройка	-	12 ± 3	13 ± 1
		10	21 ± 2	22 ± 2
		20	23 ± 2	23 ± 2
	Скважинная вода, д. Малый Кантат	-	-	4 ± 1
		10	14 ± 1	13 ± 1
		20	23 ± 2	23 ± 2
	р. Енисей	-	16 ± 3	15 ± 1
		10	27 ± 3	27 ± 2
	р. Кача	-	18 ± 3	18 ± 1
10		29 ± 3	28 ± 2	
Cd(II)	Модельный раствор на основе воды «Хан-Куль»	40	42 ± 3	-
		80	83 ± 6	-
	Модельный раствор на основе воды «Карачинская»	60	59 ± 5	-
		120	124 ± 10	-
		240	247 ± 21	-

Как видно из приведенных данных, предложенный метод определения Zn(II) и Cd(II) по пределу обнаружения (4 мкг/л) превосходит прямое флуориметрическое их определение в растворе, и сопоставим с электротермической атомной абсорбцией и АЭС-ИСП методом (для Zn) и может быть использован для определения цинка и кадмия в природных водах и технологических растворах различного состава.

6.3.3 Сорбционно-люминесцентное определение Tb(III) и Eu(III) с применением сорбентов с функциональными группами Тайрона и ДипК

Образование люминесцирующих комплексов Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК и SiO₂-ПГМГ-Тайрон и Eu(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК и увеличение интенсивности люминесценции при 547 нм (Tb) и 613 нм (Eu), с увеличением их концентрации (рис. 5.26, 5.81) положено в основу разработки сорбционно-люминесцентных методик их определения.

Диапазон определяемых концентраций Tb(III), определенный из линейного участка градуировочной зависимости, составляет 0,1–16 мкг/0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон с поверхностной концентрацией реагента 32 мкмоль/г. Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию 0,03 мкг/0,1 г, что при сорбции из 10 мл раствора соответствует 3 мкг/л. Относительное стандартное отклонение не превышает 0,010 при определении 0,3–16 мкг/0,1 г сорбента.

Градуировочные зависимости, построенные при оптимальных условиях сорбционного концентрирования Tb(III) и Eu(III) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ДипК, описываются уравнениями: $\Delta I_{\text{люм}} = 16,63 \cdot C_{\text{Tb}}$ ($R^2=0,987$) и $\Delta I_{\text{люм}} = 18,60 \cdot C_{\text{Eu}}$ ($R^2=0,989$), где C_{Tb} и C_{Eu} - концентрация Tb(III) и Eu(III) в мкг/0,1 г сорбента, соответственно. Предел обнаружения, рассчитанный из 10 измерений холостого сигнала по 3s-критерию, составил 0,5 мкг/0,1 г сорбента для Tb(III) и 0,3 мкг/0,1 г сорбента для Eu(III). Относительное стандартное отклонение, рассчитанное для концентраций Tb(III) и Eu(III) в 10 раз больше предела обнаружения, не превышает 0,07 и 0,06 соответственно.

Для установления селективности сорбционно-люминесцентных методик в растворы, содержащие 3 мкг Eu(III) или Tb(III), вводили 1–1000-кратные избытки ионов металлов. Определению Eu(III) на 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК при pH 7,0 не мешают (в кратных количествах): Na(I), K(I), Ca(II) (1000), Mg(II) (500), Ge(IV), Cd(II), Ti(IV), Ga(III) (100), Zn(II), Pb(II) (5). Наибольшее влияние на интенсивность

люминесценции комплекса Eu(III) на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-ДипК оказывают Sm(III), Dy(III), Fe(II) Fe(III), Cu(II). В присутствии меди уже при сопоставимых концентрация с европием полоса с максимумом интенсивности люминесценции, характерная для комплекса Eu(III), не наблюдается, а в присутствии Dy происходит снижение интенсивности люминесценции при 613 нм в два раза.

Сорбционно-люминесцентному определению 3 мкг Tb(III) на 0,1 г сорбента при pH 6,0 не мешают (в кратных количествах): Na(I), Ca(II) (1000), Cr(III), Ni(II), Ge(IV), Cd(II), Sm(III), Ga(III) (100), Zn(II), Fe(III) (10). В присутствии V(V), Fe(II) происходит полное тушение люминесценции комплекса Tb(III) с Тайроном, Cu(II) и Eu(III) снижают интенсивность свечения ~2 раза. Dy(III) значительно увеличивает интенсивность свечения комплекса. Как показано в разделе 5.3.5, сорбент с функциональными группами Тайрона извлекает цветные и тяжелые металлы из водных растворов с pH > 6, что обуславливает протекание реакций, конкурирующих с реакцией комплексообразования тербия. Для повышения селективности сорбционно-люминесцентного определения тербия целесообразно использование сорбента с максимальной концентрацией Тайрона на поверхности - 90 мкмоль/г. Таким образом, удалось повысить селективность определения до соотношения Tb(III): Zn(II) = 1:20, Tb(III): Fe(III) = 1:15, Tb(III): Cu(II) = 1:3.

Поскольку селективность разработанных сорбционно-люминесцентных методик определения Eu(III) и Tb(III) не высока, то они могут быть применены при их определении в трех-четырех компонентных веществах. Для апробирования методик были выбраны керамические образцы титаната тербия TbGaTi₂O₇ и германата тербия Tb₂Ge₂O₇, и свинцовый апатит, применяемый как матрица для люминофора Pb_{9,9}Eu_{0,1}(GeO₄)₃(VO₄)₃. Образец массой 0,050 г растворяли в 2 мл концентрированной HCl, после чего доводили до метки колбы 100 мл дистиллированной водой. Концентрацию Tb и Eu в мкг на 0,1 г сорбента определяли по соответствующим градуировочным зависимостям. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено». Полученные результаты сорбционно-люминесцентного определения (СЛЮ) тербия(III) приведены в таблице 6.27.

Таблица 6.27. Результаты сорбционно-люминесцентного определения Tb(III) в образце керамики с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $t_{\text{сорб}} = 5$ мин; $pH = 6$; $n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Введено, мкг	Найдено, мкг	Содержание Tb в образце, мг/г	
			СЛО	Расчетное значение
Tb ₂ Ge ₂ O ₇	-	2,5 ± 0,2	540 ± 30	554
	2,5	4,9 ± 0,4		
	5	7,1 ± 0,4		
TbGaTi ₂ O ₇	-	1,85 ± 0,09	370 ± 20	364
	2,5	4,2 ± 0,4		
	5	6,9 ± 0,5		

6.3.4 Сорбционно-люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ

Образование люминесцирующих при 77 К комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) с МБИ, закрепленным на поверхности SiO₂-ПГМГ, использовано при разработке методик их сорбционно-люминесцентного определения при низких температурах. Для люминесцентного определения Pt(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-МБИ целесообразно использовать 1 М HCl (рис. 5.103), в которой наблюдается максимальная интенсивность люминесценции, а для Cu(II), Ag(I), Au(III) растворы с pH 4. Метрологические характеристики разработанных сорбционно-люминесцентных методик определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) приведены в таблице 6.28.

Таблица 6.28. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V_{\text{р-ра}} = 10$ мл; $t_{\text{сорб}} = 10$ мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Ион	ПрО		ДОС, мкг/0,1 г	S_r^{**}
	мкг/0,1 г	мкг/л*		
pH 4				
Cu(I)	0,02	2	0,06–4,0	0,07
Ag(I)	0,005	0,5	0,02–30,0	0,06
Au(I)	0,01	1	0,05–40,0	0,06
Pt(II)	0,01	1	0,05–6,0	0,06
1 М HCl				
Pt(II)	0,0005	0,05	0,002–6,0	0,06

*Сорбция из 10 мл раствора.

**При определении содержаний металлов в 10 раз больше предела обнаружения.

Для разработки методик использовался сорбент с поверхностной концентрацией МБИ 25 мкмоль/г, при которой достигается максимальный диапазон определяемых концентраций. Сорбционно-люминесцентному определению 0,5 мкг Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) при pH 4 не мешают в кратных количествах: Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III) – 10^2 , Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) – 50, Co(II), Ni(II), Fe(II) – 20. Определению мешает Fe(III) при соотношениях $\geq 1 : 1$. Для устранения влияния Fe(III) его восстанавливали 0,02 М аскорбиновой кислотой до Fe(II), в присутствии которой 20-кратные избытки Fe(III) не мешают люминесцентному определению Cu, Ag, Au и Pt не мешает.

Сорбент SiO₂-ПГМГ-МБИ не извлекает из растворов при pH < 2 цветные металлы, что обуславливает более высокую селективность определения Pt(II) в растворах 1 М HCl по сравнению с растворами с pH 4. Сорбционно-люминесцентному определению 0,5 мкг Pt(II) в 1 М HCl не мешают в кратных количествах: Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III) – 10^3 , Zn(II), Pb(II), Cd(II), Mn(II) – 10^2 , Co(II), Re(VII), Ni(II), Fe(II) – 50.

Для апробирования разработанных сорбционно-люминесцентных методик определения Cu(I), Ag(I), Pt(II) были выбраны образцы природных и сточных водах гальванического производства (Cu(I)) и различных катализаторов (Pt(II)). Определение серебра проводили в модельных растворах на основе минеральной воды.

Методика определения серебра и меди. К подготовленным образцам воды (природная вода готовилась к анализу как описано в разделе 6.1.2) вводили по 10 мл 0,2 М раствора аскорбиновой кислоты. Далее раствор объемом 50-100 мл пропускали через колонку, заполненную сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ, со скоростью 2 мл/мин. Сорбент извлекали из колонки, перемешивали, помещали в стальную кювету, охлаждали до 77 К и измеряли интенсивность люминесценции при 560 нм (Cu) и 515 нм (Ag).

Вскрытие алюмоплатинового и алюмоплатинорениевых катализаторов проводили по методике, описанной в работе [367]. Сорбцию платины из подготовленных образцов проводили в статическом режиме из 1 М HCl с использованием 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ, интенсивность люминесценции определяли при 610 нм после охлаждения до 77 К.

Правильность полученных результатов определения меди и платины подтверждена сопоставлением с результатами, полученными методом АЭС–ИСП, а серебра – методом «введено-найдено» (таблица 6.29). Методики сорбционно-

люминесцентного определения меди, серебра, золота, платины характеризуются высокой чувствительностью, правильностью и воспроизводимостью.

Таблица 6.29. Результаты определения Cu(I), Ag(I), Pt(II) в реальных образцах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Ион	Образец	Найдено $x \pm t_p S / \sqrt{n}$	
		СЛО	АЭС-ИСП
Cu(I)	Сточные воды	$0,51 \pm 0,05$ мкг/мл	$0,48 \pm 0,01$ мкг/мл
	р. Енисей (г. Игарка Туруханский р-н Красноярского края)	$3,6 \pm 0,2$ мкг/мл	$3,74 \pm 0,02$ мкг/мл
	р. Курейка (пос. Светлогорск, Красноярского края)	$1,4 \pm 0,1$ мкг/мл)	$1,35 \pm 0,05$ мкг/мл
Ag(I)	Мин. вода “Ессентуки” введено 0,05	$0,051 \pm 0,008$ мкг/мл	-
	введено 0,20	$0,20 \pm 0,01$ мкг/мл	-
Pt(II)	Алюмоплатиновый катализатор	$0,51 \pm 0,02$ мас. %	$0,50 \pm 0,01$ мас. %
	Алюмоплатинорениевый катализатор РБ-44У	$0,24 \pm 0,02$ мас. %	$0,25 \pm 0,01$ мас. %
	КР-110	$0,33 \pm 0,02$ мас. %	$0,34 \pm 0,01$ мас. %

Разработанные методики сорбционно-люминесцентного определения тербия, европия, цинка и кадмия при комнатной температуре и сорбционно-люминесцентного определения золота, серебра, меди и платины при 77К за счет образования на поверхности координационно насыщенных соединений по достигаемым пределам обнаружения, превосходят или сопоставимы с прямыми атомно-спектроскопическими методами определения данных элементов в растворах; в несколько раз превосходят аналогичные методики с использованием химически модифицированных кремнеземов, характеризуются высокой правильностью и воспроизводимостью.

6.4 Сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение ионов металлов с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами

Для группового определения элементов в образцах различного состава применяют атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) и масс-спектрометрию с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП). Достоинствами

методов являются низкие пределы обнаружения, широкие диапазоны определяемых содержаний, возможность одновременного многоэлементного определения макро- и микрокомпонентов. Однако прямое определение низких и сверхнизких концентраций ионов металлов в матрицах сложного состава затруднено. Наличие в матрицах высоких содержаний щелочных и щелочноземельных элементов приводит к усилению свечения плазмы, снижая интенсивность спектральных линий элементов. Присутствие элементов, обладающих сложными эмиссионными атомными спектрами, например, вольфрама, молибдена, лантана, оказывает негативное влияние из-за многочисленных спектральных наложений, что снижает точность анализа. При этом использование менее интенсивных аналитических линий, которые не имеют спектральных помех, обуславливает увеличение пределов обнаружения определяемых элементов. В случае масс-спектрометрического определения элементов негативное влияние оказывают полиатомные интерференции, как с плазмообразующим газом аргоном, так и с компонентами растворов.

Для устранения всех этих помех, а также для повышения чувствительности (снижения относительных пределов обнаружения) широко используют операции предварительного сорбционного концентрирования определяемых ионов металлов. В качестве сорбентов используют анионообменные полимерные мембраны [374], комплексообразующие хелатные смолы и сорбенты на основе природных материалов [375], оксид титана [376], активированный уголь [377], оксид алюминия [220, 378], магнитные частицы Fe_3O_4 , нанотрубки и хитозан, покрытые слоем SiO_2 [379], кремнеземы, химически и нековалентно модифицированные различными функциональными группами [380, 381]. Эти сорбенты имеют большую удельную поверхность, высокие коэффициенты концентрирования и возможность использования в динамическом режиме.

Как показано в разделе 5, кремнеземы, последовательно модифицированные полиаминами и нитрозо-Р-солью, нитрозо-Н-солью, Ферроном, Тайроном, ализарин-комплексом, ализариново красным С, сульфосалициловой кислотой, хромотроповой кислотой, количественно извлекают ионы цветных и тяжелых металлов в широком диапазоне рН. Применение данных сорбентов для группового концентрирования ионов металлов и последующего АЭС-ИСП или МС-ИСП определения возможно в трех вариантах:

1. Сорбционное концентрирование ионов металлов в виде их анионных комплексов с сульфопроизводными органических реагентов или хлорокомплексов платиновых металлов аминированным кремнеземом.

2. Групповое концентрирование ионов цветных и тяжелых металлов кремнеземами, модифицированными полиаминами и сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующими реагентами, и их отделение от щелочных и щелочноземельных при $\text{pH} < 7$.

3. Проведение внутригруппового разделения ионов металлов с использованием сорбентов, модифицированных О,О-содержащими органическими реагентами.

Поскольку содержание ионов металлов в природных водах может варьироваться в широких пределах, для их сорбционного концентрирования использованы сорбенты с максимальной поверхностной концентрацией органических реагентов. Закрепление органических реагентов на аминированной поверхности кремнезема проводили в динамическом режиме.

Для АЭС-ИСП определения ионов металлов в растворах использовали спектрометр Optima 5300DV (Perkin-Elmer, США) с распылительной камерой конструкции Скотта, изготовленной из пластика Rayton, с перекрестным распылителем Game Tip Cross-Flow. Операционные параметры прибора и эмиссионные линии элементов, по которым проводилось определение приведены в таблице 6.30. Для МС-ИСП определения концентрации ионов металлов в растворах использовали масс-спектрометр XSeries II (Thermo Scientific, США). В качестве внутреннего стандарта использовали ^{115}In .

Таблица 6.30. Операционные параметры АЭС-ИСП определения и эмиссионные линии металлов

Операционные параметры	XSeries II	Optima 5300DV	Элемент	Длина волны, нм
Мощность генератора	1400 Вт	1300 Вт	Fe	238,204
Плазмообразующий газ	13 л/мин	15 л/мин	Al	308,215
Промежуточный газ	0,7 л/мин	1,0 л/мин	Cu	324,752
Распыляющий газ	0,94 л/мин	0,8 л/мин	Pb	220,353
			Zn	213,857
			Mn	257,610
			Co	238,892
			Ni	231,604
			Cd	228,802

6.4.1 Выбор десорбирующих растворов

При АЭС-ИСП и МС-ИСП определении элементов анализируют растворы, поэтому после сорбционного концентрирования элементов необходимо проведение операции их десорбции и последующего определения в десорбирующих растворах.

Сорбционное концентрирование цветных и тяжелых металлов комплексообразующими сорбентами из водных растворов, как правило, происходит из слабокислых, нейтральных или слабощелочных растворов. Поэтому в качестве десорбирующих растворов применяют растворы неорганических кислот (хлороводородной, азотной, серной).

Силикагель, модифицированный 2-аминотиазолом, извлекает при $\text{pH} > 5$ Cu(II) , Ni(II) и Cd(II) . Десорбцию в динамическом режиме проводили 100 мкл 2 М раствора HCl [380]. Раствор хлороводородной кислоты 2 М также использован для десорбции Cu(II) , Zn(II) и Ni(II) с поверхности кремнезема, модифицированного сульфаниламидом [382]. Раствором 0,1–0,5 М HCl объемом 2 мл десорбируются Cu(II) , Fe(III) , Zn(II) с поверхности кремнезема, химически модифицированного куркумином [383], Pb(II) и Cd(II) - с кремнезема с привитым офлоксацином. В качестве десорбирующего раствора для Cd(II) , Cu(II) , Ni(II) , Pb(II) и Zn(II) с поверхности химически модифицированного 1,2-дигидро-оксиантрахиноном кремнезема, использовали 10–25 мл 1,5 М HNO_3 . Количественная десорбция достигается при времени контакта фаз 30 мин [381]. Растворы азотной кислоты применялись и для десорбции Cu(II) , Cd(II) , Ni(II) и Cr(III) с магнитных частиц с нанесенным слоем кремнезема с привитыми группами салициловой кислоты [384].

Также предложено в качестве элюента использовать растворы NaOH различной концентрации [385]. В этом случае раствор элюента частично разрушает верхний слой матрицы сорбента – кремнезема, десорбируя элементы вместе с функциональными группами сорбента и частью матрицы. При таких условиях десорбции повторное использование сорбента невозможно. Кроме того, щелочной десорбирующий раствор может повредить кварцевую распылительную систему АЭС-ИСП и МС-ИСП спектрометров.

Более сложной задачей является десорбция благородных металлов и таких элементов, как мышьяк и селен, с комплексообразующих сорбентов. Платиновые металлы, мышьяк и селен образуют высокоустойчивые комплексы с серосодержащими

функциональными группами сорбентов. Для их десорбции необходим выбор в качестве элюента реагентов, образующих с этими металлами более устойчивые комплексы. В аналитической практике наиболее часто в качестве десорбирующих растворов для благородных металлов применяют растворы тиомочевины. Однако, высокие концентрации тиомочевины приводят к засаливанию распылителя и плазменной горелки АЭС-ИСП спектрометров. А растворы минеральных кислот с концентрацией выше 2 М могут приводить к снижению интенсивности эмиссионного сигнала.

Поскольку извлечение ионов цветных и тяжелых металлов кремнеземами, последовательно модифицированными полиаминами и комплексообразующими органическими реагентами, при $\text{pH} < 1$ либо отсутствует, либо незначительно (рис. 5.69, 5.92, 5.95–5.97), то в качестве десорбирующих выбраны растворы неорганических кислот - HCl и HNO_3 , концентрация которых варьировалась от 0,1 до 6,0 М объемом 5 и 10 мл.

Степень десорбции Al(III) , Fe(III) , Cu(II) , Ni(II) , Zn(II) , Mn(II) , Cd(II) и Pb(II) с поверхности всех изученных сорбентов (SiO_2 -ПГМГ-НРС, SiO_2 -ПГМГ-ННС, SiO_2 -ПГМГ-Феррон, SiO_2 -ПГМГ-ССК, SiO_2 -ПГМГ-Тайрон, SiO_2 -ПГМГ-ХК, SiO_2 -ПГМГ-АлКрС, Al_2O_3 -ПБ-АлКомп) не зависит от типа кислоты и режима – статического или динамического. Количественная десорбция ионов металлов достигается 5 мл 1 М HNO_3 или 10 мл 0,5 М HNO_3 . При динамическом режиме десорбции скорости потока раствора составляла 1 мл/мин. В качестве примера в таблице 6.31 приведены данные степени десорбции металлов с использованием сорбентов SiO_2 -ПГМГ-Тайрон и SiO_2 -ПГМГ-НРС.

Как показано в разделе 6.2.6 кобальт не десорбируется растворами 1 М HNO_3 , что связано с образованием устойчивого в кислых средах комплекса $[\text{CoL}_3]^{6-}$ прочно удерживаемого на поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ. Степень десорбции кобальта в динамическом режиме с поверхности сорбентов SiO_2 -ПГМГ-НРС и SiO_2 -ПГМГ-ННС растворами 2-4 М HCl также не превышала 9%. При этом на поверхности сорбентов сохранялась красная окраска верхнего слоя сорбента. Пропускание через сорбент 6 М HNO_3 приводило к размыванию окрашенной зоны по всей высоте колонки. При этом элюат окрашивался в красный цвет, что свидетельствует о частичной десорбции комплекса Co(III) с НРС или ННС. Таким образом, при использовании сорбентов SiO_2 -ПГМГ-НРС и SiO_2 -ПГМГ-ННС для группового концентрирования и последующего

АЭС-ИСП определения ионов металлов в десорбирующем растворе определение кобальта невозможно.

Таблица 6.31. Степень десорбции (%) Al(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Mn(II), и Pb(II) с поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-Тайрон и SiO₂-ПГМГ-НПС (C_{Ме} = 4 мкг; m_{сорб} = 0,1 г; v = 1 мл/мин)

Элемент	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон						SiO ₂ -ПГМГ-НПС		
	0,1 М HNO ₃		0,5 М HNO ₃		1 М HNO ₃		0,1 М HNO ₃	1 М HNO ₃	1 М HCl
	5 мл	10 мл	5 мл	10 мл	5 мл	10 мл	10 мл	10 мл	10 мл
Al(III)	23	44	80	97	99,9	99,9	78	99,9	99,9
Fe(III)	8	14	88	98	99,9	99,9	31	99,5	99,9
Cu(II)	5	6	95	98	99,9	99,9	50	99,5	99,8
Pb(II)	20	42	85	98	99,9	99,9	89	99,2	99,5
Zn(II)	38	68	89	99,9	99,9	99,9	83	99,9	99,8
Mn(II)	43	78	99	99,9	99,9	99,9	*	*	*
Ni(II)	*	*	*	*	*	*	68	99,3	99,9

* - не изучался на данном сорбенте

Вместе с ионами металлов при их десорбции растворами 0,5–1 М HNO₃ с поверхности сорбента десорбируется и органический реагент. Прочное закрепление полиаминов на поверхности кремнезёмов (глава 2, рис. 2.5) обуславливает возможность многократного модифицирования сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА реагентами в динамическом режиме.

После цикла «сорбция-десорбция» металлов при последующем модифицировании поверхности SiO₂-ПА органическими реагентами динамическая выходная кривая извлечения ионов металлов не отличается от первоначальной динамической выходной кривой. После 6 циклов: «модифицирование сорбента SiO₂-ПА органическим реагентом – сорбция ионов металлов из раствора – десорбция 5 мл 1 М HNO₃ – промывка сорбента 20 мл деионизованной воды», сорбент SiO₂-ПА не теряет своих сорбционных характеристик по отношению к реагентам и извлекаемым ионам металлов.

6.4.2 Коэффициент концентрирования ионных металлов и пределы их обнаружения атомно-спектроскопическими методами

При сорбционно-спектрометрическом определении коэффициент концентрирования иона металла, при условии количественного его извлечения и количественной десорбции, равен отношению объемов исходного и десорбирующего раствора. Поэтому коэффициент концентрирования зависит от концентрации аналита в исходном растворе и массы используемого сорбента (сорбционной емкости навески конкретного сорбента).

На рисунке 6.18 приведены кривые извлечения Al(III), Fe(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II) в зависимости от объема раствора, пропускаемого через колонку с сорбентом SiO₂-ПГМГ-АлКомп при исходной концентрации ионов металлов в растворе 0,1 мкг/мл и 0,05 мкг/мл. Как видно из приведенных зависимостей, с уменьшением концентрации металлов в растворе в 2 раза пропорционально увеличивается объем раствора до точки проскока со 100 мл до 200 мл. При условии использования в качестве десорбирующего раствора 5 мл 1 М HNO₃ коэффициент концентрирования в первом случае равен 20, во втором – 40.

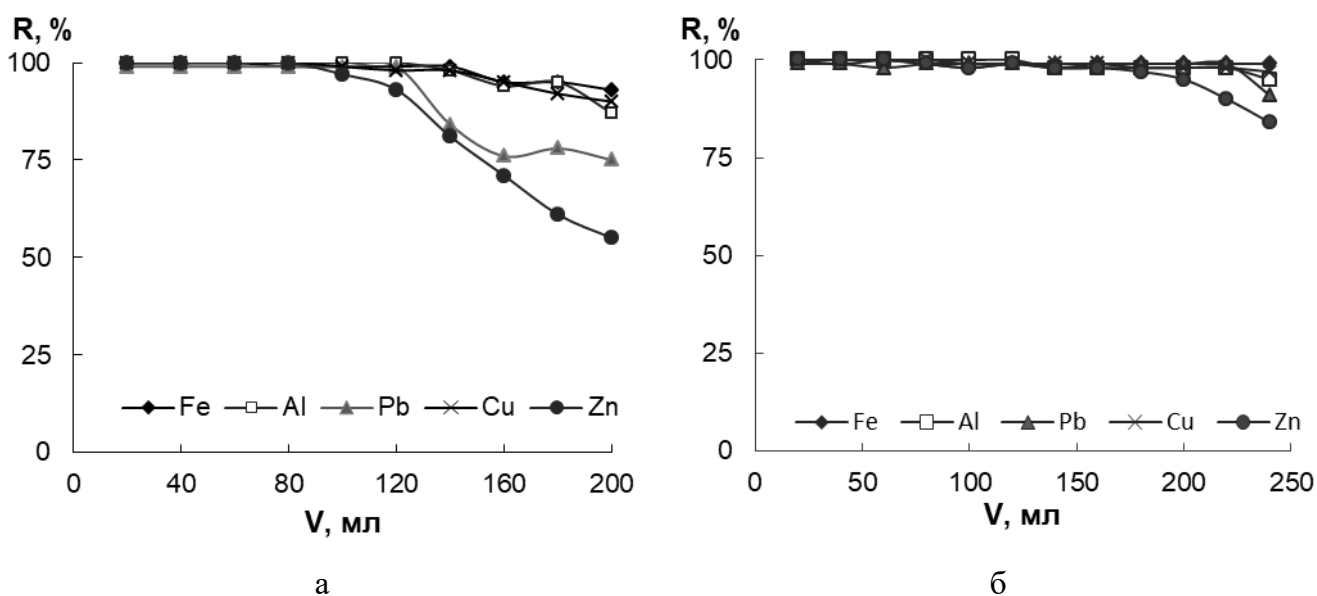


Рисунок 6.18. Степень извлечения Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-АлКомп в зависимости от объема раствора, прошедшего через колонку: C_{Me} = 0,1 (а), 0,05 (б) мкг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; pH 7, v = 1 мл/мин

Введение или, наоборот, исключение в растворе одного из ионов металлов также приводит к изменению коэффициента концентрирования, т.к. он определяется сорбционной емкостью сорбента. Присутствие в растворе дополнительных ионов, способных к взаимодействию с закрепленными органическими реагентами, приводит к тому, что число функциональных групп сорбента, потенциально свободных для аналита, уменьшается. Или, наоборот, отсутствие в анализируемом образце, например, железа, приведет к увеличению пропускаемого объема до точки проскока за счет увеличения сорбционной способности сорбента по отношению к извлекаемым ионам металлов (Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II)).

Увеличение массы сорбента в концентрирующей колонке с 0,1 г до 0,2 г также приводит к пропорциональному увеличению объема пропускаемого раствора до точки проскока, что в свою очередь, приводит к увеличению коэффициента концентрирования в 2 раза.

Следует отметить, что пределы сорбционно-спектрометрического обнаружения элементов в исходных растворах зависят от достигаемого коэффициента концентрирования. В процессе десорбции ионов металлов разбавленными растворами неорганических кислот с поверхности сорбентов также частично десорбируются и реагенты, однако их низкая концентрация в десорбирующем растворе (порядка 10^{-4} - 10^{-3} М) не приводит к увеличению пределов обнаружения элементов в десорбирующих растворах по сравнению с пределами обнаружения данных элементов в «чистых» растворах неорганических кислот.

При условии количественной сорбции и количественной десорбции элемента, достигаемый коэффициент концентрирования равен отношению объемов исходного и десорбирующего раствора. При фиксированном объеме десорбирующего раствора коэффициент концентрирования будет увеличиваться с увеличением объема исходного раствора, а пределы обнаружения элементов в исходном растворе будут пропорционально уменьшаться с увеличением коэффициента концентрирования.

Таким образом, пределы обнаружения элементов в сорбционно-атомно-спектрометрических методах могут снижаться за счет увеличения объема исходного раствора и/или уменьшения объема десорбирующего раствора.

6.4.3 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Mn после их концентрирования в виде комплексов с 8-оксихинолином

Поскольку ОкХС слабо закрепляется на поверхности аминированного кремнезема и десорбируется с поверхности сорбента при динамическом концентрировании ионов металлов, при разработке комбинированной методики сорбционно-атомно-эмиссионного определения Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni, Co, Cd, Mn использовали прием их извлечения в виде оксихинолинатов. Количественное извлечение оксихинолинатов данных металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ позволяет проводить концентрирование из больших объемов воды (не менее 200 мл) в присутствии щелочных и щелочноземельных элементов, не извлекающихся данным сорбентом (табл. 5.3).

Методика определения. К 200 мл отфильтрованной природной воды добавляли азотную кислоту до pH 1 для разрушения органических соединений элементов, кипятили в течение 30 мин, периодически добавляя по 2-5 капель H₂O₂. Растворы охлаждали, добавляли NaOH до pH 5 и 10 мл раствора, содержащего 10 мкмоль реагента ОкХС. Затем анализируемый раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин через концентрирующий патрон, содержащий 0,3 г сорбента SiO₂-ПГМГ. Десорбцию осуществляли пропусканием через патрон 5 мл 1 М HNO₃. В этих условиях коэффициент концентрирования равен 40. Содержание металлов в десорбирующем растворе определяли методом АЭС-ИСП. Результаты определения металлов в водопроводной и природных водах приведены в таблице 6.32. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 6.32. Результаты определения металлов в природных водах методом АЭС-ИСП с использованием SiO₂-ПГМГ и 8-оксихинолин-5-сульфо кислоты (сорбция: 0,3 г сорбента, V = 200 мл, pH 5; десорбция: 5 мл 1 М HNO₃; v = 1 мл/мин; n = 3, P = 0,95)

Металл	Найдено $\bar{x} \pm t_p S / \sqrt{n}$, мг/л			
	Водопроводная вода (Красноярск)	Река (Эвенкия)	Камо	Скважинная вода (Красноярск)
1	2	3	4	
Al	< 0,001	< 0,001		< 0,001
Fe	0,018 ± 0,001	0,13 ± 0,02		0,65 ± 0,03
Cu	< 0,001	0,0020 ± 0,0006		0,014 ± 0,007
Zn	0,012 ± 0,002	0,0033 ± 0,0008		0,0040 ± 0,0003

1	2	3	4
Pb	< 0,001	< 0,001	< 0,001
Mn	0,0015 ± 0,0001	0,023 ± 0,002	0,13 ± 0,01
Co	0,0013 ± 0,0002	< 0,001	< 0,001
Ni	0,0032 ± 0,0004	< 0,001	0,41 ± 0,02
Cd	< 0,0001	< 0,0001	< 0,0001

6.4.4 Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Ir, Pd и Pt с использованием сорбента SiO₂-ПДДА

Использование кремнезема, модифицированного ПДДА, для концентрирования хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) при pH 1,5 позволяет провести их отделение от щелочных, цветных и тяжелых металлов, не извлекающихся данным сорбентом (рис. 4.29). На сорбционное извлечение 20 мкг Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) при пропускании через колонку 100 мл раствора со скоростью 1 мл/мин не влияют (в кратных количествах): Na(I), K(I), Sr(II), Ca(II), Mg(II) (10³); Zn(II), Pb(II), Cd(II), Sn(II), Cr(III) (10²); Fe(II), Ni(II), Cu(II) (10) и солевой фон до 100 мг/л по NaCl, K₂SO₄ или KNO₃.

Методика, включающая концентрирование хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) при pH 1,5 сорбентом SiO₂-ПДДА при скорости потока раствора 1 мл/мин, десорбцию 5 мл 1 М HNO₃ и последующее АЭС-ИСП определение, использована при определении Pt в платинорениевом катализаторе, Pd в образце автомобильного катализатора дожигания топлива и стандартном образце состава штейна рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2432-83), Ir в модельном растворе. Пределы обнаружения ионов металлов, рассчитанные по 3s-критерию из 10 параллельных измерений холостого раствора, составили 0,2 мкг/л для Ir ($\lambda=224,268$ нм), 1,5 мкг/л для Pd ($\lambda=340,458$ нм) и 10 мкг/л для Pt ($\lambda=214,423$ нм).

Образцы платинорениевого катализатора и катализатора дожигания топлива предоставлены Институтом химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск. Вскрытие платинорениевого катализатора проводили по следующей схеме: 200 мг образца растворяли в 6 М HCl в кварцевом автоклаве. Содержимое автоклава переносили в колбу емкостью 100 мл и доводили до метки дистиллированной водой. Для анализа отбирали 2 мл образца в колбу на 100 мл и доводили до метки 0,1 М HCl. Затем 40 мл раствора пропускали через сорбционную колонку, заполненную 0,2 г SiO₂-

ПДДА со скоростью 1 мл/мин. Десорбцию Pt осуществляли 5 мл 1 М HNO₃ и определяли его концентрацию в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП.

При определении палладия в стандартном образце состава штейна рудно-термической плавки ШТ-1 (ГСО 2432-83) навеску штейна массой 1 г вскрывали по методике, описанной в [350]. После вскрытия раствор переводили в колбу на 100 мл и далее поступали, как описано выше. Для апробации методики концентрирования Ir(IV) и его определения с помощью SiO₂-ПДДА готовился модельный раствор, содержащий 100 мг/л Na(I), 20 мг/л Mg(II), Ca(II), 5 мг/л Cr(III), Fe(III) и Pb(II). Результаты определения Pt, Pd и Ir в образцах приведены в таблице 6.33. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 6.33. Сорбционно-АЭС-ИСП определение Ir, Pd и Pt в образцах различного состава с использованием SiO₂-ПДДА ($n = 3$, $P = 0,95$)

Элемент	Образец	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/мл
Pt	Платинорениевый катализатор	-	0,88 ± 0,04
		1	1,83 ± 0,08
		2	2,91 ± 0,08
Ir	Модельный раствор	1	1,03 ± 0,06
		2	1,96 ± 0,08
		4	4,02 ± 0,06
Pd	Катализатор дожигания топлива*	-	0,10 ± 0,02 мас %
	Штейн рудно-термической плавки**	-	49,5 ± 0,5*

* - аттестационное значение 0,09 ± 0,01 мас %

** - аттестованное значение 51,5 ± 2,6 мкг

Результаты определения палладия в автомобильном катализаторе дожигания топлива и стандартном образце штейна рудно-термической плавки с использованием предложенной методики сопоставимы с аттестационными значениями.

6.4.5 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Ni с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами и сульфопроизводными нитрозоафтолов

Аминированный кремнезем, модифицированный НРС и ННС, количественно извлекает Al(III), Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Pb(II) в динамическом режиме из водных растворов с рН 6,5 при скорости потока 1,5 мл/мин.

Поскольку количественной десорбции кобальта не удалось достичь при использовании 1 М HNO₃, то комбинированная сорбционно-атомно-эмиссионная методика была разработана для определения Al, Fe, Cu, Ni, Zn и Pb.

Пределы обнаружения ионов металлов рассчитывали по 3 σ -критерию из 10 параллельных измерений холостого раствора. Относительное стандартное отклонение рассчитано как среднее значение пяти измерений после цикла сорбция-десорбция элементов. Рассчитанные пределы обнаружения (ПрО) с учетом коэффициента концентрирования (K_{конц}) приведены в таблице 6.34. Расчет коэффициента концентрирования произведен исходя из динамических выходных кривых элементов до их точки проскока.

Таблица 6.34. Пределы обнаружения АЭС-ИСП определения Al, Fe, Cu, Ni, Zn и Pb и коэффициенты концентрирования

Элемент	SiO ₂ -ПГМГ-НРС			SiO ₂ -ПГМГ-ННС		
	ПрО, нг/мл	K _{конц}	RSD, %	ПрО, нг/мл	K _{конц}	RSD, %
Cu	0,76	40	0,68	0,75	80	0,77
Fe	0,83	40	1,47	0,82	80	1,35
Al	1,34	32	2,17	1,35	66	2,23
Ni	0,95	26	1,64	0,96	48	1,52
Zn	0,77	24	0,89	0,77	42	0,93
Pb	0,87	20	2,35	0,88	40	1,98

Изучены мешающие влияния сопутствующих ионов металлов, присутствующих в природных водах, на сорбционное концентрирование Al(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) и Pb(II) и последующее их АЭС-ИСП определение. Для этого ионы других металлов вводили в мультиэлементный раствор в 100-1000-кратных количествах превышающих содержания изучаемых ионов. Na(I), K(I), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Ba(II), присутствующие в природных водах в концентрациях значительно больше, чем определяемые ионы металлов, не извлекаются сорбентами SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС при pH 6,5,

Ионы Cd(II), Mn(II) и Cr(III), извлекаются в незначительных количествах, и при их концентрации до 10 мг/л не мешают концентрированию изучаемых ионов металлов из 100–200 мл раствора. Солевой фон, создаваемый NaCl, NaNO₃, NaHCO₃, Na₂SO₄, при концентрациях > 10 г/л приводит к частичной десорбции реагента с поверхности

сорбента, и следовательно, элементов при прохождении через колонку более 50 мл раствора.

Апробирование разработанной методики проводили при определении Al, Fe, Cu, Ni, Zn и Pb в минеральных питьевых водах республики Тыва и в речной воде. **Образец 1** - минеральная питьевая вода «Бай-Хаак аква» (Республика Тыва, Тандинский район, с. Бай-Хаак) имеет общую минерализацию 150-250 мг/л. Основные компоненты, мг/л: Ca 40-50, Na 5-10, Mg 8-13, Cl⁻ 1-10, Ag 0,0025. **Образец 2** - минеральная питьевая вода «Аржаан-Суу» (Республика Тыва, Теректинское месторождение, Чагытай) относится к группе слабощелочных (рН 8,6-9,0) гидрокарбонатных магний-кальций содержащих минеральных вод. Степень минерализации этой воды составляет 0,30-0,33 г/л. Дополнительно средние концентрации 0,08-0,38 мг/л F, 3,0 мкг/л Se, 0,9-1,5 мкг/л Ag, 18 мкг/л Pb, 90 мкг/л Mn, 70 мкг/л общего Fe, 8 мкг/л общего Cr, 67 мкг/л Ca, 28 мкг/л Mg. **Образец 3** - речная вода, отобранная в устье реки Ус (Красноярский край).

Отобранную воду подготавливали к анализу как описано в разделе 6.1.2. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 6.35).

Таблица 6.35. Результаты АЭС-ИСП определения (мкг/л) ионов металлов в природных водах (сорбция: рН 6,0, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_{\text{образца}} = 100$ мл, $v = 1,5$ мл/мин; десорбция: 5 мл 1 М HNO₃, $v = 1$ мл/мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Элемент	SiO ₂ -ПГМГ-НПС		SiO ₂ -ПГМГ-НПС		SiO ₂ -ПГМГ-ННС		SiO ₂ -ПГМГ-ННС	
	введено найдено		введено найдено		введено найдено		введено найдено	
	Образец 1		Образец 2		Образец 2		Образец 3	
Al	-	2,44±0,04	-	4,02±0,04	-	3,99±0,04	-	2,44±0,04
	2,0	4,43±0,04	2,0	6,01±0,06	2,0	6,02±0,06	2,0	4,43±0,04
Fe	-	0,72±0,01	-	1,69±0,03	-	1,71±0,03	-	12±1
	5,0	5,72±0,05	5,0	6,65±0,06	5,0	6,69±0,06	5,0	17±1
Cu	-	0,34±0,01	-	2,32±0,04	-	2,28±0,04	-	0,42±0,01
	5,0	5,37±0,05	5,0	7,33±0,07	5,0	7,26±0,07	5,0	5,45±0,05
Ni	-	0,21±0,01	-	0,60±0,02	-	0,56±0,02	-	1,2±0,1
	2,0	2,19±0,03	2,0	2,58±0,03	2,0	2,57±0,03	2,0	3,3±0,3
Zn	-	1,62±0,03	-	2,56±0,04	-	2,49±0,04	-	1,62±0,03
	2,0	3,60±0,04	2,0	4,52±0,05	2,0	4,52±0,05	2,0	3,60±0,04
Pb	-	НО	-	0,20±0,02	-	0,22±0,02	-	НО
	2,0	2,03±0,04	2,0	2,23±0,04	2,0	2,24±0,04	2,0	2,03±0,04

НО – не обнаружено

6.4.6 Сорбционно-атомно-эмиссионное с ИСП определение Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Co, Mn, Ni, Cd с использованием кремнеземов, модифицированных Ферроном, Тайроном и ализариновым красным С

Как показано в разделах 5.2.4 и 5.3.4, количественное извлечение Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Co(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-Феррон и SiO₂-ПГМГ-АлКрС в динамическом режиме достигается при pH 6,0 и pH 6,5-7,0 соответственно; количественное извлечение Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Pb(II), Mn(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон – при pH 7.

Применение динамического режима позволяет проводить концентрирование из больших объемов растворов. Исходя из данных рис. 5.94, количественное извлечение всей группы ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон достигается только при прохождении 130 мл раствора через колонку, содержащую 0,1 г сорбента. При использовании в качестве сорбента 0,1 SiO₂-ПГМГ-Феррон наблюдается увеличение пропускаемого объема в 1,5 раза, что связано с увеличением количества закрепленного реагента: 80 мкмоль/г для Тайрона и 120 мкмоль/г для феррона. При использовании вместо колонки концентрирующих патронов, вмещающих 0,2 и 0,3 г сорбента, пропорционально происходит увеличение объема пропускаемого раствора.

Оптимальной скоростью потока, когда наблюдается количественное извлечение всех ионов металлов из приведенных объемов, составляет 1,5 мл/мин.

При использовании 200 мл анализируемого раствора и 5 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования равен 40.

Достижимые по разработанной методике пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию после цикла сорбция-десорбция, составляют 0,02 мкг/л для Cu, Pb, Co, Mn, Ni; 0,15 мкг/л для Al и 0,1 мкг/л для Fe.

Поскольку сорбенты SiO₂-ПГМГ-Тайрон, SiO₂-ПГМГ-Феррон и SiO₂-ПГМГ-АлКрС не извлекают из водных растворов с pH<7 ионы щелочных и щелочноземельных металлов, а природные воды могут быть разной солености, то определяли влияние солевого фона на объем пропускаемого раствора через сорбент. Солевой фон, создаваемый NaCl и Na₂SO₄, при концентрациях ≥ 5 г/л уменьшает объем пропускаемого раствора до точки проскока через сорбенты SiO₂-ПГМГ-Феррон и SiO₂-ПГМГ-Тайрон с 200 до 50 мл. При использовании сорбента SiO₂-ПГМГ-АлКрС

значительное влияние на изменение объема пропускаемого раствора до точки проскока оказывает солевой фон более 10 г/л, снижая до его до 100 мл.

Предложенные методики были применены для определения содержания Al, Fe, Cu, Zn, Pb, Mn в речных водах Красноярского края: реках Буйба, Чулым, Кача (в п. Дрокино). Образцы отобраны в весеннем периоде (апрель-май) 2017 года. Подготовка природной речной воды проводилась, как описано в разделе 6.4.3. Результаты определения Cu, Zn, Fe, Al, Pb в природной воде приведены в таблице 6.36. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 6.36. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения (мкг/л) Cu, Zn, Fe, Al и Pb модифицированными кремнеземами в природной воде ($V_{\text{образец}} = 100$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, pH 7,0^а, 6,0^б, $v = 1,5$ мл/мин; десорбция: 5 мл 1 М HNO₃, $v = 1$ мл/мин; $n = 3$, $P = 0,95$)

Элемент	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон		SiO ₂ -ПГМГ-Феррон		SiO ₂ -ПГМГ-АлКрС	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
	Река Буйба ^а		Река Чулым ^б		Река Кача ^а	
Cu	-	2,2 ± 0,1	-	1,3 ± 0,2	-	3,8 ± 0,2
	2,0	4,1 ± 0,2	2,0	3,3 ± 0,2	2,0	5,9 ± 0,3
	4,0	6,3 ± 0,2	4,0	5,1 ± 0,2	4,0	7,6 ± 0,3
Zn	-	1,2 ± 0,1	-	3,5 ± 0,2	-	1,5 ± 0,2
	1,0	2,3 ± 0,1	1,0	4,4 ± 0,2	1,0	2,5 ± 0,2
	2,0	3,2 ± 0,2	2,0	5,3 ± 0,2	2,0	3,7 ± 0,2
Fe	-	7,0 ± 0,3	-	12 ± 1	-	6,0 ± 0,4
	5,0	11,0 ± 0,5	5	17 ± 1	5,0	11,3 ± 0,5
	10,0	17,6 ± 0,9	10	21 ± 2	10,0	16,2 ± 0,4
Al	-	7,5 ± 0,3	-	-	-	7,2 ± 0,5
	5,0	12,3 ± 0,6			5,0	12,4 ± 0,4
	10,0	17,1 ± 0,7			10,0	16,9 ± 0,4
Pb	-	-	-	-	-	-
	10,0	9,8 ± 0,3	10,0	10,0 ± 0,3	1,0	0,9 ± 0,1
	20,0	19 ± 1	20,0	20 ± 1	2,0	2,1 ± 0,2

6.4.7 Сорбционно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение Zn, Cd, Ni, Pb, Cr с использованием оксида алюминия, модифицированного полибреном и ализарин-комплексом

Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой - чувствительный многоэлементный метод анализа, широко применяемый для определения микроэлементов в образцах различного состава. Однако при определении содержания ионов металлов в природных водах методом МС-ИСП на достоверность получаемых результатов существенное влияние оказывают помехи, обусловленные образованием многоатомных интерференций ионов матричных элементов природных вод:

Изотоп	Интерференция
^{52}Cr	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}$, $^{36}\text{Ar}^{16}\text{O}$, $^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}$, $^{38}\text{Ar}^{14}\text{N}$, $^{34}\text{S}^{18}\text{O}$, $^{35}\text{Cl}^{16}\text{OH}$
^{53}Cr	$^{40}\text{Ar}^{13}\text{C}$, $^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}$
^{60}Ni	$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$, $^{23}\text{Na}^{37}\text{Cl}$, $^{24}\text{Mg}^{36}\text{Ar}$
^{66}Zn	$^{40}\text{Ar}^{26}\text{Mg}^+$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_2$
^{67}Zn	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^{16}\text{O}$, $^{36}\text{Ar}^{31}\text{P}$, $^{35}\text{Cl}^{32}\text{S}$
^{111}Cd	$^{39}\text{K}_2^{16}\text{O}_2\text{H}$, $^{95}\text{Mo}^{16}\text{O}$

Сорбент Al_2O_3 -ПБ-АлКомп количественно извлекает при pH 6,0–7,0 Cr(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II). Количественная десорбция ионов металлов достигается при пропускании через колонку 3 мл 0,5 М HNO_3 или HCl (табл. 6.37). При использовании 50 мл исходного раствора и 3 мл десорбирующего раствора коэффициент концентрирования составляет 16,7; при 100 мл исходного раствора – 33.

Поскольку Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Fe(III), Cu(II), SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- являются основными компонентами природных вод, определено их влияние на сорбционное извлечение 50 мкг/л Cr(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) из 50 мл раствора при оптимальных условиях концентрирования и последующего определения методом МС-ИСП. Определению Cr(III), Cd(II), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) не мешают: 50 мг/л SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- ; 100 мг/л Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II) и 2 мг/л Al(III), Fe(III), Cu(II).

Комбинированная методика сорбционно-масс-спектрометрического с ИСП определения Ni, Zn, Cd, Pb, Cr в природных водах включает: модифицирование сорбента Al_2O_3 -ПБ ализарин-комплексом в потоке со скоростью 1,5 мл/мин при pH 6,0;

сорбцию Zn(II), Cd(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) из растворов объемом 50–100 мл раствора, десорбцию 0,5 М HNO₃ объемом 3 мл со скоростью потока раствора 1 мл/мин; МС-ИСП определение в десорбирующем растворе изотопов ⁶⁶Zn, ¹¹¹Cd, ⁵²Cr, ⁶⁰Ni, ²⁰⁷Pb.

Предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию из десяти контрольных опытов с учетом коэффициента концентрирования (16,7), равен 0,1; 5; 1; 5 и 20 нг/л для Cd(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно. Относительные стандартные отклонения для пяти повторных циклов сорбции-десорбции при определении 5 мкг/л в десорбирующем растворе, составили 3,5, 7,3, 6,2, 7,4 и 4,7 % для Cd(II), Cr(III), Ni(II), Pb(II) и Zn(II) соответственно.

Разработанная методика использована при МС-ИСП определении Cd, Cr, Ni, Pb, Zn в снеговых образцах (табл. 6.38) и в речной воде (табл. 6.39). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 6.37. Степень десорбции (%) ионов металлов с поверхности сорбента Al₂O₃-ПБ-АлКомп в зависимости от объема и концентрации раствора HNO₃: m_{сорб} = 0,1 г; n = 3; P = 0,95.

Ион металла	C _{HNO3} (V _{HNO3})						
	0,1 М	0,2 М	0,3 М	0,5 М		1,0 М	
	5,0 мл	5,0 мл	5,0 мл	3,0 мл	5,0 мл	3,0 мл	5,0 мл
Ni(II)	84,0 ± 0,6	90,7 ± 0,6	96,3 ± 0,5	99,9 ± 0,4	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,4
Zn(II)	70,1 ± 0,7	70,2 ± 0,6	99,1 ± 0,5	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,6	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,5
Cd(II)	76,4 ± 0,8	82,8 ± 0,5	83,1 ± 0,6	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,4	99,9 ± 0,6	99,9 ± 0,4
Pb(II)	66,6 ± 0,7	73,7 ± 0,7	83,8 ± 0,7	99,9 ± 0,4	99,9 ± 0,5	99,9 ± 0,4	99,9 ± 0,4
Cr(III)	65,7 ± 0,7	81,8 ± 0,7	99,1 ± 0,5	99,6 ± 0,6	99,7 ± 0,7	99,6 ± 0,6	99,8 ± 0,5

Отбор проб снега производился в районе г. Красноярска. **Образец 1** – снег был собран на участке, расположенном вдали от промышленных предприятий и на расстоянии 500 м от дороги в парке университетского городка. **Образец 2** отобран у дороги на окраине города, **образец 3** – на расстоянии 100 м от дороги на открытой местности, **образец 4** – в районе Красноярского завода цветных металлов имени Гулидова, **образец 5** – вблизи нефтеперерабатывающего завода.

Пробы воды отобраны из реки Дубчес (левый приток реки Енисей на севере Красноярского края) и реки Енисей в центральном районе Красноярского края в одной и той же точке геолокации в разное время с мая 2019 г. по сентябрь 2019 г.

Отфильтрованные и подкисленные образцы (0,2% об. HNO_3) подготавливались к анализу по методике, описанной в разделе 6.4.3.

Правильность полученных результатов, представленных в таблицах 6.38 и 6.39, подтверждена методом «введено-найдено». Определенная концентрация ионов металлов в речных пробах летом значительно ниже, чем весной и осенью, что связано с весенним половодьем на севере Красноярского края в конец мая - начало июня. В это время речные воды значительно разбавляются паводковыми водами, что приводит к снижению концентрации растворенных элементов.

Таблица 6.38. Результаты МС-ИСП определения Cd(II), Cr(III), Ni(II), Zn(II), Pb(II) в снеговых образцах с использованием колонки, заполненной Al₂O₃-ПБ-АлКомп (Сорбция: рН 6,5, 0,1 г сорбента, V_{образца} = 100 мл, скорость потока раствора 1 мл/мин; Десорбция: 3 мл 0,5 М HNO₃; n=5, P=0,95)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/мл	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/мл	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/мл	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/мл	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/мл
	Образец 1		Образец 2		Образец 3		Образец 4		Образец 5	
Cd(II)	-	0,064 ± 0,003	-	0,42 ± 0,01	-	0,39 ± 0,01	-	6,3 ± 0,2	-	0,58 ± 0,02
	0,05	0,113 ± 0,005	0,5	0,91 ± 0,03	0,5	0,88 ± 0,03	5,0	11,5 ± 0,4	0,5	1,07 ± 0,04
Cr(III)	-	0,044 ± 0,003	-	2,3 ± 0,1	-	0,19 ± 0,01	-	12,3 ± 0,2	-	11,0 ± 0,7
	0,05	0,096 ± 0,006	2,0	4,2 ± 0,3	0,2	0,39 ± 0,03	10,0	22,5 ± 1,1	10,0	21,3 ± 1,0
Ni(II)	-	0,32 ± 0,01	-	3,4 ± 0,1	-	3,9 ± 0,2	-	7,7 ± 0,3	-	6,5 ± 0,3
	0,2	0,53 ± 0,02	5,0	8,4 ± 0,4	5,0	9,0 ± 0,4	5,0	12,9 ± 0,6	5,0	11,4 ± 0,6
Zn(II)	-	5,2 ± 0,2	-	38 ± 1	-	15,7 ± 0,6	-	75 ± 3*	-	47 ± 2*
	5,0	10,0 ± 0,5	30,0	67 ± 2	5,0	21,0 ± 0,9	30,0	105 ± 4*	30,0	79 ± 3*
Pb(II)	-	0,24 ± 0,02	-	3,6 ± 0,2	-	1,08 ± 0,06	-	8,2 ± 0,3	-	7,4 ± 0,4
	0,2	0,43 ± 0,03	5,0	8,5 ± 0,4	5,0	6,1 ± 0,4	5,0	13,3 ± 0,4	5,0	12,4 ± 0,5

* - Zn был определен при V_{образца} = 10 мл

Таблица 6.39. Результаты МС-ИСП определения (мкг/л) Cd(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II) в природной воде с использованием колонки, заполненной Al₂O₃-ПБ-АлКомп: (Сорбция: рН 6,5, 0,1 г сорбента, V_{образца} = 100 мл, скорость потока раствора 1 мл/мин; Десорбция: 3 мл 0,5 М HNO₃; n=5, P=0,95)

Элемент	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
	02 май 2019		18 май 2019		16 июнь 2019		15 июль 2019		09 сентябрь 2019	
Река Енисей										
Cd(II)	-	0,025 ± 0,001	-	0,0161 ± 0,0005	-	0,023 ± 0,001	-	< ПрО	-	0,098 ± 0,003
	0,05	0,074 ± 0,002	0,05	0,066 ± 0,002	0,05	0,073 ± 0,002	0,05	0,073 ± 0,002	0,05	0,149 ± 0,004
Ni(II)	-	0,86 ± 0,05	-	0,71 ± 0,04	-	0,74 ± 0,04	-	0,77 ± 0,05	-	0,80 ± 0,05
	0,5	1,35 ± 0,08	0,5	1,24 ± 0,07	0,5	1,23 ± 0,07	0,5	1,25 ± 0,07	0,5	1,33 ± 0,08
Zn(II)	-	21 ± 1	-	1,26 ± 0,06	-	2,2 ± 0,1	-	5,2 ± 0,2	-	10,2 ± 0,4
	10,0	32 ± 1	3,0	4,3 ± 0,2	3,0	5,1 ± 0,2	3,0	8,2 ± 0,3	10,0	20,5 ± 0,8
Pb(II)	-	1,31 ± 0,09	-	0,13 ± 0,02	-	0,19 ± 0,01	-	0,33 ± 0,02	-	2,2 ± 0,2
	1,0	2,3 ± 0,1	0,5	0,62 ± 0,03	0,5	0,68 ± 0,04	0,5	0,84 ± 0,05	1,0	3,3 ± 0,2
Река Дубчес										
Cr(III)	-	0,44 ± 0,03	-	< ПрО	< ПрО		-	0,27 ± 0,02	-	0,39 ± 0,03
	0,5	0,95 ± 0,07					0,5	0,75 ± 0,05	0,5	0,90 ± 0,07
Ni(II)	-	1,8 ± 0,1	-	1,34 ± 0,08	-	1,19 ± 0,07	-	1,61 ± 0,09	-	1,7 ± 0,1
	1,0	2,8 ± 0,2	1,0	2,4 ± 0,1	1,0	2,2 ± 0,1	1,0	2,6 ± 0,2	1,0	2,7 ± 0,2
Zn(II)	-	40 ± 2	-	3,2 ± 0,1	-	3,0 ± 0,1	-	0,64 ± 0,03	-	22 ± 1
	10,0	52 ± 2	3,0	6,2 ± 0,3	3,0	6,1 ± 0,3	3,0	3,6 ± 0,2	10,0	32 ± 2
Pb(II)	-	2,4 ± 0,2	-	0,26 ± 0,02	-	0,28 ± 0,02	-	0,22 ± 0,02	-	2,0 ± 0,2
	1,0	3,2 ± 0,2	0,5	0,75 ± 0,05	0,5	0,76 ± 0,05	0,5	0,72 ± 0,04	1,0	2,9 ± 0,2

* Концентрация кадмия(II) в реке Енисей и хрома(III) в реке Дубчес была ниже предела обнаружения

6.4.8 Разделение группы ионов металлов Fe(III), Cu(II), Zn(II), Al(III), Pb(II), Mn(II), Ni(II) и их последующее АЭС-ИСП определение с использованием кремнеземов, модифицированных О,О-содержащими органическими реагентами

Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов сорбентами SiO₂-ПГМГ-Тайрон, SiO₂-ПГМГ-ССК, SiO₂-ПГМГ-ХК, SiO₂-ПГМГ-АлКрС находится в соответствии с константами устойчивости комплексов ионов металлов с соответствующими органическими реагентами (рис. 5.95-5.97). Комплексы металлов, имеющие более высокие значения констант устойчивости с данными органическими реагентами, извлекаются из более кислой области. Так комплексы Fe(III), Al(III) и Cu(II) с Тайроном, характеризующиеся высокими значениями констант, извлекаются при pH < 4, а комплексы Pb(II), Zn(II) и Mn(II), имеющие более низкие значения констант устойчивости, количественно извлекаются при pH > 7,0.

При использовании сорбента SiO₂-ПГМГ-АлКрС при pH < 4,0 наблюдается количественное извлечение Al(III), Fe(III), Pb(II), и Cu(II), а при pH > 7,0 - Fe(III), Al(III), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II). Различие в степенях извлечения ионов металлов при pH 4,0 и pH 7,0 наблюдается и при использовании сорбентов SiO₂-ПГМГ-ХК и SiO₂-ПГМГ-ССК. Значительное влияние на сорбционное концентрирование ионов металлов, присутствующих в природных водах в микро- и следовых количествах будет оказывать железо, содержание которого значительно (в десятки и сотни раз) превышает содержание других ионов металлов. Высокие константы устойчивости комплексов Fe(III) с органическими реагентами обуславливают вытеснение других ионов металлов из поверхностных комплексов, имеющих более низкие значения констант устойчивости, например, Pb(II), Zn(II) и Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II). Поэтому целесообразно провести предварительное выделение из раствора ионов металлов с высокими значениями констант устойчивости перед последующим концентрированием ионов металлов, характеризующихся низкими значениями констант устойчивости с органическими реагентами, закрепленными на поверхности неорганического оксида.

Предложена система из двух последовательно соединенных между собой через тройник колонок, содержащих по 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон (рис. 6.19). Исходный раствор с pH 4,0 с помощью перистальтического насоса (4) со скоростью 0,5 мл/мин прокачивали через первую колонку. После прохождения в раствор через тройник вводили буферный раствор с pH 7,0 и пропускали через вторую колонку.

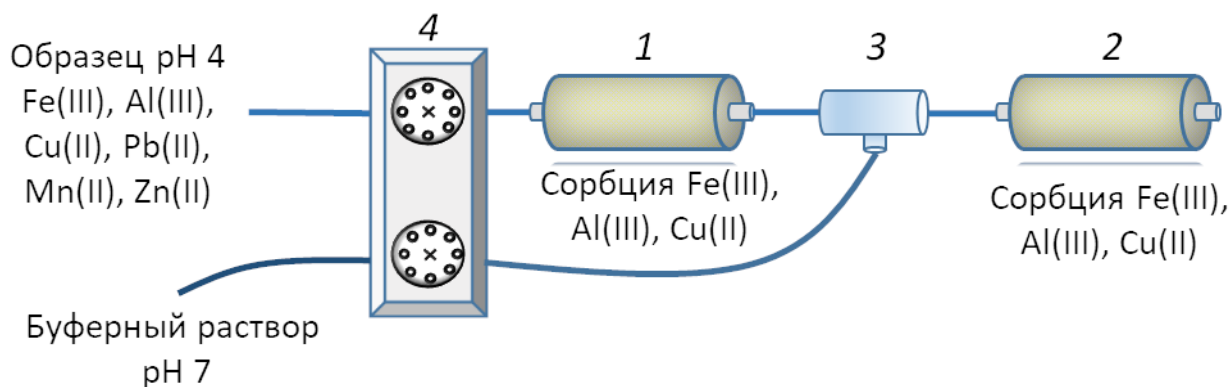


Рисунок 6.19. Схема динамического концентрирования ионов металлов с использованием двух последовательно связанных колонок, заполненных сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон

Как видно из рисунка 6.20, Al(III), Fe(III), и Cu(II) количественно извлекаются в первой колонке при pH 4,0, Pb(II), Zn(II), Mn(II) - во второй колонке при pH 7,0 (рис. 6.20).

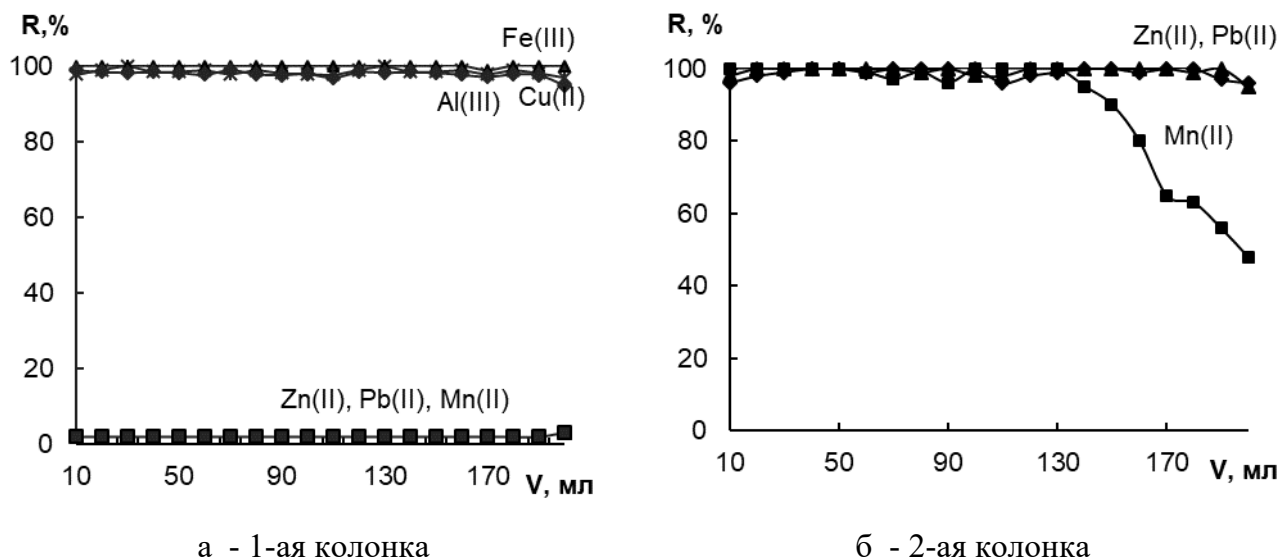


Рисунок 6.20. Выходные кривые Al(III), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) с использованием системы двух последовательно соединенных колонок: $C_{Fe} = 0,25$ мкг/мл, $C_{Al,Cu,Pb,Zn,Mn} = 0,1$ мкг/мл, 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон, $v = 1,5$ мл/мин, pH = 4,0, (а); pH = 7,0 (б)

Аналогичные схемы применены и для разделения ионов металлов сорбентами SiO₂-ПГМГ-ССК, SiO₂-ПГМГ-ХК и SiO₂-ПГМГ-АлКрС. Степени извлечения ионов металлов сорбентами с функциональными группами Тайрона, хромотроповой кислоты и ализаринового красного С в динамическом режиме из растворов с pH 4,0 и 7,0 при их внутригрупповом разделении с использованием двух колонок приведены в таблице 6.40.

Таблица 6.40. Степень извлечения (%) Al(III), Fe(III), Cu(II), Pb(II), Zn(II), Mn(II) в динамическом режиме с использованием двух сорбционных колонок ($V = 100$ мл, $C_{Me} = 0,2$ мкг/мл, $v = 1,5$ мл/мин)

Ион	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон		SiO ₂ -ПГМГ-ХК		SiO ₂ -ПГМГ-АлКрС	
	pH 4,0	pH 7,0	pH 4,0	pH 7,0	pH 4,0	pH 7,0
Al(III)	99,5	-	99,2	-	99,5	-
Fe(III)	99,5	-	99,5	-	99,5	-
Cu(II)	99,5	-	99,7	-	99,5	-
Pb(II)	2,5	96,8	96,3	3,2	98,8	-
Zn(II)	1,1	98,8	<1	99,0	2,0	97,3
Mn(II)	0,9	99,0	1,2	99,0	<1	99,0

Изменение скорости потока раствора от 0,5 до 2 мл/мин не влияло на степень извлечения ионов металлов из 200 мл раствора.

Таким образом, применение двух последовательно соединенных колонок в динамическом режиме концентрирования позволяет увеличить объем пропускаемого раствора и сократить время проведения анализа за счет увеличения скорости потока.

В качестве десорбирующего раствора использованы 5 мл 1 М HNO₃, который количественно десорбирует все ионы металлов при скорости потока 1 мл/мин (табл. 6.31). Коэффициент концентрирования при использовании 200 мл анализируемого раствора и 5 мл десорбирующего раствора равен 40. Достигаемые по разработанной методике пределы обнаружения после цикла сорбция-десорбция с учетом коэффициента концентрирования составляют 0,025 мкг/л для Cu, Pb, Co, Mn, Ni; 0,004 мкг/л для Cd; 0,15 мкг/л для Al и 0,2 мкг/л для Fe.

Сорбционно-атомно-эмиссионная методика определения Fe, Al, Cu, Zn и Mn, сочетающая их сорбционное разделение и концентрирование в динамическом режиме, десорбцию и последующее АЭС-ИСП определение, использована при анализе речных вод Красноярского края – река Буйба (сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон), река Ус (сорбент SiO₂-ПГМГ-ХК), река Енисей (сорбент SiO₂-ПГМГ-АлКрС).

Подготовка речной воды проводилась, как описано в пункте 6.4.3. Ионы металлов десорбировали пропусканием через каждую колонку по 5 мл 1 М HNO₃ и определяли их концентрацию в десорбирующем растворе методом АЭС-ИСП. Результаты определения

металлов в речных водах приведены в таблице 6.41. Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 6.41. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Fe, Al, Cu, Zn и Mn в речных водах с использованием двух последовательно соединенных колонок (сорбция: $V_{\text{воды}} = 200$ мл, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $v = 1,5$ мл/мин; десорбция: 1 М HNO_3 , $V_{\text{HNO}_3} = 5$ мл, $v = 1$ мл/мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Введено, мкг/мл	Найдено, мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л
	р. Буйба		р. Ус		р. Енисей	
Fe	-	$7,0 \pm 0,2$	-	$8,7 \pm 0,2$	-	84 ± 2
	5	$11,8 \pm 0,3$	5	$13,5 \pm 0,3$	80	164 ± 2
	10	$17,2 \pm 0,4$	10	$18,4 \pm 0,4$		
Al	-	$7,5 \pm 0,2$	-	$7,0 \pm 0,2$	-	36 ± 1
	5	$12,3 \pm 0,3$	5	$12,1 \pm 0,3$	40	75 ± 2
	10	$17,3 \pm 0,4$	10	$17,2 \pm 0,4$		
Cu	-	$2,2 \pm 0,1$	-	$0,80 \pm 0,05$	-	$0,6 \pm 0,1$
	2	$4,1 \pm 0,1$	1	$1,9 \pm 0,1$	1	$1,5 \pm 0,1$
	4	$6,3 \pm 0,2$	2	$3,0 \pm 0,1$	2	$2,5 \pm 0,1$
Zn	-	$1,2 \pm 0,1$	-	$5,0 \pm 0,2$	-	$10,0 \pm 0,3$
	1	$2,3 \pm 0,1$	5	$10,1 \pm 0,3$	5	$15,2 \pm 0,3$
	2	$3,2 \pm 0,1$	10	$14,9 \pm 0,3$	10	$20,1 \pm 0,4$
Mn	-	$0,13 \pm 0,02$	-	$0,40 \pm 0,05$	-	$6,0 \pm 0,2$
	1	$1,1 \pm 0,1$	1	$1,3 \pm 0,1$	5	$11,3 \pm 0,3$
	2	$2,1 \pm 0,1$	2	$2,4 \pm 0,1$	10	$16,1 \pm 0,4$

6.5 Разделение Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I) и их АЭС-ИСП и МС-ИСП определение

Раздельное определение химических форм элементов в природных объектах является актуальной задачей. Токсическое действие элементов на организм человека и животных определяется не только его общей концентрацией в объектах окружающей среды, но и формой, в которой они находятся. Так, например, Se(IV) и As(III), способные к связыванию с тиольными группами цистеина и метионина в составе белков-ферментов, в 10-20 раз токсичнее Se(VI) и As(V), соответственно. Соединения Cr(VI) токсичнее Cr(III).

Для разделения и определения форм элементов используют ВЭЖХ и капиллярный электрофорез. Несмотря на то, что хроматографические методы обладают рядом непревзойденных достоинств, нехроматографические методы отличаются значительно большей чувствительностью, простотой, экономичностью и доступностью. Кроме того, дополнительную трудность при анализе создает взаимный переход неорганических форм элементов друг в друга при обычных атмосферных условиях. При этом в реальных образцах природной воды протекают окислительно-восстановительные процессы, обусловленные УФ-излучением, жизнедеятельностью бактерий, наличием в воде ионов железа(II, III), что требует проведения разделения форм непосредственно на месте пробоотбора, а ВЭЖХ и капиллярный электрофорез могут быть использованы только в условиях стационарной лаборатории.

Решение этих проблем возможно с использованием сорбционного метода разделения и концентрирования форм химических элементов. Как показано в главе 4, кремнеземы, модифицированные полиаминами, за счет положительного заряда поверхности взаимодействуют по анионообменному механизму с отрицательно заряженными анионами элементов, находящихся в высших степенях окисления – Cr(VI), As(V) и Se(VI). Сорбенты с комплексообразующими органическими реагентами могут быть использованы для концентрирования форм химических элементов, в которых элементы находятся в низших степенях окисления (Cr(III), As(III), Se(IV)), а также для разделения элементов, находящихся в катионной форме, но в различных степенях окисления, например, Fe(II) и Fe(III), Cu(I) и Cu(II).

6.5.1 Сорбционное разделение и определение Cr(VI) и Cr(III)

Для разделения и определения форм хрома с предварительным концентрированием используется два основных подхода. Первый подход основан на определении общего содержания хрома, сорбционном выделении одной из форм – Cr(III) или Cr(VI) – и определении содержания другой формы хрома по вычитанию из общего содержания выделенной формы. Второй подход основан на последовательном или параллельном выделении обеих форм хрома из одной пробы раствора сорбентами различной природы, раздельном элюировании сорбированных форм и их последующем определении.

Для первого подхода для сорбционного концентрирования Cr(VI), находящего в водных растворах при pH 2–6 в виде аниона, используются преимущественно сорбенты с анионообменными, азотсодержащими функциональными группами [245-254]. Для определения общего содержания хрома присутствующий в растворе Cr(III), окисляют персульфатом калия или перекисью водорода и проводят сорбцию Cr(VI). Десорбцию Cr(VI) с сорбентов с целью его последующего определения проводят растворами гидроксида натрия или аммиака.

Для извлечения Cr(III), присутствующего в растворе в виде катионов, используют сорбенты с катионообменными или комплексообразующими группами: силикагель и магнитные наночастицы $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{-SiO}_2$ с химически закрепленными карбоксильными группами [386], кремнезем, модифицированный N,N-бис-(α -метилсалицилиден)-2,2-диметил-1,3-пропандииминном [387], кремнезем функционализированный карбоксильными группами [388]. Общий хром определяют после восстановления Cr(VI) в исходной пробе аскорбиновой кислотой или гидроксиламином. Для десорбции Cr(III) используют растворы азотной и серной кислот.

Второй подход по сорбционному выделению обеих форм хрома из одной пробы раствора преимущественно основан на сочетании подходов, предложенных для извлечения индивидуальных форм хрома. Для последовательного выделения Cr(III) и Cr(VI) из одной пробы раствора использованы катионообменные и анионообменные диски с сульфокатионитом и группами четвертичного аммониевого основания (ЧАО) [389]. Системы из двух колонок, содержащих хелатный сорбент поли-2-(5-метилизоксазол)метакриламид-со-2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфо кислота-со-дивинилбензол и анионообменник Dowex 21K с группами ЧАО [390], сорбент $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и силикагель, модифицированный 3-(2-аминоэтиламино)пропил триметоксисиланом [391] предложены для последовательного выделения Cr(III) и Cr(VI). Для параллельного извлечения Cr(III) и Cr(VI) предложено использование триметиламинопропил хлорида, смолы Amberlite XAD-16 модифицированного ацетилацетоном [392]. Формы хрома элюируют растворами азотной, хлороводородной кислот или отдельно HCl и NaOH.

Для сорбционного разделения неорганических форм хрома с последующим МС-ИСП и АЭС-ИСП определением использованы кремнеземы, модифицированные полиаминами, и количественно извлекающие Cr(VI) при pH 3,0–7,0 за счет

анионообменного механизма (раздел 4.1) и кремнезем, последовательно модифицированный ПГМГ и Арсеназо I, извлекающий по комплексообразующему механизму Cr(III) в диапазоне pH 4,5–6,5 при 90°C. Коэффициент разделения $K_{Cr(VI)/Cr(III)}$ в диапазоне pH 4,0–5,5 составляет $4,1 \cdot 10^3$ – $1,8 \cdot 10^4$, что позволяет проводить количественное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III) при использовании кремнезема, модифицированного полиаминами.

Для предотвращения окислительно-восстановительных переходов Cr(VI) в Cr(III) при проведении сорбции применяли динамический режим концентрирования.

Поскольку анионы металлов количественно десорбируются с поверхности сорбента при их обработке растворами HNO₃ (раздел 6.4.1), то данные растворы были выбраны в качестве десорбирующих для форм хрома. При пропускании 5 мл 2 М HNO₃ со скоростью потока раствора 1 мл/мин через колонку с сорбентами SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ достигается количественная десорбция Cr(VI) при комнатной температуре. С поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ-ApI, SiO₂-ПДДА-ApI Cr(III) количественно десорбируется при пропускании 5 мл 2 М HNO₃ при 90°C со скоростью потока раствора 1 мл/мин.

При ограниченной сорбционной емкости сорбента в колонке достигаемый коэффициент концентрирования зависит от объема пропускаемого раствора и концентрации в нем иона металла. При концентрировании хрома из 300 мл раствора с концентрацией 0,5 мкг/мл и его десорбции 5 мл 2 М HNO₃ коэффициент концентрирования равен 60.

Влияние сопутствующих компонентов вод на сорбцию Cr(VI) в динамическом режиме. Сорбция Cr(VI) кремнеземами, модифицированными полиаминами, осуществляется по анионообменному механизму, поэтому значительное влияние на сорбцию HCrO₄⁻ будут оказывать анионы, присутствующие в водах. Влияние анионов на сорбцию Cr(VI) исследовали на примере сорбента SiO₂-ПГМГ. Как видно из представленных на рисунка 6.21а,б выходных кривых, увеличение концентрации Cl⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, HCO₃⁻, NO₃⁻ и SO₄²⁻ ионов приводит к уменьшению пропускаемого объема раствора до точки проскока. Однозарядные анионы Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, существующие в растворах с pH 5, оказывают меньшее мешающее влияние на сорбцию Cr(VI), чем двухзарядный анион SO₄²⁻. Поэтому влияние концентрации анионов, и в первую очередь сульфат-иона, необходимо учитывать при проведении

концентрирования Cr(VI) из реальных растворов. При сорбции Cr(VI) данными сорбентами из 50 мл раствора концентрация хлорид-, фосфат-, карбонат- и нитрат-ионов не должна превышать 200 мг/л, а сульфат-ионов - 10 мг/л.

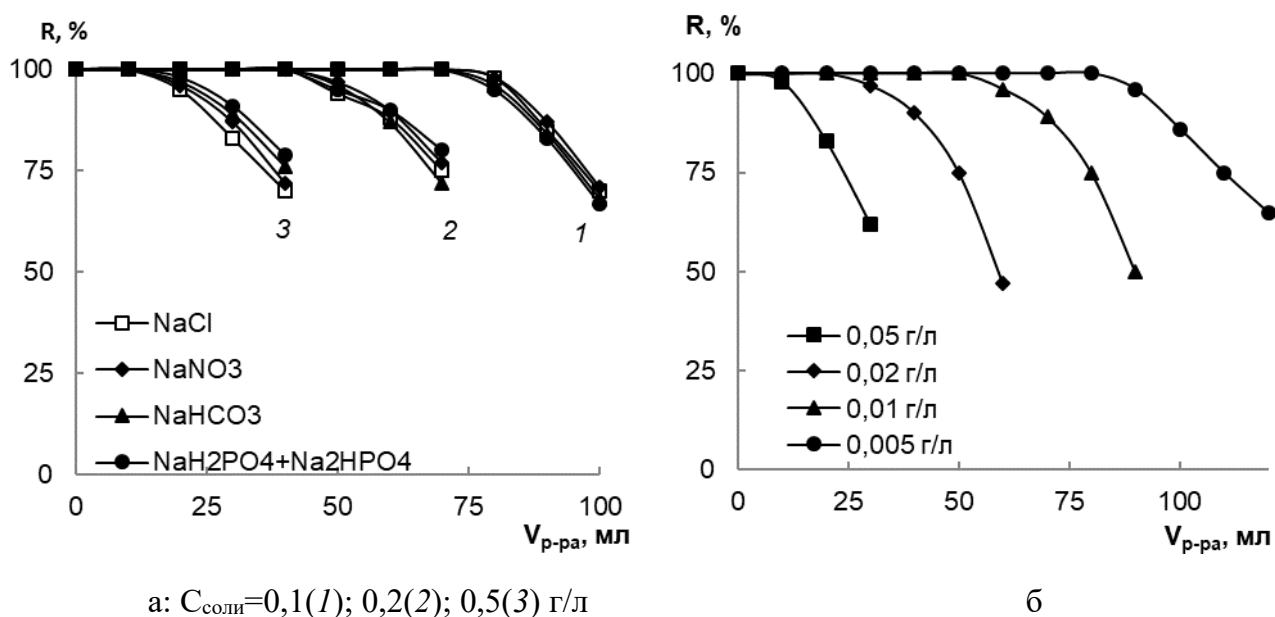


Рисунок 6.21 Влияние посторонних анионов на извлечение Cr(VI) сорбентом SiO₂-ПГМГ в зависимости от природы аниона (а) и концентрации SO₄²⁻ (б): $C_{\text{Cr}}=1,0$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}}=0,1$ г; pH 5; $v=1$ мл/мин

Определение влияния концентрации собственно катионов на сорбционное извлечение Cr(VI) представляется весьма проблематичным, поскольку при увеличении концентрации соли соответствующего катиона возрастает и концентрация аниона. Для изучения влияния природы катиона (одно- и двухзарядных) на сорбционное концентрирование Cr(VI) использовали катионы в виде хлоридных солей. Заряд катиона не влияет на сорбцию Cr(VI), а основное влияние на его сорбцию оказывает концентрация аниона, образующегося в результате диссоциации соли.

Сорбционному концентрированию Cr(III) сорбентами SiO₂-ПГМГ-АрI и SiO₂-ПДДА-АрI в динамическом режиме при 90°C и pH 5 не мешают 10⁵-кратные избытки щелочных и щелочноземельных металлов, которые не извлекаются данными сорбентами во всем исследованном диапазоне pH, а также 10³-кратные избытки цветных и ряда других металлов. Заметное извлечение сопутствующих ионов металлов сорбентом SiO₂-ПГМГ-АрI наблюдается при pH > 6. Сорбционному концентрированию Cr(III) не мешает солевой фон до 10 г/л по NaCl или Na₂SO₄.

Разделение и определение Cr(VI) и Cr(III) в техногенных водах. Полученные результаты по сорбции Cr(VI) сорбентами SiO₂-ПА и Cr(III) сорбентами SiO₂-ПА-АрI использованы для разделения форм хрома в двухколоночном варианте (рис. 6.22). В качестве сорбентов для сорбции Cr(VI) были выбраны сорбенты SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА, а для сорбции Cr(III) – SiO₂-ПГМГ-АрI и SiO₂-ПДДА-АрI, обладающие максимальной сорбционной емкостью для данных форм хрома и извлекающие обе формы хрома при pH 5.

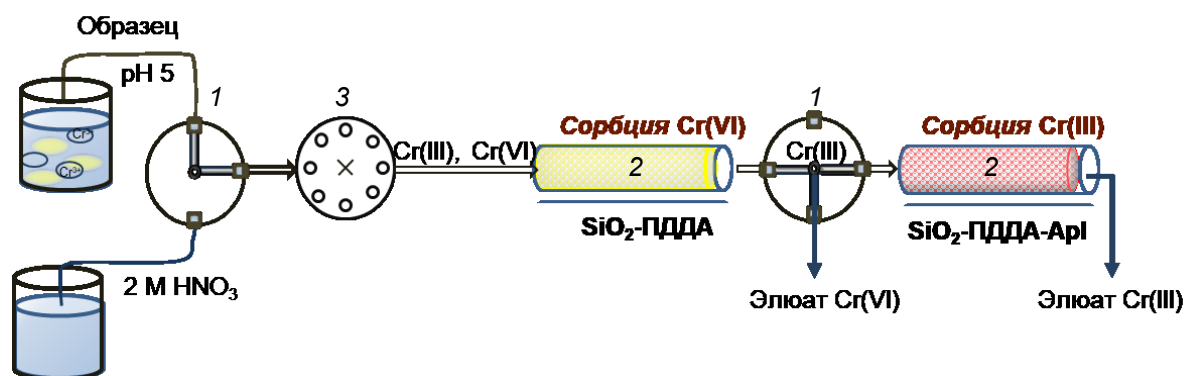


Рисунок 6.22. Двухколоночная система разделения и определения форм хрома: 1 – двухходовой кран; 2 – колонки с сорбентом; 3 – перистальтический насос

В качестве реальных объектов, содержащих одновременно Cr(VI) и Cr(III), использовали промывные и сточные воды участка пассивации нержавеющей стали гальванического производства ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия). После процедуры пассивации в растворе бихромата калия в серной кислоте стальные изделия промываются последовательно в трех ваннах проточной умягченной водой, в которую попадают Cr(VI) и Cr(III). Далее промывные воды попадают в коллектор и далее в накопительную емкость сточных вод для последующей нейтрализации. Поскольку на сорбцию Cr(VI) значительное влияние оказывают анионы, проведено определение содержания анионов в промывных водах методом капиллярного электрофореза. Содержание Cl⁻ и NO₃⁻ составляет 1,0 мг/л, SO₄²⁻ - 5,4 мг/л, H₂PO₄⁻ < 0,25 мг/л, что позволяет проводить сорбцию Cr(VI) из данных вод с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПДДА.

Аликвоту (2 мл) анализируемой промывной или сточной воды разбавляли деионизованной водой до 50 мл, добавляли NaOH до pH 5 и пропускали через систему,

приведенную на рисунке 6.22, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Первая колонка содержала 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ или SiO₂-ПДДА, вторая колонка термостатирована при 90°C и содержала 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-АрI или SiO₂-ПДДА-АрI. После прохождения анализируемого раствора через колонки отдельно пропускали по 5 мл 2 М HNO₃, через первую колонку при комнатной температуре, а через вторую при 90°C. Содержание хрома в десорбирующих растворах определяли методами МС-ИСП или АЭС-ИСП. Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) в двухколоночном варианте с использованием сорбентов SiO₂-ПГМГ и SiO₂-ПГМГ-АрI приведены в таблице 6.42.

Таблица 6.42. Результаты определения Cr(VI) и Cr(III) в технологических растворах с использованием двухколоночной системы в сравнении с сертифицированной методикой (сорбция: рН 5,0, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V_{\text{образца}} = 50$ мл, $v = 1$ мл/мин; десорбция: 5 мл 2 М HNO₃, $v = 1$ мл/мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	С _{общее} , мг/л	Найдено с использованием двухколоночной системы, мг/л				Найдено по сертифицированной методике, мг/л	
		МС-ИСП		АЭС-ИСП		Cr(VI)	Cr(III)
		Cr(VI)	Cr(III)	Cr(VI)	Cr(III)		
Промывная вода 1	26 ± 1	15,6 ± 0,6	10,1 ± 0,5	15,4 ± 0,5	10,1 ± 0,4	15,5±1,6	10,2±0,6
Промывная вода 2	9,9 ± 0,3	5,3 ± 0,2	4,5 ± 0,4	5,4 ± 0,2	4,6 ± 0,3	5,3 ± 0,5	4,5 ± 0,5
Промывная вода 3	5,5 ± 0,2	0,9 ± 0,1	4,6 ± 0,1	0,88±0,04	4,5 ± 0,2	1,06±0,12	4,5 ± 0,2
Сточная вода (коллектор)	1,93±0,07	0,93±0,08	1,05±0,05	0,96±0,04	0,97±0,05	0,51±0,13	1,10±0,06
Сточная вода (резервуар)	0,54±0,07	0,05±0,01	0,48±0,04	0,05±0,01	0,47±0,03	0,06±0,01	0,5±0,04

Как видно из таблицы, предложенные сорбенты и двухколоночная система позволяют проводить эффективное разделение форм хрома и их последующее определение в десорбирующих растворах с использованием атомно-эмиссионного и масс-спектрометрического метода. Полученные результаты для различных методов анализа характеризуются высокой правильностью, воспроизводимостью и хорошо совпадают с результатами, полученными по сертифицированной методике [393].

6.5.2 Сорбционное разделение и определение As(V) и As(III)

Общее содержание мышьяка в природных водах и технологических растворах обычно определяют атомно-спектрометрическими методами. Анализ соединений мышьяка требует разделения с использованием ионной хроматографии или ВЭЖХ, которые не столь доступны. А транспортировка образцов воды до лаборатории может привести к неконтролируемым окислительно-восстановительным процессам, поскольку высокие содержания Fe(III) и/или УФ-облучение ускоряют реакции окисления As(III) до As(V). Поэтому целесообразно применение простых методов сорбционного концентрирования непосредственно на месте отбора проб.

Существует два основных подхода к сорбционному выделению и последующему определению неорганических соединений мышьяка. Первый подход основан на сорбции и селективном определении одного из видов As(V) или As(III) с последующим определением общего содержания мышьяка. Содержание второго вида рассчитывают по разнице между общим содержанием мышьяка и содержанием обнаруженных видов.

В природных водах с диапазоном pH 4–8 As(V) присутствует в виде арсенат-ионов H_2AsO_4^- ($\text{pK}_{\text{a}1} = 2,3$), HAsO_4^{2-} ($\text{pK}_{\text{a}2} = 7,0$), поэтому для его концентрирования применяют сильноосновные аниониты [255-258] или кремнеземы, содержащие на поверхности аммонийные группы [262, 263]. As(III) присутствует в водных растворах преимущественно в виде недиссоциированной мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 ($\text{pK}_{\text{a}1} = 9,2$), поэтому для его экстракции требуется применение комплексообразующих органических реагентов или сорбентов с серосодержащими функциональными группами: магнитные частицы, функционализированные производным тиокарбогидразида [394], активированный уголь, модифицированный дитиокарбаматом пирролидина [395], кремнеземы с группами тионалида [396].

Второй подход основан на сорбции обоих соединений As(V) и As(III), их раздельном элюировании и определении в элюатах. Для разделения и определения As(III) и As(V) использовали наночастицы магнитного оксида железа, покрытые полиметакриловой кислотой [397], модифицированным полиэтиленмином оксидом графена [398]. Смешанные сорбенты, содержащие и ионообменные, и комплексообразующие группы, например, кремнезем, химически модифицированный меркапто- и аминогруппами, способны извлекать обе формы мышьяка одновременно

[399]. Разделение форм мышьяка достигается или из-за различия значений pH, необходимых для их концентрирования, или на стадии элюирования.

На основании полученных результатов для сорбционного разделения химических форм мышьяка предложено использование сорбента SiO₂-ПДДА, количественно извлекающего As(V) из водных растворов с pH 4,8–7,0 (раздел 4.1) и As(III) в виде комплекса с унитиолом в диапазоне pH 3,5–6,5 (раздел 4.3). Коэффициент разделения $K_{As(V)/As(III)}$ в данном диапазоне pH составляет $1 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^3$, что позволяет осуществить количественное сорбционное отделение As(V) от As(III) сорбентом SiO₂-ПДДА.

Степень извлечения As(V) и комплекса As(III) с унитиолом сорбентами SiO₂-ПА уменьшается с повышением кислотности раствора и достигает минимального значения в 1 М HNO₃ или 1 М HCl. Поэтому для их десорбции с поверхности сорбентов SiO₂-ПА использовали разбавленные растворы неорганических кислот: азотной и хлороводородной, действие которых заключается в протонировании арсенат-иона и SO₃-групп унитиола с образованием нейтральных молекул, которые не удерживаются аминированным кремнеземом.

При пропускании 5 мл 2 М HNO₃ или 5 мл 2 М HCl со скоростью потока раствора 1 мл/мин при комнатной температуре через колонку с сорбентом SiO₂-ПДДА, содержащим на поверхности от 1 до 50 мкг As(V) или As(III) в виде комплекса с унитиолом, достигается их количественная ($\geq 99\%$) десорбция.

Поскольку после обработки разбавленными растворами неорганических кислот полиамины остаются закрепленными на поверхности кремнезема, то возможно повторное использование сорбента SiO₂-ПДДА для извлечения As(V) или комплекса As(III) с унитиолом. Сорбент SiO₂-ПДДА выдерживает, по крайней мере, 5 циклов – «сорбция – десорбция» без снижения сорбционной способности по отношению как к As(V), так и к As(III) в виде комплекса с унитиолом.

Мешающее влияние компонентов воды. При изучении влияния состава матричных компонентов природных вод на сорбцию As(V) установлено, что катионы щелочных и щелочноземельных металлов Na(I), K(I) Ca(II), Mg(II) в 300-кратных избытках, а Mn(II), Zn(II), Cu(II), Pb(II), Co(II), Ni(II) в 100-кратных избытках не мешают извлечению As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА.

Значительное влияние на извлечение As(V) оказывает природа аниона и его концентрация (рис. 6.21). Однозарядные анионы (Cl⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻)

существующие в растворах с pH 5 оказывают меньшее и практически одинаковое влияние по сравнению с двузарядным сульфат-ионом на степень извлечения As(V) сорбентом SiO₂-ПДДА. Со снижением концентрации хлорид- и сульфат-ионов возрастает объем раствора, из которого достигается количественное извлечение As(V). Как следует из рисунка 6.23, при сорбции 1 мкг/мл As(V) из 100 мл раствора концентрация Cl⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, NO₃⁻ ионов не должна превышать 40 мг/л, а SO₄²⁻-ионов – 5 мг/л. Поэтому при проведении концентрирования As(V) необходимо учитывать концентрацию анионов. Увеличение концентрации анионов в исходном растворе будет приводить к пропорциональному уменьшению объема раствора, из которого достигается количественное извлечение As(V), а уменьшение концентрации анионов – к его увеличению.

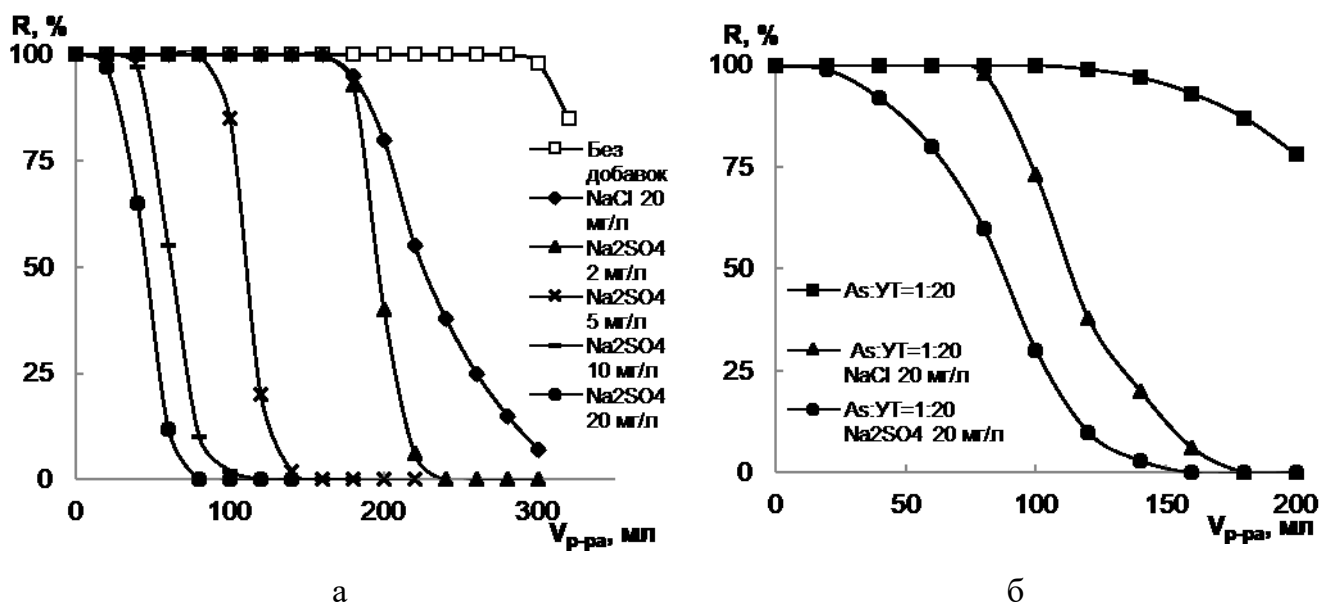


Рисунок 6.23. Выходные кривые извлечения As(V) (а) и As(III) в виде комплекса с унитиолом (б) сорбентом SiO₂-ПДДА в присутствии хлорид и сульфат-ионов различной концентрации: C_{As(V)}= 1 мкг/мл, C_{As(III)}= 0,2 мкг/мл, m_{сорб}=0,2 г, pH 5, v = 1 мл/мин

Сорбционному извлечению 0,2 мкг/мл As(III) из 50 мл раствора в виде комплекса с УТ сорбентом SiO₂-ПДДА не мешают 300-кратные избытки катионов щелочных и щелочноземельных элементов, не сорбирующихся на положительно заряженной аминированной поверхности кремнезема (раздел 4.4); 100-кратные избытки Mn(II), Co(II), Ni(II), не образующие комплексов с унитиолом при pH 5, и 20-кратные количества Zn(II), Cu(II), Pb(II), образующих в водных растворах комплексы с унитиолом состава [Me(УТ)₂]⁴⁺ и константами устойчивости logβ₂ ~ 10 [277].

Наибольшее влияние на степень извлечения комплекса As(III) с УТ сорбентом SiO₂-ПДДА оказывает двухзарядный сульфат-ион (рис. 6.23 б).

Разделение As(V) и As(III) в двухколоночном варианте. Для сорбционного разделения химических форм мышьяка и их последующего определения (рис. 6.24) с использованием сорбента SiO₂-ПДДА предложен двухколоночный вариант.

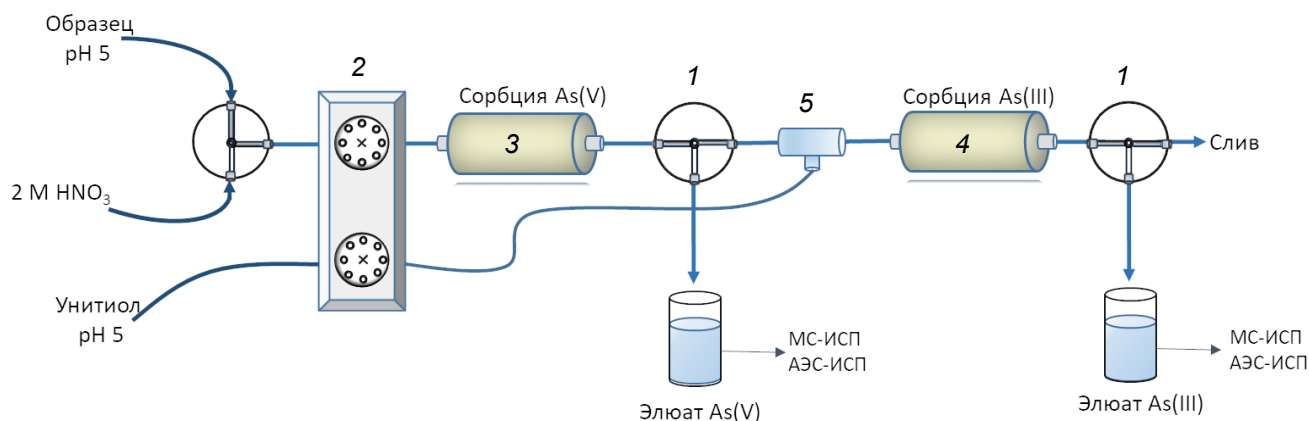


Рисунок 6.24. Двухколоночная схема разделения As(V) и As(III): 1 – двухходовой кран; 2 – перистальтический насос; 3, 4 – колонки с сорбентом; 5 - тройник

Раствор с pH 5,0, содержащий As(V) и As(III), пропускают через систему двух последовательно соединенных концентрирующих патронов (2, 3), содержащих по 0,2 г сорбента SiO₂-ПДДА, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. К раствору, прошедшему через первый патрон, через тройник (4) вводят 0,5 мМ раствор унитиола со скоростью потока раствора 1 мл /мин. В первом патроне происходит сорбция As(V), во втором – сорбция As(III) в виде его комплекса с унитиолом. Десорбцию As(V) и As(III) осуществляют раздельным пропусканием через каждый патрон по 5 мл 2 М HNO₃. Содержание мышьяка в десорбирующих растворах определяют методом АЭС-ИСП или МС-ИСП.

Сорбент в концентрирующих патронах имеет ограниченную сорбционную емкость по As(V) и As(III), поэтому достигаемый коэффициент концентрирования зависит от объема пропускаемого раствора и концентрации иона металла, при условии его количественной сорбции и десорбции. Так при извлечении 0,5 мкг/мл As(V) из 300 мл раствора и десорбции 5 мл 2 М HNO₃ коэффициент концентрирования равен 60. При сорбции As(III) из 200 мл раствора с концентрацией 0,1 мкг/мл и десорбции 5 мл 2 М

HNO_3 , коэффициент концентрирования равен 40. Достижимые пределы АЭС-ИСП обнаружения, рассчитанные по $3s$ -критерию на основании десяти измерений контрольного опыта, составляют 0,06 мкг/л для As(V) и 0,08 мкг/л для As(III), что имеет сопоставимые порядки с определением АЭС-ИСП с гидридной системой.

Правильность определения химических форм мышьяка подтверждена анализом стандартного образца состава подземной воды ERM-CA615 (Merck, Germany). Поскольку форма нахождения мышьяка в стандартном образце не указана, то содержащийся в стандартном образце мышьяк переводили в одну из его форм окислением перекисью водорода до As(V) или восстановлением до As(III) аскорбиновой кислотой. Полученные результаты характеризуются высокой правильностью определения химических форм мышьяка (табл. 6.43).

Таблица 6. 43 Результаты анализа содержания форм мышьяка в стандартном образце с использованием МС-ИСП ($n = 3$, $P = 0,95$)

Содержание As, мкг/мл		Сертифицированное содержание As, мкг/мл
As(V)	As(III)	
9,7±0,5	Не обнаружен	9,9±0,7
Не обнаружен	9,8±0,6	9,9±0,7

Определение As(V) и As(III) в природных водах. Разработанная методика использована при определении химических форм мышьяка в природных водах Республики Тыва (Россия). Формы мышьяка определяли в подземных водах, отобранных на Хову-Аксинском участке мышьяково-кобальтового месторождения летом 2016 и 2019 гг. Пробы шахтных вод были отобраны непосредственно у входа в заброшенный рудник выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» и на расстоянии 30 м и 60 м от него. Подземные воды отбирались из аржаана Онгача и колодцев поселка Сайлыг, расположенного в 3 км от комбината на территории, образованной породами, представляющими собой тело мышьяково-кобальтовых руд (протяженность рудного тела до 80 км). Пробы воды были отобраны из двух колодцев по ул. Степная и ул. Маяковского с глубины более 30 м.

Поскольку на сорбцию As(V) и As(III) в виде комплекса с унитиолом значительное влияние оказывают анионы, определено их содержание в шахтных и

колодезных водах методом капиллярного электрофореза. Среднее содержание анионов и катионов приведено в таблице 6.44.

Таблица 6.44. Среднее содержание анионов и металлов в шахтных и колодезных водах

Тип воды	рН	Содержание анионов, мг/л				Содержание металлов, мкг/л					
		HCO ₃ ⁻	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Zn	Pb	Cu	Cd	Co	Ni
Шахтные воды	7,5	54	23	15	1	<1	2,0	5,2	<1	7	5
Колодезные воды	7,7	67	8	7	Н.о.	<1	2,1	2,5	<1	5	5

Присутствующий в природных водах As(III) достаточно быстро окисляется, поэтому отбор проб вод, разделение химических форм мышьяка осуществляли непосредственно на месте отбора, а концентрирующие патроны с сорбированными формами мышьяка направлялись в лабораторию, в которой осуществлялась раздельная десорбция форм мышьяка и их АЭС-ИСП или МС-ИСП определение.

К 50 мл отобранной природной воды добавляли NaOH до рН 5 и деионизованную воду до 200 мл. Разбавление водой позволяет снизить концентрацию анионов и их влияние на степень извлечения химических форм мышьяка. Аликвоту раствора объемом 30 мл пропускали через систему двух последовательно соединенных концентрирующих патронов (рис. 6.24), содержащих по 0,2 г сорбента SiO₂-ПДДА, со скоростью потока раствора 1 мл/мин. Перед входом во вторую колонку через тройник вводили 30 мл 0,5 мМ раствора унитиола. Десорбцию As(V) с первого патрона и As(III) со второго патрона осуществляли в лабораторных условиях раздельным пропуском через патроны по 5 мл 2 М HNO₃. Содержание мышьяка в десорбирующих растворах определяли методами МС-ИСП и АЭС-ИСП, результаты определения приведены в таблицах 6.45, 6.46. Правильность полученных результатов проверяли методом введено-найденно. Как видно из таблицы, разработанная методика определения химических форм мышьяка позволяет получать правильные и воспроизводимые результаты.

Таблица 6.45. Результаты АЭС-ИСП определения химических форм мышьяка в шахтных водах комбината Хову-Аксы республики Тыва (сорбция: pH 5,0, $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г, $V_{\text{образца}} = 200$ мл, $v = 1$ мл/мин; 30 мл 0,5 мМ раствора унитиола; десорбция: 5 мл 2 М HNO_3 , $v = 1$ мл/мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	As(общ), мг/л	As(V), мг/л		As(III), мг/л		As(общ), мг/л	As(V), мг/л		As(III), мг/л		
		Введено	Найдено	Введено	Найдено		Введено	Найдено	Введено	Найдено	
	Июль 2016					Сентябрь 2016					
Выход	3,48±0,11	-	2,86±0,09	-	0,58±0,05	3,42±0,11	-	2,60±0,08	-	0,89±0,06	
		3	5,84±0,13	1	1,56±0,08		3	5,63±0,13	1	1,92±0,08	
30 м от выхода	3,43±0,10	-	2,82±0,08	-	0,53±0,05	3,32±0,10	-	2,43±0,09	-	0,83±0,07	
		3	5,82±0,13	1	1,55±0,08		3	5,44±0,13	1	1,85±0,08	
60 м от выхода	3,36±0,10	-	2,78±0,08	-	0,51±0,05	3,29±0,10	-	2,42±0,09	-	0,80±0,06	
		3	5,76±0,13	1	1,52±0,08		3	5,41±0,13	1	1,79±0,08	
		Май 2019					Август 2019				
Выход	4,01±0,12	-	3,66±0,11	-	0,35±0,04	4,73±0,13	-	4,10±0,12	-	0,7±0,06	
		3	6,70±0,18	1	1,33±0,07		3	7,0±0,2	1	1,75±0,08	
30 м от выхода	3,58±0,11	-	3,45±0,10	-	0,18±0,02	4,60±0,12	-	3,91±0,11	-	0,68±0,06	
		3	6,42±0,17	1	1,19±0,07		3	6,9±0,2	1	1,7±0,08	
60 м от выхода	3,50±0,10	-	3,30±0,10	-	0,16±0,02	4,59±0,12	-	3,88±0,11	-	0,64±0,06	
		3	6,33±0,17	1	1,15±0,07		3	6,9±0,2	1	1,61±0,08	

Таблица 6.46. Результаты МС-ИСП определения химических форм мышьяка в природной воде (природный источник Аржаан Онгача) и колодезных водах с. Сайлыг республики Тыва (сорбция: рН 5,0, $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г, $V_{\text{образца}} = 200$ мл, $v = 1$ мл/мин; 30 мл 0,5 мМ раствора унитиола; десорбция: 5 мл 2 М HNO_3 , $v = 1$ мл/мин; $n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	As(общ), мг/л	As(V), мкг/л		As(III), мкг/л		As(общ), мг/л	As(V), мкг/л		As(III), мкг/л	
		Введено	Найдено	Введено	Найдено		Введено	Найдено	Введено	Найдено
	Июль 2016					Сентябрь 2016				
Аржаан	0,26±0,05	-	0,16±0,04	-	0,11±0,03	0,51±0,07	-	0,31±0,06	-	0,21±0,05
		1	1,20±0,09	1	1,11±0,09		1	1,34±0,11	1	1,22±0,11
Колодец, ул Маяковского	4,48 ± 0,27	-	4,23±0,26	-	0,25±0,03	4,24±0,27	-	4,15±0,24	-	0,11±0,02
		3	7,21±0,38	1	1,26±0,08		3	7,17±0,38	1	1,11±0,09
Колодец, ул. Степная	3,64 ± 0,31	-	3,42±0,29	-	0,22±0,03	3,11±0,26	-	2,81±0,19	-	0,31±0,06
		3	6,42±0,54	1	1,22±0,06		3	5,83±0,49	1	1,30±0,14
Май 2019					Август 2019					
Аржаан	0,71±0,07	-	0,33±0,03	-	0,38±0,03	2,66±0,18	-	0,68±0,09	-	1,97±0,21
		1	1,30±0,09	1	1,40±0,11		1	1,67±0,12	1	3,01±0,24
Колодец, ул Маяковского	4,32±0,29	-	4,16±0,26	-	0,15±0,02	3,50±0,21	-	3,30±0,22	-	0,18±0,05
		3	7,20±0,43	1	1,14±0,12		3	6,30±0,43	1	1,20±0,08
Колодец, ул. Степная	3,23±0,28	-	3,01±0,28	-	0,21±0,02	3,31±0,24	-	3,10±0,18	-	0,24±0,04
		3	5,95±0,47	1	1,22±0,16		3	6,14±0,48	1	1,22±0,18

6.5.3 Сорбционное разделение и определение Se(VI) и Se(IV)

Разделение форм селена основано на различии в химическом поведении Se(VI) и Se(IV). Селен(VI) в водных растворах присутствует в виде селенат-ионов HSeO_4^- ($\text{pK}_{a1} = -0,3$) и SeO_4^{2-} ($\text{pK}_{a2} = 1,7$), поэтому для его концентрирования широко используют анионообменные адсорбенты, содержащие четвертичные аммониевые группы, такие как смола Dowex 1-X8 [284], алкилкремнезем, модифицированный бромидом цетилтриметиламмония [289], многостенные углеродные нанотрубки, модифицированные 3-(2-аминоэтиламино) пропилтриметоксисиланом [290], хитозан, сшитый диэтилентриамином [292].

Для извлечения Se(IV) предложены сорбенты с комплексообразующими функциональными группами. Например, Амберлит ХАД-4 с привитым 2,3-диаминонафталином [400], TiO_2 , модифицированный димеркаптоянтарной кислотой [401], сорбенты с меркаптогруппами селективно извлекают Se(IV) в присутствии Se(VI) в широком диапазоне pH [402, 403].

В случае извлечения как Se(IV), так и Se(VI) разделение форм селена также достигают на стадии десорбции с использованием селективных элюентов [257, 402].

Поскольку Se(IV) в водных растворах присутствует в виде диссоциированной по первой ступени селенистой кислоты ($\text{pK}_{a1} = 2,63$ [245]), то разделение форм селена с использованием аминированных кремнезёмов, обладающих анионообменными свойствами, представляет собой трудную задачу. Для предварительного отделения Se(IV) от Se(VI) использовали кремнезем с привитыми меркаптофенильными группами (МФС), который количественно ($R \geq 99\%$) извлекают Se(IV) из растворов в диапазоне 0,5 М HCl – pH 7 с временем установления сорбционного равновесия, не превышающем 3 мин. Данный сорбент не извлекает Se(VI) во всем изученном диапазоне pH, что позволяет осуществить количественное отделение Se(IV) от Se(VI).

При увеличении кислотности среды на графиках зависимостей степени извлечения Se(VI) от pH сорбентом SiO_2 -ПА степень его извлечения уменьшается (глава 4). Поэтому в качестве десорбирующих растворов выбраны растворы кислот. Количественная десорбция селена достигается 5 мл 2 М HNO_3 или HCl.

Для извлечения Se(IV) с поверхности МФС в качестве десорбирующего раствора выбран Унитиол, образующий прочные комплексы с Se(IV), и NaOH.

Использование 0,1–0,5 М растворов NaOH позволило добиться количественной десорбции селена; это связано с тем, что в щелочной среде происходит разрушение верхнего слоя кремнеземной матрицы, вследствие чего селен вместе с функциональными группами смывается с поверхности сорбента. Но это делает невозможным повторное использование сорбентов; кроме того, элюат является щелочным раствором, который может разрушать кварцевую систему распыления приборов для анализа методами МС-ИСП и АЭС-ИСП. Количественная десорбция селена с поверхности МФС достигается при использовании 0,25 М раствора унитиола при 50 °С.

Селективность концентрирования форм селена. На концентрирование Se(VI), который при pH 5 присутствует в растворе в анионной форме, не влияют катионы Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Cu(II), Cd (II), Zn(II), Pb(II), Mn(II), присутствующие в природной воде. Гидрокарбонат- и хлорид-ионы в концентрациях до 40 мг/л при pH 5 также не влияли на сорбцию Se(VI) (рис. 6.25а). На извлечение Se(VI) наибольшее влияние оказывают сульфат-ионы при pH 5. Снижение концентрации сульфат-ионов с 50 до 10 мг/л приводит к пятикратному увеличению объема раствора Se(VI) до точки проскока (рис. 6.25б). С уменьшением концентрации Se(VI) объем раствора, из которого он количественно извлекался, увеличивался (рисунок 6.23в). Так, при концентрации Se(VI) менее 50 мкг/л объем раствора до проскока увеличился до 200 мл.

Таким образом, в случае сорбции Se(VI) из природной воды с высоким содержанием анионов можно прибегать к разбавлению проб, что не приведет к снижению степени извлечения Se(VI).

На извлечение Se(IV) сорбентом МФС не влияет солевой фон до 50 г/л по NaCl или Na₂SO₄. МФС не извлекает Na(I), K(I), Ca(II), Mg(II), Sr(II), Al(III) в диапазоне pH 1–9. Ионы Cd(II), Zn(II), Pb(II), Ni(II) количественно извлекаются при pH > 4; извлечение Cu(II) наблюдается из слабокислых сред. Однако содержание данных ионов металлов в природных водах достаточно низкое и не влияет на извлечение Se(IV) из 200 мл раствора с концентрацией 0,5 мг/л.

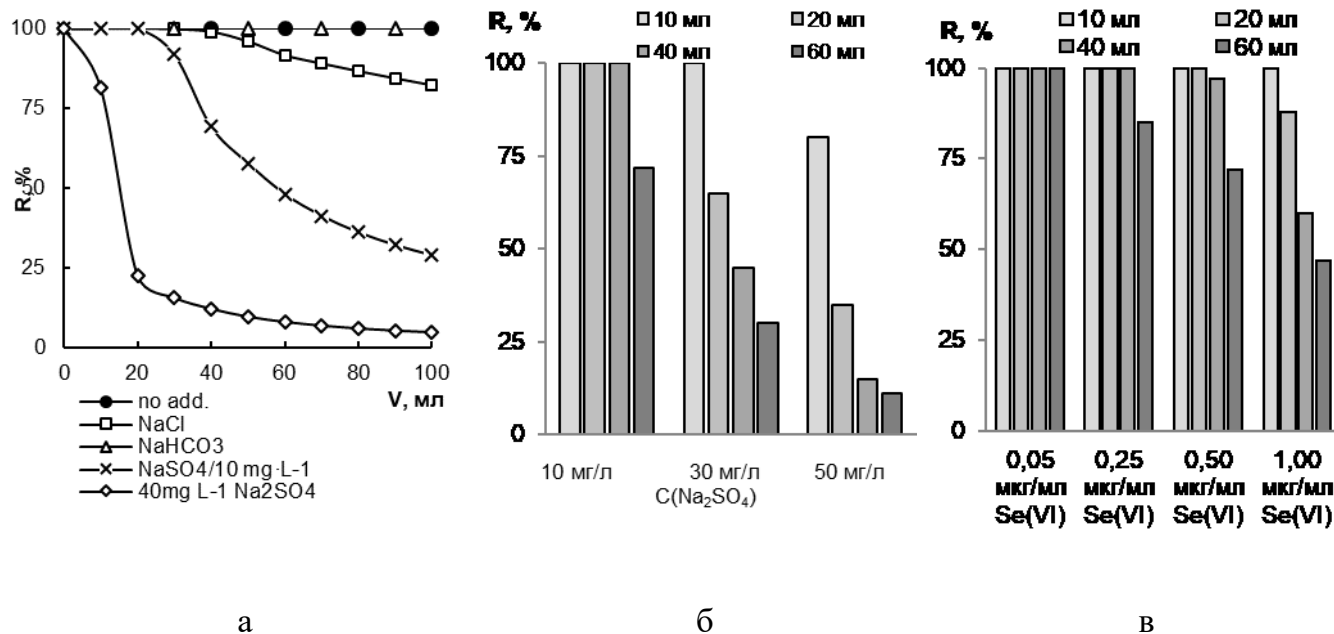


Рисунок 6.25. Влияние природы анионов (а) и их концентрации (б, в) на извлечение Se(VI) сорбентом SiO₂-ПДДГ:

б - влияние различных концентраций сульфат-иона на сорбцию 0,5 мг/л Se(VI)

в - влияние 10 мг/л на сорбцию различных концентраций Se(VI)

Сорбционно-масс-спектрометрическое определение форм селена в природных водах. Система двух последовательно связанных колонок предложена для разделения и концентрирования форм селена с последующим их отдельным элюированием и определением в элюатах методом МС-ИСП (рис. 6.26). Для сорбционного концентрирования Se(VI) использовали SiO₂-ПА, а для сорбционного концентрирования Se(IV) – кремнезем с меркаптофенильными группами. Одним из преимуществ методики является сорбция Se(VI) и Se(IV) при одинаковых условиях – pH 5.

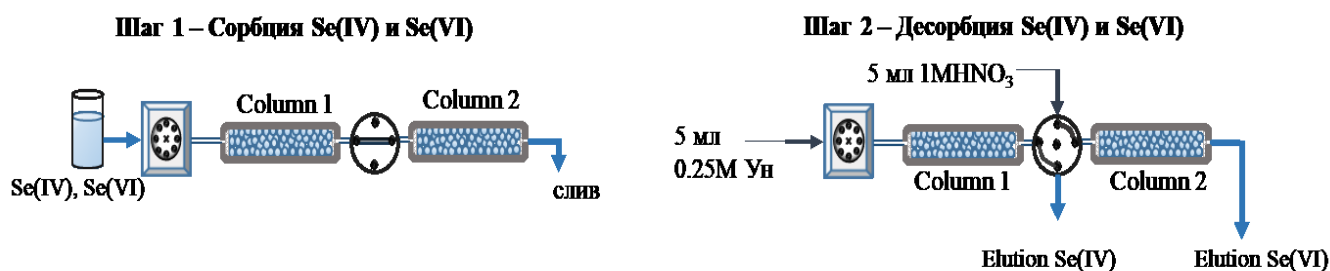


Рисунок 6.26. Схема раздельного определения форм селена в водах

Раствор (pH 5), содержащий Se(VI) и Se(IV), со скоростью потока 1 мл/мин пропускали через последовательно соединенные сорбционные стеклянные колонки. В первой колонке, заполненной 0,1 г МФС, происходила сорбция Se(IV); прошедший

раствор поступал во вторую колонку, заполненную 0,1 г кремнезема, модифицированного полиаминами (SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ или SiO_2 -ПДДА), где происходила сорбция Se(VI). Затем для разделения потоков элюентов переключали многоходовой кран. Для элюирования Se(IV) через первую колонку пропускали 5 мл 0,25 М раствора УТ при температуре 50°C, а для элюирования Se(VI) через вторую колонку – 5 мл 1 М HNO_3 . Содержание селена в элюате определяли методом МС-ИСП.

Аналитические характеристики метода оценивали в оптимальных условиях. Пределы обнаружения, рассчитанные по 3s-критерию при $n = 10$ для Se(VI) и Se(IV), составили 0,075 и 1,25 нг/л соответственно. Относительные стандартные отклонения для концентраций селена 10 нг/л и $n = 5$ составили 3,6 и 7,8% для Se(VI) и Se(IV) соответственно. При извлечении селена из 200 мл раствора с концентрацией 0,01 мг/л и десорбцией 5 мл соответствующего раствора коэффициент концентрирования равен 40.

Для проверки правильности предложенная методика использована при анализе сертифицированного эталонного материала природной воды GSBZ50029-94 с общей концентрацией селена $17,9 \pm 1,4$ мкг/л. Так как информация о химической форме селена в сертифицированном образце отсутствовала, весь селен предварительно переводили в Se(VI) путем окисления H_2O_2 . Найденное содержание селена $17,7 \pm 0,9$ мкг/л подтверждает высокую точность предлагаемого метода.

В качестве реальных образцов были взяты: хлоридно-натриевая природная минеральная вода «Мальтинская» (г. Усолъе-Сибирское, Иркутская обл., Россия); «Стельмас I,Сг» (Тульская обл., Россия), содержащая природный селен; шахтные воды выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (Хову-Аксы, Республика Тыва) и подземные воды (поселок Сайлыг, Республика Тыва). Отбор проб шахтных вод производился непосредственно у входа в шахту и на расстоянии 30 м от нее в августе 2020 и 2021 гг. Сорбционное концентрирование производили непосредственно на месте отбора проб, десорбцию и последующее определение МС-ИСП - в лаборатории. Поскольку на сорбционное извлечение Se(VI) модифицированными кремнезёмами существенное влияние оказывают сульфат-ионы, природную воду предварительно анализировали на анионы. Содержание анионов в минеральной воде было достаточно высоким (200 мг/л HCO_3^- , 500 мг/л Cl^- , 200 мг/л SO_4^{2-}), поэтому перед анализом воду разбавляли в 5 раз, доводили до pH 5 и проводили анализ так, как описано выше.

Достоверность результатов определения Se(IV) и Se(VI) с помощью предложенной двухколоночной системы в природной воде подтверждена методом «введено-найдено» (табл. 6.47). Представленные результаты показывают, что разработанная методика определения форм селена позволяет получать точные и воспроизводимые результаты и может быть использована для их определения в природной воде.

Таблица 6.47 Результаты определения содержания Se(IV) и Se(VI) в природной воде сорбционно-спектрометрическим методом с МС-ИСП окончанием (P = 95, n = 3)

Образец	Введено, мкг/л		Найдено, мкг/л	
	Se(VI)	Se(IV)	Se(VI)	Se(IV)
2020 год				
Минеральная вода	-	-	9,5 ± 0,8	0,50 ± 0,06
	10	0,5	20,0 ± 1,2	1,05 ± 0,10
Шахтная вода, 30 м от входа	-	-	0,62 ± 0,08	0,40 ± 0,05
	1	0,5	1,60 ± 0,14	0,88 ± 0,09
Шахтная вода, у входа	-	-	0,84 ± 0,09	0,55 ± 0,07
	1	0,5	1,83 ± 0,20	1,04 ± 0,11
2021 год				
Минеральная вода «Мальтинская»	-	-	14,2 ± 1,0	0,68 ± 0,08
	10	0,5	24,1 ± 1,3	1,15 ± 0,11
Минеральная вода «Стельмас»	-	-	0,91 ± 0,09	0,10 ± 0,02
	1	0,5	1,94 ± 0,20	0,58 ± 0,07
Шахтная вода, у входа	-	-	0,74 ± 0,08	0,17 ± 0,02
	1	0,5	1,75 ± 0,20	0,69 ± 0,07
Колодец, с. Сайлыг	-	-	3,60 ± 0,27	0,38 ± 0,04
	5	0,5	8,6 ± 0,6	0,88 ± 0,09

6.5.4 Сорбционное разделение и последующее определение Fe(III) и Fe(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон

Для разделения Fe(II) и Fe(III) и последующего атомно-спектрометрического определения используют различные селективные к различным химическим формам железа комплексообразующие органические реагенты, закрепленные на поверхности кремнеземов [404–409]. Кремнезем С₁₈ применяли для извлечения комплекса Fe(II) с Феррозином, а оставшееся в растворе Fe(III), определяли методом пламенной ААС. Для

извлечения Fe(III) применяют кремнеземы с функциональными группами селективными к данной форме железа – производные салициловой кислоты [405, 406], 8-гидроксихиолин [407], куркумин [409].

Как показано на рисунке 5.71, при использовании сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон наблюдаются различия в диапазонах pH количественного извлечения железа, находящегося в различных степенях окисления (pH 3–4 для Fe(III) и pH > 6 для Fe(II)) Данный эффект положен в основу разработки методики сорбционного разделения и определения форм железа в одной пробе раствора.

Поскольку в процессе извлечения Fe(III) и Fe(II) происходит окрашивание сорбента, то его определение можно проводить на поверхности сорбента с использованием спектроскопии диффузного отражения или в растворе после десорбции методом АЭС-ИСП.

Разделение форм железа проводили в динамическом режиме. Оптимальная скорость потока, не снижающая степень извлечения Fe(III) и Fe(II) из раствора, составила 0,5–1,5 мл/мин Увеличение скорости потока раствора до 2,0 мл/мин приводит к снижению степени извлечения Fe(II) до 92 %, степень извлечения Fe(III) при этом не снижалась.

Объем пропускаемого раствора, из которого сохраняется количественное извлечение Fe(III) с концентрацией 1 мкг/мл, составляет 150 мл при скорости потока 1,5 мл/мин; а Fe(II) – 110 мл. Динамическая сорбционная емкость сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон, определенная до точки проскока, составляет для Fe(III) 150 мкг/0,1 г сорбента, для Fe(II) 110 мкг/0,1 г сорбента. Более низкая сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ-Тайрон по отношению к Fe(II) связана с тем, что Тайрон образует комплексы с Fe(III) и при взаимодействии с Fe(II) часть Тайрона расходуется на его окисление.

Как показано в разделе 6.4.1, железо количественно десорбируется раствором 1 М HNO₃ объемом 5 мл или 0,5 М HNO₃ объемом 10 мл со скоростью потока 1 мл/мин.

Селективность концентрирования Fe(III) и Fe(II) Поскольку сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон извлекает из водных растворов при pH>4 некоторые цветные и тяжелые ионы металлов, то следует ожидать более низкую селективность концентрирования Fe(II) по сравнению с Fe(III).

На концентрирование 1 мкг Fe(III) из 100 мл раствора с pH 3,0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (1000), Pb²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Hg²⁺ (300), Sn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Cu²⁺ (100).

Сорбционному извлечению 1 мкг Fe(II) из 100 мл раствора с pH 6,0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (1000), Pb²⁺, Ni²⁺ (200), Zn²⁺ (150), Hg²⁺ (100), Sn²⁺, Al³⁺ (50), Cr³⁺, Cu²⁺ (10). Концентрированию Fe(III) и Fe(II) не мешает солевой фон - до 10 г/л по NaCl и 5 г/л Na₂SO₄.

Поскольку при взаимодействии с кислородом воздуха Fe(II) очень быстро окисляется до Fe(III), то была оценена возможность количественного сорбционного разделения форм железа на модельных растворах с точно известной их концентрацией.

Для этого создавали серию растворов, содержащих различное соотношение концентраций Fe(III) и Fe(II) и 100-кратные избытки щелочных и щелочноземельных металлов. Данные растворы с pH 3 объемом 20 мл пропускали через колонку, заполненную 0,1 г SiO₂-ПГМГ-Тайрон. Далее к прошедшему раствору добавляли ацетатный буферный раствор с pH 6,0 и прокачивали через вторую колонку. Для элюирования железа через каждую колонку пропускали по 10 мл 0,5 М HNO₃. Концентрацию железа в десорбирующем растворе определяли методом АЭС-ИСП (табл. 6.48). Как видно из полученных данных, при проведении сорбции в динамическом режиме количество Fe(II), окисленного до Fe(III), минимально.

Таблица 6.48. Результаты разделения Fe(III), Fe(II) и их определения в модельных растворах в динамическом режиме ($V_{\text{образца}} = 100$ мл; $v = 1,5$ мл/мин; $V_{\text{HNO}_3} = 10$ мл; $n = 5$, $P = 0,95$)

Введено, мкг		Найдено, мкг	
Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
-	5,0	0,005 ± 0,001	4,99 ± 0,06
5,0	5,0	5,05 ± 0,06	5,07 ± 0,06
5,0	-	5,00 ± 0,06	< ПрО

Разработанную методику сорбционного разделения Fe(III) и Fe(II) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон и последующего АЭС-ИСП определения апробировали при анализе форм железа в скажинных водах Красноярского края.

Разделение и определение форм железа может осуществляться в одно- и двухколоночном вариантах.

Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в одноколоночном варианте. Одноколоночный вариант используется только для выделения какой-то одной формы элемента, в данном случае при pH 3 и при пропускании 100 мл раствора со скоростью 1,5 мл/мин через колонку с 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон извлекалось только Fe(III). В прошедшем через колонку растворе методом АЭС-ИСП определяли содержание Fe(II). После десорбции Fe(III) 10 мл 0,5 М HNO₃ в десорбирующем растворе определяли содержание Fe(III) (рис. 6.27).

В подземных водах железо присутствует преимущественно в степени окисления +2. При контакте с кислородом воздуха происходит его окисление до Fe(III). С увеличением времени взаимодействия скважинных вод с кислородом воздуха количество Fe(III) в них возрастает (табл. 6.49).

Методика определения Fe(III) и Fe(II) в природных водах в двухколоночном варианте. 100 мл скважинной воды, подкисленной до pH 3,0, пропускают через систему двух колонок со скоростью 1,5 мл/мин. В раствор, прошедший через первую колонку (1), через кран (2) вводят буферный раствор с pH 6,0, который проходит через второй кран (3) и вторую колонку (4). После прохождения раствора через каждую колонку пропускают по 10 мл 0,5 М HNO₃ со скоростью 1 мл/мин и определяют в них содержание железа. В десорбирующем растворе, прошедшем через первую колонку содержится Fe(III), а в прошедшем через вторую – Fe(II).



Рисунок 6.27. Схема разделения и определения Fe(III) и Fe(II) с использованием двухколоночного варианта: колонка (1, 4), кран (2, 3)

Результаты определения Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах в одноколоночном и двухколоночном вариантах приведены в таблице 6.49. Общее содержание железа в

образцах природных вод, подкисленных HNO_3 до pH 1, определяли методом АЭС-ИСП до проведения процесса разделения и концентрирования Fe(III) и Fe(II). Разработанные методики позволяют осуществить разделение Fe(III) и Fe(II) с использованием одного сорбента – SiO_2 -ПГМГ-Тайрон.

Таблица 6.49. Результаты определения Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах с использованием SiO_2 -ПГМГ-Тайрон ($V_{\text{образца}} = 100$ мл; $v = 1,5$ мл/мин, $V_{\text{HNO}_3} = 10$ мл; $n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	Найдено железа, мкг/мл				Общее содержание, мкг/мл
	Fe(III)		Fe(II)		
	0,5 ч	6 ч	0,5 ч	6 час	
Одноколоночный вариант					
Козульский р-н, пос. Новостройка	0,302±0,006	1,34±0,02	1,84 ± 0,03	0,91±0,02	2,12±0,04
Емельяновский р-н, д. Крутая	0,112±0,002	0,65±0,01	0,95 ± 0,02	0,363±0,007	1,05±0,02
Двухколоночный вариант					
Шушенский р-н, Пос. Шушенский	0,010±0,001	0,228±0,004	0,329±0,006	0,110±0,003	0,335±0,006
Большемуртинский р-н, д. М, Кантат	0,018±0,001	0,206±0,004	0,218±0,006	0,033±0,002	0,237±0,006

6.5.5 Сорбционное разделение и определение Cu(II) и Cu(I)

Определение различных степеней окисления меди в одной пробе является проблемой в классической аналитической химии. Различия диапазонов pH количественного извлечения Cu(II) сорбентом SiO_2 -ПЭИ и Cu(I) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-КупК положено в основу разработки методики сорбционного разделения Cu(II) и Cu(I).

Количественная десорбция Cu(II) с поверхности SiO_2 -ПЭИ и Cu(I) с поверхности сорбента SiO_2 -ПГМГ-КупК в динамическом режиме достигается при пропускании через колонку 5 мл 0,5 М HNO_3 .

Селективность сорбционного извлечения Cu(II) сорбентом SiO_2 -ПЭИ и Cu(I) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-КупК исследовали в присутствии мешающих ионов с концентрацией от 1 мкг/мл до 50 мкг/мл. Влияние на сорбционное концентрирование

меди оценивали по изменению динамической сорбционной емкости сорбента до точки проскока, которые определяли по динамическим выходным кривым.

Сорбционному концентрированию 1 мг/л Cu(II) с использованием сорбента SiO₂-ПЭИ при pH 6,0 не мешают (в кратных количествах): Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (100), Mn²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺ (1). При сорбции Cu(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ присутствие ионов Ca²⁺ и Mg²⁺ с концентрацией 50 мг/л и ионов Mn²⁺ и Fe²⁺ с концентрацией 5 мг/л приводит к увеличению динамической сорбционной емкости по меди практически в два раза (рис. 6.28а). В присутствии перечисленных ионов пропускаемый объем до точки проскока увеличивается с 40 до 70 мл, при этом динамическая сорбционная емкость увеличивается с 200 до 350 мкг Cu(II) на 0,1 г сорбента. Концентрированию меди не мешает солевой фон, создаваемый до 50 г/л по Cl⁻, 20 г/л SO₄²⁻ и 10 г/л NO₃⁻, S₂O₃²⁻, PO₄³⁻ (рис. 6.28б).

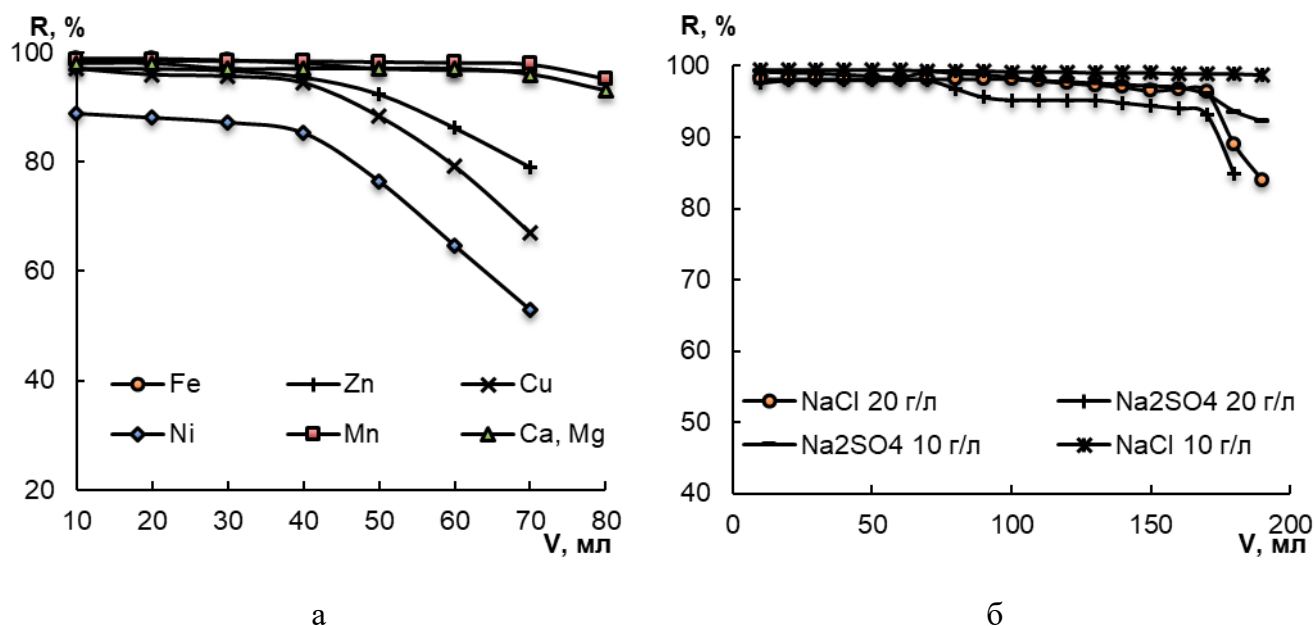


Рисунок. 6.28 Влияние катионов (а) и анионов (б) на извлечение Cu(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ: $m_{\text{сорб}}=0,1$ г, $C_{\text{Cu}}=1,0$ мг/л; $C_{\text{Ca, Mg}}=50,0$ мг/л; $C_{\text{Fe, Mn}}=5,0$ мг/л

Определению 0,2 мг/л Cu(I) на 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-КупК при pH 4 не мешают в кратных количествах: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ (10³), Fe²⁺, Pb²⁺ (50), Al³⁺ (25), Co²⁺ (12); солевой фон до 20 мг/л создаваемый HCO₃⁻, SO₄²⁻.

Сорбционное разделение Cu(I) и Cu(II). Максимальное различие достигается при сорбции Cu(I) сорбентом SiO₂-ПГМГ-КупК при pH 4 и последующем сорбционном

концентрировании Cu(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ при pH 6. Схема разделения представлена на рисунке 6.29.

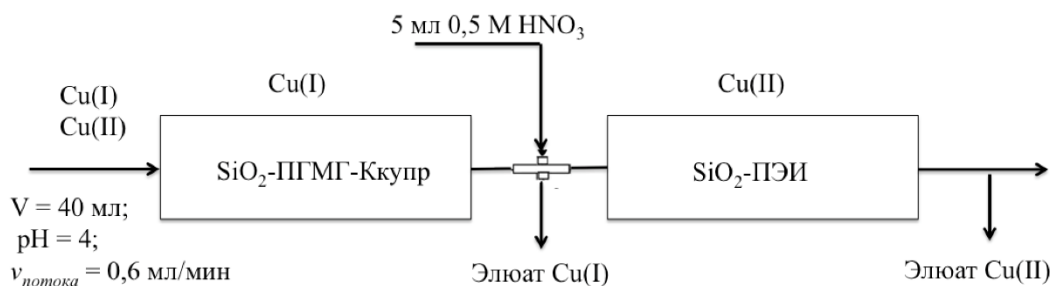


Рисунок 6.29. Условная схема сорбционного разделения Cu(I) и Cu(II)

Анализируемый раствор объемом 100 мл с pH 4, содержащий обе формы меди, пропускали через систему двух последовательно соединенных колонок со скоростью 0,6 мл/мин. В первой колонке, заполненной 0,1 г сорбента SiO₂-ПГМГ-КупК, происходила сорбция Cu(I); к прошедшему через первую колонку раствору добавляли 5 мл буферного раствора с pH 6 и пропускали его через вторую колонку, содержащую 0,1 г сорбента SiO₂-ПЭИ, на котором осуществляется сорбция Cu(II). Для АЭС-ИСП определения меди через первую и вторую колонку пропускали 0,5 М HNO₃ для десорбции Cu(I) и Cu(II). Проверку эффективности двухколоночного варианта разделения и концентрирования форм меди проверяли при анализе модельных растворов, содержащих различные количества Cu(II) и Cu(I). Результаты определения приведены в таблице 6.50.

Таблица 6.50 Результаты сорбционного разделения и последующего АЭС-ИСП определения Cu(I) и Cu(II) (V_{образца} = 100 мл; v = 0,6 мл/мин, V_{HNO₃} = 10 мл; n = 5, P = 0,95)

Введено, мг/л		Общее содержание, мг/л	Найдено, мг/л	
Cu(I)	Cu(II)		Cu(I)	Cu(II)
1	1	1,96 ± 0,06	0,78 ± 0,05	1,2 ± 0,1
0,5	5,0	5,5 ± 0,1	0,44 ± 0,04	5,0 ± 0,2
5,0	0,5	5,5 ± 0,1	4,3 ± 0,2	0,9 ± 0,1

Заключение к главе 6

С использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, последовательно модифицированных полимерными полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов, разработан комплекс методик сорбционно-спектрометрического определения химических элементов с атомно-спектроскопическими (атомная эмиссия, масс-спектрометрия) и молекулярно-спектроскопическими (спектрокопия диффузного отражения, люминесценция) окончаниями.

Закрепление специфических или высокоселективных реагентов определяет высокую селективность выделения элементов, а концентрирование обеспечивает достижение низких и сверхнизких их пределов обнаружения. С использованием предложенных сорбентов разработаны методики сорбционно-люминесцентного, сорбционно-фотометрического и тест-определения элементов, характеризующиеся пределами их обнаружения на уровне единиц и десятых долей микрограмма в литре. По достигаемым пределам обнаружения сорбционно-люминесцентные, сорбционно-фотометрические и тест-методики не уступают пределам обнаружения, достигаемым методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и превосходят пределы обнаружения, достигаемые методом пламенной атомно-абсорбционной спектрометрии.

Сорбенты с закрепленными групповыми реагентами позволяют проводить эффективное групповое концентрирование элементов, их последующее элюирование разбавленными растворами неорганических кислот и определение в десорбирующих растворах многоэлементными методами анализа (атомная эмиссия и масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), что расширяет возможности данных методов анализа за счет повышения селективности определения и снижения пределов обнаружения элементов. Показано, что при условии количественного сорбционного концентрирования элементов и их количественной десорбции коэффициент концентрирования равен отношению исходного и десорбирующего растворов. Увеличение объема пропускаемого через колонку раствора позволяет в 40 раз снизить пределы обнаружения элементов.

Различие в константах устойчивости поверхностных комплексов ионов металлов с закрепленными реагентами позволили разработать методики внутригруппового

разделения ионов цветных и тяжелых металлов в природных водах с использованием системы из двух последовательно соединенных миниколонок, содержащих кремнеземы, последовательно модифицированные полиаминами и О,О-содержащими органическими реагентами.

Двухколоночная система с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами, и кремнеземов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, использованы для разделения и АЭС-ИСП и МС-ИСП определения форм химических элементов: Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I)

ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

На основании рассмотрения свойств неорганических оксидов, закрепления на их поверхности полимерных полиаминов, и далее закрепление сульфо- или карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на аминированной поверхности неорганических оксидов предложен способ получения высокоэффективных и селективных сорбентов с использованием доступных реагентов и матриц [410, 411]. Использование неорганических оксидов в качестве основы для синтеза сорбентов определялось их распространенностью, доступностью, широкими текстурными характеристиками. Принципиальным отличием предлагаемого подхода к синтезу сорбентов на основе неорганических оксидов является создание на их поверхности слоя полиаминов, придающих поверхности положительный заряд. Последующее закрепление сульфопроизводных органических реагентов на предварительно аминированной поверхности позволяет создать сорбенты с заданными сорбционными и аналитическими характеристиками.

Сорбенты с селективными реагентами, закрепленными на поверхности аминированных неорганических оксидов, и образующими интенсивно окрашенные поверхностные комплексные соединения с выделяемым ионом металла, использованы при разработке методик сорбционно-фотометрического и тест-определения элементов [412-441], а сорбенты с реагентами, образующими люминесцирующие поверхностные комплексные соединения использованы при разработке методик сорбционно-люминесцентного определения элементов непосредственно в фазе сорбентов [442, 443]. По достигаемым пределам обнаружения методики сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного определения элементов (единицы и десятые доли микрограмма в литре) не уступают пределам обнаружения, достигаемыми прямыми атомно-спектроскопическими методами. Следует отметить, что в ряде случаев, по достигаемым пределам обнаружения, методики тест-определения элементов [413-417, 424, 426] не уступают пределам обнаружения, достигаемым методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и превосходят пределы обнаружения, достигаемые методом пламенной атомно-абсорбционной спектроскопии. Методики сорбционно-фотометрического и тест-определения элементов с использованием сорбентов на основе оксидов алюминия, титана и циркония характеризуются более высокими пределами обнаружения и более узкими диапазонами

определяемых содержаний [418, 419, 421], чем аналогичные сорбенты на основе оксида кремния [415-417, 420, 422].

Сорбенты с закрепленными групповыми комплексообразующими органическими реагентами позволяют проводить эффективное групповое концентрирование элементов, их последующее элюирование разбавленными растворами неорганических кислот и определение в десорбирующих растворах методом атомно-эмиссионной спектроскопии и масс-спектрометрии [444-449] с индуктивно связанной плазмой. Различия в константах устойчивости поверхностных комплексов различных ионов металлов с закрепленными реагентами позволили разработать методики внутригруппового разделения ионов цветных и тяжелых металлов [445] при их определении в природных водах.

Предложенный подход позволяет использовать синтезированные сорбенты для разделения и последующего определения форм химических элементов, например, кремнезем, модифицированный полиаминами и тайроном, позволяет разделить и определить Fe(III) и Fe(II) [425, 446-450]. Различия в кинетике сорбции Cu(II) и Cu(I) сорбентом SiO₂-ПЭИ может эффективно использоваться для разделения форм меди в растворах в зависимости от степени ее окисления. Кремнеземы, модифицированные полиаминами, обладающие высокими анионообменными свойствами, применены для отделения Cr(VI), As(V) и Se(VI) от Cr(III), As(III) и Se(IV) [451-454] и концентрирования As(III) в виде комплекса с унитиолом [452].

Предложенная двухколоночная система с использованием кремнеземов, модифицированных полиаминами, и кремнеземов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, использованы для последовательного разделения и АЭС-ИСП и МС-ИСП определения форм химических элементов: Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV), Fe(III) и Fe(II), Cu(II) и Cu(I) [425, 446, 450-454].

ВЫВОДЫ

1. Разработан простой способ получения высокоэффективных сорбентов последовательным модифицированием поверхности неорганических оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2) полимерными полиаминами, имеющими в своем составе гуанидиновую группу (полигексаметиленгуанидин и поли(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) или группу четвертичного аммониевого основания (поли(диаллилдиметиламмоний) и полибрен), а также полиэтиленимином и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов.

2. Методом капиллярного электрофореза установлено, что на поверхности неорганических оксидов наиболее прочно закрепляются олигомерные формы полиаминов с максимальной молекулярной массой линейного строения. Закрепление полиаминов на поверхности неорганических оксидов подтверждено дифференциально-термическим анализом, ИК-спектроскопией, элементным анализом, электронной микроскопией с системой микроанализа.

3. Определены условия сорбционного извлечения комплексообразующих сульфо- и карбоксипроизводных органических реагентов неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами, в зависимости от природы матрицы сорбента, природы закрепленного полиамина, природы и концентрации реагента, количества сульфогрупп в его составе. Показано, что диапазон рН количественного извлечения сульфопроизводных органических реагентов возрастает с увеличением количества сульфогрупп и сдвигается в более кислую область, а сорбционное извлечение карбоксипроизводных органических реагентов по сравнению с их сульфированными аналогами наблюдается в более узком диапазоне, сдвинутом в область бóльших значений рН. С увеличением размера молекулы реагента и количества сульфо- или карбоксигрупп в его составе сорбционная емкость по органическим реагентам уменьшается, а устойчивость его закрепления к воздействию слабокислых и высокосолевых растворов возвозрастает. Сорбционная емкость сорбентов SiO_2 -ПА по отношению к сульфопроизводным органических реагентов определяется количеством закрепленного полиамина (количеством поверхностных анионообменных центров) и зарядом реагента. На поверхности аминированного неорганического оксида возможно закрепление любого контролируемого количества органического реагента, не превышающего количества анионообменных центров. Показано, что Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2

имеют на поверхности Льюисовские активные центры, способные к взаимодействию с O-содержащими органическими реагентами.

4. Показана возможность использования неорганических оксидов, модифицированных полиаминами, в качестве анионообменников при концентрировании анионных форм Cr(VI), As(V), Se(VI), хлорокомплексов платиновых металлов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), анионных комплексов As(III), Se(IV), Pd(II) с унитиолом. Сорбционная емкость аминированного кремнезема по отношению к извлекаемой анионной форме элемента зависит от природы и поверхностной концентрации полиамина и увеличивается в ряду $\text{SiO}_2\text{-ПБ} < \text{SiO}_2\text{-ПДДГ} < \text{SiO}_2\text{-ПГМГ} < \text{SiO}_2\text{-ПДДА} < \text{SiO}_2\text{-ПЭИ}$. Показана возможность сорбционного отделения Cr(VI), As(V), Se(VI) от Cr(III), As(III), Se(IV) с использованием кремнезема, модифицированного полиаминами.

5. Определены оптимальные условия сорбционного концентрирования Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Al(III), Mn(II), Cr(III), Cd(II), Tb(III), Eu(III), Pd(II), Ag(II), Pt(IV), Au(I) в статическом и динамическом режимах в зависимости от природы неорганического оксида, природы и поверхностной концентрации органического реагента, pH раствора, времени контакта фаз. Диапазон pH количественного извлечения ионов металлов уменьшается, а время установления сорбционного равновесия увеличивается в ряду сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \approx \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, модифицированных одним и тем же реагентом. С увеличением поверхностной концентрации реагента время установления сорбционного равновесия уменьшается, а диапазон pH количественного извлечения расширяется и сдвигается в кислую область.

6. Сорбционная емкость неорганических оксидов, последовательно модифицированных полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих реагентов, по иону металла определяется поверхностной концентрацией реагента и координационным числом иона металла, при этом независимо от поверхностной концентрации реагента на поверхности сорбентов образуются координационно-насыщенные комплексные соединения. Спектроскопические характеристики поверхностных комплексов ионов металлов с органическими реагентами (спектры диффузного отражения, спектры возбуждения люминесценции и люминесценции) идентичны спектроскопическим характеристикам соответствующих комплексов в водном растворе.

7. С использованием синтезированных сорбентов разработан комплекс комбинированных методик сорбционно-спектроскопического и тест-определения химических элементов в объектах различного вещественного состава и агрегатного состояния, как непосредственно в фазе сорбента, так и в десорбирующих растворах. Установлены факторы, влияющие на метрологические характеристики разработанных методик: природа неорганического оксида, количество закрепленного органического реагента, масса сорбента. Показано, что при переходе от сорбентов на основе SiO_2 к сорбентам на основе Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 происходит увеличения пределов обнаружения элементов при сорбционно-фотометрическом и тест-определении. При использовании сорбентов с функциональными группами, имеющими собственную окраску, увеличение их концентрации на поверхности приводит к увеличению предела обнаружения.

Разработаны методики:

- сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III), Ni(II), Pd(II) в варианте спектроскопии диффузного отражения с пределами обнаружения 0,005-0,1 мкг/0,1 г сорбента;

- тест-определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Co(III), Pd(II) в варианте цветowych шкал и индикаторных трубок с минимальной визуально определяемой концентрацией на уровне 1 мкг/л;

- сорбционно-люминесцентного определения Cd(II), Zn(II), Tb(III), Eu(III) при комнатной температуре и низкотемпературного сорбционно-люминесцентного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) в фазе сорбентов с пределами обнаружения 0,0005-0,5 мкг/0,1 г сорбента;

- сорбционно-атомно-эмиссионного, сорбционно-масс-спектрометрического (с индуктивно связанной плазмой) определения Fe, Cu, Zn, Co, Ni, Pb, Al, Mn, Cr, Cd, Ir, Pd, Pt в десорбирующих растворах с пределами обнаружения на уровне $n \cdot 10^{-3}$ - $n \cdot 10^{-4}$ мг/л;

- сорбционного разделения Cr, As, Se, Fe, Cu, находящихся в различных степенях окисления, с использованием двухколоночной системы концентрирования и их последующего АЭС-ИСП и МС-ИСП определения в десорбирующих растворах.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

АОЦ - анионообменный центр

АлКрС – Ализариновый красный С, диоксо-1,2-дигидроксо-антрахинон-3-сульфоукснота натрневая соль

АлКомп – Ализарин-комплексон, [(1,2-диокси-2-антрахинонил)метил]иминодиуксуната кнслота

АрI – Арсеназо I, 1,8-дндроксн-2-(2'-арснофеннлазо)-нафталин-3,6-днсульфокнслота;

БФС – БатофенС, 4,7-днфеннл-1,10-фенантролннднсульфокнслота

БКС – БатокупрС, 2,9-днметнл-4,7-днфеннл-1,10-фенантролннднсульфокнслота

ДнпК – 2,2'-днпнрндл-4,4'-днкарбонвая кнслота

ДОС – днпазон опрелеляемых содераннн

КупК – 2,2'-днхннолнл-4,4'-днкарбонвая кнслота

МБИ – 2-меркаптобензнмндазол-5-сульфокнслота

НРС – Ннтрозо-Р-соль, 1-ннтрозо-2-нафтол-3,6-днсульфокнслота дннатрневая соль

ННС – Ннтрозо-Н-соль, 2-ннтрозо-1-нафтол-4-сульфнкнслота натрневая соль

НКС – Ннтрозо-К-соль, 2-ннтрозо-1-нафтол-3,6-днсульфокнслота дннатрневая соль

ОкХС – 8-гндрокснхннолнн-5-сульфокнслота

ОкХК – 8-гндрокснхннолнн-2-карбокнкнслота

ПА – полнамнны

ПБ – гексаметрнн бромнд (полнбрнн)

ПГМГ – полнгексаметнленгуаннднн

ПГМБГ – полнгексаметнленбнгуаннднн

ПДДГ – полн-(4,9-дноксадодекан-1,12-гуаннднн)

ПДДА – полн(дналлнлднметнламмоннн)

ПЭИ – полнэтнленнмнн

ПрО – прелел обнаруженн

СДО – спектр днффузнго отраженн

СЛО – сорбцнонн-люмннесцентное опрелеленне

ССК – сульфосалнцнловая кнслота, 2-гндроксн-5-сульфобензонная кнслота

СФ-СДО – сорбцнонн-фотометрнческогго опрелеленн в варнанте спектроскопнн днффузнго отраженн

Тайрон – 4,5-днгндрокснбензол-1,3-днсульфокнслота дннатрневая соль

ТНЗ – точка нулевогго заряда

УТ – 2,3-днмеркаптопропан-1-сульфокнслота

Ферн С, ФС – 3-(2-пнрндл)-5,6-дн(2-фурнл)-1,2,4-трназнн-5',5''-днсульфокнслота

Феррознн, Фз – 3-(2-пнрндл)-5,6-днфеннл-1,2,4-трназнн-4',4''-днсульфокнслота

Феррон – 7-1-8-гндрокснхннолнн-5-сульфокнслота

ХК – хромотроповая кнслота, 1,8-дноксннафталин-3,6-днсульфокнслота

SS – ткань Supersil S

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poole C.F., Poole S.K. *Comprehensive Sampling and Sample Preparation. Analytical Techniques for Scientists* – Amsterdam, The Netherlands: Elsevier 2012. – 320 p.
2. Buszewski B., Szultka M. Past, Present, and Future of Solid Phase Extraction: A Review // *Critical Reviews in Analytical Chemistry*. – 2012. – V. 42, № 3. – P. 198–213.
3. Ansari S. A., Mohapatra P. K. A review on solid phase extraction of actinides and lanthanides with amide based extractants // *Journal of Chromatography A*. – 2017. – V. 1499. – P. 1–20.
4. Li Z., Yu B., Cong H., Yuan H., Peng Q. Recent development and application of solid phase extraction materials. Recent development and application // *Reviews on Advanced Materials Science*. – 2017. – V. 48. – P. 87–11.
6. Fontanals N., Marcé R. M., Borrull F. Materials for Solid-Phase Extraction of Organic Compounds // *Separations*. – 2019. V. 6, № 4. – P. 56-83.
7. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов / Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Наука, 2007. – 320 с.
8. Цизин Г.И., Статкус М.А. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов в динамических условиях. – М.: ЛЕНАНД, 2016 – 480 с.
9. Babel S. Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review // *Journal of Hazardous Materials*. – 2003. – V. 97. – P. 219–243.
10. Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W., Babel S. Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals // *Science of The Total Environment*. – 2006. V. 366, № 2-3. P. 409–426.
11. Hokkanen S., Bhatnagar A., Sillanpää M. A review on modification methods to cellulose-based adsorbents to improve adsorption capacity // *Water Research*. – 2016. – V. 91 – P. 156–173.
12. Roy D., Semsarilar M., Guthrie J. T., Perrier S. Cellulose modification by polymer grafting: a review // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – V. 38, № 7. – P. 2046–2064.
13. D' Halluin M., Rull-Barrull J., Bretel G., Labrugère C., Le Grogne E., Felpin F.-X. Chemically Modified Cellulose Filter Paper for Heavy Metal Remediation in Water // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2017. – V. 5, № 2. – P. 1965–1973.

14. Щербинина Н.И., Мясоедова Г.В., Савин С.Б. Волокнистые комплексообразующие сорбенты в неорганическом анализе // Журнал аналитической химии. – 1988. – Т. 43, № 12. – С. 2117–2131
15. Bao S., Tang Y., Zhang Y., Liang L. Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins // Chemical Engineering & Technology. – 2016. –V. 39, №8. – P. 1377–1392.
16. Silva R. A., Hawboldt K., Zhang Y. Application of resins with functional groups in the separation of metal ions/species – a review // Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review. – 2018. – V. 39, №1. – P. 1–19.
17. Cyganowski, P., Dzimitrowicz, A. A Mini-Review on Anion Exchange and Chelating Polymers for Applications in Hydrometallurgy, Environmental Protection, and Biomedicine // Polymers. – 2020. –V. 12, № 4. – P. 784–804.
18. Page M.J., Soldenhoff K., Ogden M.D. Comparative study of the application of chelating resins for rare earth recovery // Hydrometallurgy. – 2017. – V. 169. – P. 275–281.
19. Herrera-Herrera A.V., González-Curbelo M.Á., Hernández-Borges J., Rodríguez-Delgado M.Á. Carbon nanotubes applications in separation science: A review // Analytica Chimica Acta. – 2012 – V. 734. –P. 1– 30.
20. Herrero-Latorre C., Barciela-García J., García-Martín S., Peña-Creciente R.M., Otárola-Jiménez J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A Review // Analytica Chimica Acta. – 2015. –V. 892. – P.10–26.
21. Aguilar-Arteaga K., Rodriguez J.A., Barrado E. Magnetic solids in analytical chemistry: A review // Analytica Chimica Acta. – 2010. – V. 674. – P. 157–165.
22. Giakisikli G., Anthemidis A. N. Magnetic materials as sorbents for metal/metalloid preconcentration and/or separation. A review // Analytica Chimica Acta. – 2013. – V. 789. –P. 1–16.
23. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Нестеренко П.Н. Химически модифицированные кремнеземы и их применение в неорганическом анализе // Журнал аналитической химии. – 1983. – Т.38, № 9. – С. 1684–1705.
24. Kupiec K., P. Konieczka, Namieśnik J. Characteristics, Chemical Modification Processes as well as the Application of Silica and its Modified Forms // Critical Reviews in Analytical Chemistry. – 2009. – V. 392. – P. 60–69.

25. Jal P.K., Patel S., Mishra B.K. Chemical modification of silica surface by immobilization of functional groups for extractive concentration of metal ions // *Talanta*. – 2004. – V. 62, № 5. – P. 1005–1028.
26. Zougagh M., Cano Pavón J.M., Garcia de Torres A. Chelating sorbents based on silica gel and their application in atomic spectrometry // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2005. – V. 381, № 6. – 1103– 1113.
27. Spivakov B. Ya., Malofeeva G. I., Petrukhin O. M. Solid-Phase Extraction on Alkyl-bonded Silica Gels in Inorganic Analysis // *Analytical sciences*. – 2006. – V. 22. – P. 503–519.
28. Dugheri S., Marrubini G., Mucci N. A review of micro-solid-phase extraction techniques and devices applied in sample pretreatment coupled with chromatographic analysis // *Acta Chromatographica*. – 2020. –V. 33, № 2. – P. 99–111.
29. Namera A., Miyazaki S., Saito T., Nakamoto A. Monolithic silica with HPLC separation and solid phase extraction materials for determination of drugs in biological materials // *Analytical Methods*. – 2011. – V. 3, № 10. – P. 2189–2200.
30. Shahata M. M. Adsorption of some heavy metal ions by used different immobilized substances on silica gel // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2016 – V. 9, № 6. – P. 755–763.
31. Losev V., Elsuf'ev E., Borodina E., Buyko O., Maznyak N., Trofimchuk A. Silicas Chemically Modified with Sulfur-Containing Groups for Separation and Preconcentration of Precious Metals Followed by Spectrometric Determination // *Minerals*. – 2021. – V. 11, № 5. – P. 481–496.
32. Чукин Г.Д. Химия поверхности и строение дисперсного кремнезёма. – М.:Типография Паладин, ООО «Принта», 2008. – 172 с.
33. Лисичкин Г.В., Кудрявцев Г.В., Сердан А.А. и др. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии / Под ред. Г.В. Лисичкина. – М.: Химия, 1985. – 246 с.
34. Vansant E.F., Van Der Voort P., Vrancken K.C. Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface. Chapter 4. Quantification of the silanol number – Amsterdam, The Netherlands: Elsevier Science, 1995. – 553 p (pp. 79–91).
35. Зайцев В.Н. Комплексообразующие кремнеземы: синтез, строение привитого слоя и химия поверхности. – Харьков. Фолио, 1997. – 239 с.
36. Айлер Р.К. Химия кремнезема. – М.: Мир, 1982. – Ч. 1. – 416 с.

37. Г.В. Лисичкин, А.Ю. Фадеев, А.А. Сердан, П.Н. Нестеренко, П.Г. Мингалев, Д. Б. Фурман. Химия привитых поверхностных соединений / Под ред Г.В. Лисичкина. М.: Физматлит. 2003. – 592 с.
38. Zhuravlev L. T. The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2000. – V. 173, № 1-3. – P. 1–38.
39. Киселев А.В., Лыгин В.И. Инфракрасные спектры поверхностных соединений и адсорбированных веществ. – М: Наука, 1972. – 459 с
40. К. Танабе. Твердые кислоты и основания. – М. Мир, 1973. – 184 с.
41. Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2018. – 251. – P. 115–138.
42. Szymanek, K., Charmas, R. Piasecki, W. Investigations of mechanism of Ca²⁺ adsorption on silica and alumina based on Ca-ISE monitoring, potentiometric titration, electrokinetic measurements and surface complexation modeling // *Adsorption* – 2021. – 27. – P. 105–115.
43. Milonjić S.K., Cerović L.S., Cokesa D.M., Zec S.: The influence of cationic impurities in silica on its crystallization and point of zero charge // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 309, №1. – P. 155–159.
44. Goyne K.W.; Zimmerman A.R.; Newalkar B.L.; Komarneni S.; Brantley S.L.; Chorover J. Surface charge of variable porosity Al₂O₃(s) and SiO₂(s) adsorbents // *Journal of Porous Materials*. – 2002. –V. 9. – P. 243–256.
45. Huang Ch., Jiang Z., Hu B. Mesoporous titanium dioxide as a novel solid-phase extraction material for flow injection micro-column preconcentration on-line coupled with ICP-OES determination of trace metals in environmental samples // *Talanta*. – 2007. – V. 73. – P. 274–281.
46. Paschalidou P., Liatsou I., Pashalidis I., Theocharis Ch. R. Effect of surface and textural characteristics on uranium adsorption by nanoporous titania // *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. – 2017. – V. 314, №2. – P. 1141–1147.
47. Konstantinou M., Pashalidis I. Competitive sorption of Cu(II), Eu(III) and U(VI) ions on TiO₂ in aqueous solutions—a potentiometric study // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2008. – V. 324. – P. 217–221.
48. Liang P., Qin Y.C., Hu B., Li C.X., Peng T.Y., Jiang Z.C. Study of the adsorption behavior of heavy metal ions on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 2000. – V. 368, №6. – P. 638–640.

49. Qin Y.C., Hang Y.P., Wanjaul R., Jiang Z.C., Hu B. Adsorption Behavior of noble metal ions (Au, Ag, Pd) on nanometer-size titanium dioxide with ICP-AES // *Analytical Sciences*. – 2003. – V. 19, №10. – P. 1417–1420.
50. Zhu X.S., Zhao L.A., Feng K., Wu J. Determination of trace cadmium in environmental samples by nanometer-titanium dioxide separation/preconcentration-graphite furnace atomic absorption spectroscopy // *Chinese Journal of Analytical Chemistry*. – 2006. – V. 34. – P. S223–S226.
51. Yan L., Hu S., Jing C.Y. Recent progress of arsenic adsorption on TiO₂ in the presence of coexisting ions: a review // *Journal of Environmental Sciences*. – 2016. – V.49– P. 74–85.
52. Ravindhranath K., Ramamoorthy M. Nano aluminum oxides as adsorbents in water remediation methods: A review. // *Rasayan Journal of Chemistry*. – 2017. – V. 10, №3. – P. 716–722.
53. Hami H. K., Abbas R. F., Eltayef E. M., Ibrahim N. Applications of aluminum oxide and nano aluminum oxide as adsorbents: review // *Samarra Journal of Pure and Applied Science*. – 2020. – V. 2, №2. – 19–32.
54. Liang P., Yang L.H., Hu B., Jiang Z.C. ICP-AES detection of ultratrace aluminum(III) and chromium(III) ions with a microcolumn preconcentration system using dynamically immobilized 8-hydroxyquinoline on TiO₂ nanoparticles // *Analytical Sciences*. – 2003. – V. 19, №8. – P. 1167–1171.
55. Veliscek-Carolan J., Jolliffe K.A., Hanley T.L. Selective sorption of actinides by titania nanoparticles covalently functionalized with simple organic ligands // *ACS applied materials & interfaces*. – 2013. – V. 5. – P. 11984–11994.
56. Baghban N., Shabani A.M.H., Dadfarnia S. Solid phase extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of trace amounts of cadmium and lead in water and biological samples using modified TiO₂ nanoparticles // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2013. – V. 93, №13. – P. 1367–1380.
57. Chen D.H., Hu B., He M., Huang C.Z. Micro-column preconcentration/separation using thiacalix 4 arene tetracarboxylate derivative modified mesoporous TiO₂ as packing materials on-line coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for the determination of trace heavy metals in environmental water samples // *Microchemical Journal*. – 2010. – V. 95, №1. – P. 90–95.

58. Halfer T., Rei A., Ciacchi L. C., Treccani L., Rezwan K. (2014). Selective covalent immobilization of ferritin on alumina // *Biointerphases*. – 2014. – V. 9, №3. – P. 031018.
59. Absalan G., Aghaeigoudi A. Optimizing the immobilized dithizone on surfactant-coated alumina as a new sorbent for determination of silver // *Separation and Purification Technology*. – 2004. – V. 38, №3. – P. 209–214.
60. Cui H., Li Q., Gao S., Shang J. K. Strong adsorption of arsenic species by amorphous zirconium oxide nanoparticles // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2012. – V. 18, №4. – P. 1418–1427.
61. Wei X.S., Wu Y.W., Han L.J., Guo J., Sun H.L. Speciation of inorganic selenium in environmental water samples by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after preconcentration by using a mesoporous zirconia coating on coal cinder // *Journal of Separation Science*. – 2014. – V. 37. – P. 2260–2267.
62. Мардилович П.П. Природа и структура гидроксильного покрова оксида алюминия по данным ИК спектроскопии: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск, 1981. 24 с.
63. Чукин Г.Д. Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций. – М.: Типография Паладин, ООО «Принта», 2010. – 288 с.
64. Halter W.E. Surface acidity constants of α - Al_2O_3 between 25 and 70°C // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. – 1999. – V. 63. – P. 3077–3085.
65. Yang X., Sun Z., Wang D., Forsling W. Surface acid–base properties and hydration/dehydration mechanisms of aluminum (hydr)oxides // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 2007. – V. 308. – P. 395–404.
66. Stumm W. *Chemistry of the Solid-Water Interface. Chapter 2. The Coordination Chemistry of the Hydrous Oxide-Water Interface* – New York: John Wiley and Sons, 1992. – 432 p. (pp. 13-41).
67. Bourikas K., Kordulis Ch., Lycourghiotis A. Titanium Dioxide (Anatase and Rutile): Surface Chemistry, Liquid–Solid Interface Chemistry, and Scientific Synthesis of Supported Catalysts // *Chemical Reviews*. – 2014. – V. 114. – P. 9754–9798.
68. Beranek R. (2011). (Photo)electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO_2 -Based Nanomaterials // *Advances in Physical Chemistry*. – 2011. – V. 2011. – ID 786759. – 20 p.
69. Kosmulski M. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2018. – V. 251. – P. 115–138.

70. Panagiotou G. D.; Petsi T.; Bourikas K.; Garoufalis C. S.; Tsevis A.; Spanos N.; Kordulis C.; Lycourghiotis A. Mapping the surface (hydr)oxo-groups of titanium oxide and its interface with an aqueous solution: The state of the art and a new approach // *Advances in Colloid and Interface Science*. – 2008. – V. 142. – P. 20–42.
71. Peng Y.-K., Chou H.-L., Edman Tsang S. C. Differentiating surface titanium chemical states of anatase TiO₂ functionalized with various groups // *Chemical Science*. – 2018. – V. 9, № 9. – P. 2493–2500.
72. Köck E.-M., Kogler M., Götsch T., Schlicker L., Bekheet M. F., Doran A., Gurlo A., Klotzer B., Yigit N., Penner S. Surface chemistry of pure tetragonal ZrO₂ and gas-phase dependence of the tetragonal-to-monoclinic ZrO₂ transformation // *Dalton Transactions*. – 2017. – V. 46, № 14. – P. 4554–4570.
73. Muhammad S. , Hussain S. T. , Waseem M., Naeem A., Hussain J. M., Jan M. Surface charge properties of zirconium dioxide // *Iranian Journal of Science & Technology. Transaction A, Science*. – 2012. – V. 36, № 4. – P. 481–486.
74. Ardizzone S., Bianchi C. L. Electrochemical features of zirconia polymorphs, The interplay between structure and surface OH species // *Journal of Electroanalytical Chemistry* – 1999. – V. 465. – P. 136–141.
75. Palmer D. A., Machesky M. L., Benzeth P., Wesolowski D. J., Anovitz L. M., Deshon, J. C. (2009). Adsorption of ions on zirconium oxide surfaces from aqueous solutions at high temperature // *Journal of Solution Chemistry*. – V.38. – P. 907–924.
76. Тертых В.А., Белякова Л.А. Химические реакции с участием поверхности кремнезема. – Киев: Наукова думка, 1991. – 264 с.
77. Тертых В.А. Белякова Л.А. Особенности химического модифицирования кремнезема органическими соединениями // *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1989. –Т. 34, № 3. – С. 395–405.
78. Jal P.K., Dutta R.K., Sudershan M., Saha A., Bhattacharyya S.N., Chintalapudi S.N., Mishra B.K. Extraction of metal ions using chemically modified silica gel: a PIXE analysis // *Talanta*. – 2001. – V. 55, №2. –233–240.
79. Pesek J.J., Sandoval J.E., Chu C., Jonsson E. The Synthesis, Characterization and Modification of Hydride Silica Surfaces In book: *Chemically Modified Surfaces* /Eds. H.A. Mottola, J.R. Steinmetz. – Amsterdam-London-New York-Tokyo: Elsevier, 1992. –57 p.

80. Blitz J.P. *Fundamental and Applied Aspects of Chemically Modified Surfaces*/ Edited by: J.P. Blitz, Ch.B. Little. – Woodhead Publishing, 1999. – 400 p.
81. Кудрявцев Г.В., Староверов С.М. Структура привитого слоя модифицированных кремнеземов // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 308 – 316.
82. Белявский С.Г., Мингалев П.Г., Лисичкин Г.В. Химическое модифицирование поверхности γ - Al_2O_3 арилсиланами // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, № 2. – С. 156–165.
83. Baraton M.-I., Merhari Lh. Surface chemistry of TiO_2 nanoparticles: influence on electrical and gas sensing properties // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2004 – V. 24. – P. 1399–1404.
84. Hu Y., Carr P.W. The special effect of fluoride on the chromatography of acidic analytes on polybutadiene-coated zirconia // *Chromatographia*. – 2002. – V. 56, № 7-8. – P. 439–444.
85. Tertykh V.A., Yanishpolskii V.V., Panova O. Yu. Covalent attachment of some phenol derivatives to the silica surface by use of single-stage aminomethylation // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2000. – V. 62. – P. 545–549.
86. Лисичкин Г.В. Достижения, проблемы и перспективы химического модифицирования поверхности минеральных веществ // Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 291–298.
87. Yanovska E., Savchenko I., Sternik D., Kychkiruk O., Ol'khovik L., Buriachenko I. In Situ Immobilization on the Silica Gel Surface and Adsorption Capacity of Poly[N-(4-carboxyphenyl)methacrylamide] on Toxic Metal Ions // *Nanoscale Research Letters*. – 2017. – V. 12:313 – 8 p.
88. Browne T., Chaimberg M., Cohen Y. Graft Polymerization of Vinyl Acetate onto Silica // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1992. – V. 44. – P. 671–677.
89. Chaimberg M., Parnas R., Cohen Y. Graft polymerization of polyvinylpyrrolidone onto silica // *Journal of Applied Polymer Science*. – 1989. – V. 37. – P. 2921–2931.
90. Муйдинов М.Р. Разработка методов синтеза поверхностно модифицированных фторполимерсодержащих композиционных материалов // Российский химический журнал. – 2008. – Т. LII, № 3. – С. 81–89.
91. Buchmeiser M.R., Schareina Th., Kempe R., Wurst K. Bis(pyrimidine)-based palladium catalysts: synthesis, X-ray structure and applications in Heck–, Suzuki–, Sonogashira–

Hagihara couplings and amination reactions // *Journal of Organometallic Chemistry*. – 2001. – V. 634, № 1. – P. 161–184.

92. Buchmeiser M.R., Wurst K. Access to Well-Defined Heterogeneous Catalytic Systems via Ring-Opening Metathesis Polymerization (ROMP): Applications in Palladium(II)-Mediated Coupling Reactions // *Journal of the American Chemical Society*. – 1999. – V. 121, № 48. – P. 11101–11107.

93. Jerónimo P.C.A., Araújo A.N., Montenegro M. Conceição B.S.M. Optical sensors and biosensors based on sol–gel films // *Talanta*. – 2007. V. –72. – P. 13–27.

94. Brinker C.J., Scherer, G.W. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. – Academic Press, New York, 1990. – 912 p.

95. Wallington S., Labayen T., Poppe A., Sommerdijk N.A.J.M., Wright D.J. Sol-gel entrapped materials for optical sensing of solvents and metal ions // *Sensors and Actuators B: Chemical*. – 1997. – V. 38. P. 48–52.

96. Yang L.; Saavedra S.S. Chemical sensing using sol-gel derived planar waveguides and indicator phases // *Analytical Chemistry*. – 1995. – V. 67. P. 1307–1314.

97. Reisfeld R., Shamrakov D. Reversible optical sensor for in situ determination of heavy metal impurities in the environment // *Sensors and Materials*. – 1996. V. 8. P. 439–443.

98. Plaschke M., Czolk R., Ache H.J. Fluorimetric determination of mercury with a water-soluble porphyrin and porphyrin-doped sol-gel films // *Analytica Chimica Acta*. – 1995. – V. 304. – P. 107–113

99. Jerónimo P.C.A., Araújo A.N., Montenegro M., Conceicao B.S.M. Optical sensors and biosensors based on sol–gel films // *Talanta*. – 2007. – V. 72. – P. 13–27

100. Jerónimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M., Conceicao B.S.M., Satinsky D., Solich P. Colorimetric bismuth determination in pharmaceuticals using a xylenol orange sol–gel sensor coupled to a multicommutated flow system // *Analytica Chimica Acta*. – 2004. – V. 504. – P. 235–241.

101. Jeronimo P.C.A., Araujo A.N., Montenegro M., Conceicao B.S.M., Pasquini C., Raimundo I., Jr. Direct determination of copper in urine using a sol–gel optical sensor coupled to a multi commutated flow system // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. – 2004. – V. 380. – P. 108–114.

102. Mujahid A., Lieberzeit P.A., Dickert F.L. Chemical Sensors Based on Molecularly Imprinted Sol-Gel Materials // *Materials*. – 2010. – V. 3, №4. – P. 2196–2217.

103. Моросанова Е.И., Максимова И.М., Золотов Ю.А. Имобилизованные на силикагеле N,O,S-содержащие макроциклические соединения для разделения ионов металлов в варианте ТСХ // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, № 10-11. – С. 1854–1859.
104. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Плетнев И.В., Золотов Ю.А. Комплексообразующие сорбенты смешанного состава на основе диаза-18-краун-6 и октаэтилпорфирина или азааналога дибензо-18-краун-6 // Журнал аналитической химии. – 1992. – Т. 47, № 9. – С. 1596–1600.
105. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А., Плетнев И.В. Динамическая модификация силикагеля с привитыми гидрофобными группами комплексообразующими реагентами и последующая сорбция металлов // Вестник Московского университета. Сер. 2. Химия. – 1993. – Т. 34, № 4. – С. 390–394.
106. Семенова Н.В., Моросанова Е.И., Золотов Ю.А. и Плетнев И.В. Сорбционные патроны, нековалентно модифицированные 8-оксихинолином, для выделения, концентрирования и атомно-абсорбционного определения кадмия и свинца // Журнал аналитической химии. – 1994. – Т. 49, № 5. – С. 477–480.
107. Morosanova E., Velikorodny A., Zolotov Yu. New sorbents and indicator powders for preconcentration and determination of trace metals in liquid samples // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1998. – V. 361. – P. 305–308.
108. Thurman E. M., Mills M.S. Solid-Phase Extraction – New-York J. Wiley & Sons, Inc, 1998. – 344 p.
109. Pyell U., Stork G. Preparation and properties of an 8-hydroxyquinoline silica gel, synthesized via mannich reaction // Fresenius Journal of Analytical Chemistry. – 1992. – 342. – P. 281–286.
110. Liang P., Yang L., Hu B., Jiang Z. ICP-AES Detection of Ultratrace Aluminum(III) and Chromium(III) Ions with a Microcolumn Preconcentration System Using Dynamically Immobilized 8-Hydroxyquinoline on TiO₂ Nanoparticles // Analytical Sciences. – 2003. – V. 19, №8. – P. 1167–117.
111. Sıtkı Baytak, Zikri Arslan. Solid Phase Extraction of Trace Elements in Water and Tissue Samples on a Mini Column with Diphenylcarbazone Impregnated Nano-TiO₂ and Their Determination by Inductively Coupled Plasma Optical Emission SpectrometryClean // Soil, Air, Water. – 2015. – V. 43, № 6. – P. 822–829.

112. Запорожец О.А., Гавер О.М., Сухан В.В. Имобилизация аналитических реагентов на поверхности носителей // *Успехи химии*. – 1997. – Т. 66, № 7. – С. 702–712.
113. Кузнецова О.В. Применение иммобилизованных органических реагентов в сорбционно-оптических и химических тест-методах: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2000. 23 с.
114. Патент РФ № 2139243. Способ получения пористого диоксида кремния, модифицированного фосфорно-молибденовыми гетерополисидами / Моросанова Е.И., Великородный А.А., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Опубликовано 10.10.1999, № 28.
115. Максимова И.М., Моросанова Е.И. Сорбция кобальта(II) на гидрофобном силикагеле S_{16} , модифицированном 1-нитрозо-2-нафтолом, и ее использование для одновременного определения кобальта(II) и никеля(II) в системах проточного анализа // *Журнал аналитической химии*. – 1994. – Т. 49, № 6. – С. 602–606.
116. Максимова И.М., Кухто А.А., Моросанова Е.И. и др. Линейно-колористическое определение кобальта(II) и железа(II) с использованием органических реагентов, иммобилизованных на гидрофобных носителях // *Журнал аналитической химии*. – 1994. – Т. 49, № 7. – С. 695–699.
117. Hoogeveen N.G., Cohen Stuart M.A., Fler G.J. Polyelectrolyte Adsorption on Oxides: I. Kinetics and Adsorbed Amounts. *Journal of Colloid and Interface Science* // 1996. – V. 182, № 1. – P. 133–145.
118. Hoogeveen N.G., Hoogendam C.W., Tuinier R., Cohen Stuart M. A. Adsorption of Weak Polyelectrolytes on Amphoteric Oxide Surfaces // *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*. – 1995. – V. 1, № 4. – P. 315–328.
119. Mishael Y. G., Dubin P. L., de Vries R., Kayitmazer A. B. Effect of Pore Size on Adsorption of a Polyelectrolyte to Porous Glass // *Langmuir*. – 2007. – V. 23, № 5. – P. 2510–2516.
120. Mészáros R., Thompson L., Bos M., de Groot P. Adsorption and Electrokinetic Properties of Polyethylenimine on Silica Surfaces // *Langmuir*. – 2002. – V. 18, № 16. – P. 6164–6169.
121. Mészáros R., Thompson L., Varga I., Gilányi T. (2003). Adsorption Properties of Polyethyleneimine on Silica Surfaces in the Presence of Sodium Dodecyl Sulfate // *Langmuir*. – 2003. – V. 19, № 23. – P. 9977–9980.

122. Mészáros R., Varga I., Gilányi T. Adsorption of Poly(ethyleneimine) on Silica Surfaces: Effect of pH on the Reversibility of Adsorption // *Langmuir*. – 2004. – V. 20, № 12. – P. 5026–5029.
123. Yin P., Xu Q., Qu R., Zhao G., Sun Y. Adsorption of transition metal ions from aqueous solutions onto a novel silica gel matrix inorganic–organic composite material // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010. – V. 173, № 1-3. – P. 710–716.
124. Yin P., Xu Q., Qu R., Zhao G. of transition metal ions from aqueous solutions by adsorption onto a novel silica gel matrix composite adsorbent // *Journal of Hazardous Materials*. – 2009. – V. 169, № 1-3. – P. 228–232.
125. Tertykh V. A., Polishchuk L. M., Yanovska E. S., Dadashev A. D. Concentration of Anions by Silica Adsorbents with Immobilized Nitrogen-Containing Polymers // *Adsorption Science & Technology* – 2008. – V. 26, № 1-2. – P. 59–68.
126. Dadashev A.D., Tertykh V.A., Yanovska E.S., Yanova K.V. New Approach to Synthesis of Silica with Chemically Bound Guanidine Hydrochloride for Preconcentration of Metal Ions // *American Journal of Analytical Chemistry* – 2016. – V. 7. – P. 411-420.
127. Yanovska E.S., Dadashev A.D. Tertykh V.A. Inorganic anion exchanger on silica with grafted polyhexamethyleneguanidine hydrochloride // *Functional Materials*. – 2009. – V. 16, № 1. – P. 106–109.
128. Дадашев А.Д., Тьортих В.А., Яновська Е.С., Гіль А.А., Янова К.В., Кутяніна В.С. Іонообмінні та комплексотвірні властивості хімічно закріпленого на силікагелі карбоксильованого полігексаметиленгуанідину щодо іонів перехідних металів // *Вопросы химии и химической технологии*. – 2011. – Т. 6. – С. 78–82.
129. Яновська Е.С., Дадашев А.Д., Тьортих В.А. Комплексоутворення катіонів перехідних металів з полігексаметиленгуанідинхлоридом, хімічно закріпленим на поверхні силікагелю. // *Украинский химический журнал*. – 2009. – Т. 75, № 2. – С. 69–74.
130. Дадашев А.Д., Тертых В.А., Яновская Э.С., Рябченко Е.В. Комплексообразующие свойства производных полигексаметиленгуанидина, химически закрепленных на поверхности кремнезема // *Журнал неорганической химии*. – 2012. – Т. 57, № 4. – С. 547–553.
131. Полищук Л.Н., Яновская Э.С., Янишпольський В.В., Тертых В.А., Сухой К.М., Бурмистр М.В. Предконцентрирование микроколичеств анионов Mo(VI), W(VI) и As(V)

на силикагеле с иммобилизованным полииононом // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т.3, № 1. – С. 40–44.

132. Forsman J. Polyelectrolyte Adsorption: Electrostatic Mechanisms and Nonmonotonic Responses to Salt Addition // *Langmuir*. – 2012. – V. 28, № 11. – P. 5138–5150.

133. Wu Q., Chen S., Liu H. Effect of surface chemistry of polyethyleneimine-grafted polypropylene fiber on its CO₂ adsorption // *RSC Advances*. – 2014. – V. 4, № 52. – P. 27176–27183.

134. Xie F., Nylander T., Piculell L., Utsel S., Wågberg L., Åkesson T., Forsman J. Polyelectrolyte Adsorption on Solid Surfaces: Theoretical Predictions and Experimental Measurements // *Langmuir*. – 2013. – V. 29, № 40. – P. 12421–12431.

135. Kamburova K., Boshkova N., Boshkov N., Radeva Ts., Atanasova G. Corrosion protection of electrogalvanised steel by application of non-conducting polyaniline-silica particles // *Transactions of the IMF*. – 2021. – V. 99, № 4. – P. 181–187.

136. Saarinen T., Österberg M., Laine J. Properties of Cationic Polyelectrolyte Layers Adsorbed on Silica and Cellulose Surfaces Studied by QCM-D—Effect of Polyelectrolyte Charge Density and Molecular Weight // *Journal of Dispersion Science and Technology*. – 2009. – V. 30, № 6. – P. 969–979.

137. Dobrynin A.V., Deshkovski A., Rubinstein M. Adsorption of Polyelectrolytes at an Oppositely Charged Surface // *Physical Review Letters*. – 2000. – V. 84, № 14. – P. 3101–3104.

138. Kosior D., Maroni P., Borkovec M. Particle Deposition to Silica Surfaces Functionalized with Cationic Polyelectrolytes // *Colloids and Interfaces*. – 2021. – V. 5, № 2. – P. 26–34.

139. Иванов А.Е., Сабуров В.В., Зубов В.П. Модифицирование минеральных носителей олигомерами и полимерами – путь синтеза сорбентов для хроматографии биополимеров // *Журнал всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. – 1989. – Т. 34, № 3. – С. 368–377.

140. Williams P.A., Harrop R., Phillips G.O., Pass G., Robb I.D. Effect of electrolyte and pH on the interaction of sodium carboxymethyl cellulose on barium sulphate particles // *Journal of the Chemical Society, Faraday Trans. 1*. – 1982. – V. 78. – P. 1733–1740

141. Cafe M.C., Robb I.D. The adsorption of polyelectrolytes on barium sulfate crystals // *Journal of Colloid Interface Science*. – 1982. – V. 86. – P. 411–421.

142. Shubin V., Samoshina Yu., Menshikova A., Evseeva T. Adsorption of cationic polyelectrolyte onto a model carboxylic latex and the influence of adsorbed polycation on the charge regulation at the latex surface // *Colloid and Polymer Science*. – 1997. – V. 275. – P. 655–660.
143. Pirogov A.V., Platonov M.M., Shpigun O.A. Polyelectrolyte sorbents based on aliphatic ionenes for ion chromatography // *Journal of Chromatography A*. – 1999. – V. 850. – P. 53–63.
144. Zatirakha A.V., Smolenkov A.D., Shpigun O.A. Preparation and chromatographic performance of polymer-based anion exchangers for ion chromatography: a review // *Analytica Chimica Acta*. – 2016. – V. 904. – P. 33–50.
145. Suzuki Y., Quina F.H., Berthod A., Williams R.W., Culha M., Mohammadzai I.U., Hinze W.L. Covalently bound ionene polyelectrolyte-silica gel stationary phases for HPLC // *Analytical Chemistry*. – 2001. – V. 73. – P. 1754–1765
146. Marais A., Wågberg L. The use of polymeric amines to enhance the mechanical properties of lignocellulosic fibrous networks // *Cellulose*. – 2012. – V. 19. – P. 1437–1447.
147. Van de Steeg H.G.M., Cohen Stuart M.A., De Keizer A., Bijsterbosch B.H. Polyelectrolyte adsorption: a subtle balance of forces // *Langmuir*. – 1992. – V. 8, № 10. – P. 2538–2546.
148. Hoogeveen N.G., Cohen Stuart M.A., Fler G.J. Polyelectrolyte adsorption on oxides II. Reversibility and exchange // *Journal of Colloid and Interface Science*. – 1996. – V.182, № 1. – P. 146–157.
149. Blackburn, R.S.; Harvey, A.; Kettle, L.L.; Payne, J.D.; Russell, S.J. Sorption of poly (hexamethylenebiguanide) on cellulose: Mechanism of binding and molecular recognition // *Langmuir*. – 2006. – V. 22. – P. 5636–5644.
150. Wang L., Liang H., Wu J. Electrostatic origins of polyelectrolyte adsorption: Theory and Monte Carlo simulations // *The Journal of Chemical Physics*. – 2010. – V. 133, № 4. – ArtID 044906 (14 p).
151. Müller G., Benkhail H., Matthes R., Finke B., Friedrichs W., Geist N., Kramer A. Poly(hexamethylene biguanide) adsorption on hydrogen peroxide treated Ti–Al–V alloys and effects on wettability, antimicrobial efficacy, and cytotoxicity // *Biomaterials*. – 2014. – V. 35, № 20. – P. 5261–5277.

152. Wågberg L.; Ödberg L.; Lindström T.; Aksberg R. Kinetics of adsorption and ion-exchange reactions during adsorption of cationic polyelectrolytes onto cellulosic fibers // *Colloids and Surfaces*. – 1988. – V. 31. – P. 119–124.
153. Maryann E.; Aksberg R.; Ödberg L.; Berg J.C. Adsorption and reformation of a series of cationic polyacrylamides on charged surfaces // *Colloids and Surfaces*. – 1991. – V. 53. – P. 183–191.
154. Wen-Yi Wang, Chi-Wai Kan. An eco-friendly dyeing method: bromophenol blue (BPB) applied for dyeing cotton fabrics coated with cationic finishing agents // *Cellulose*. – 2020. – V. 27, № 15. – P. 9045–9059.
155. Wen-Yi Wang, Sui-Lung Yim, Chun-Ho Wong, Chi-Wai Kan. Study on the Development of Antiviral Spandex Fabric Coated with Poly(Hexamethylene Biguanide) Hydrochloride (PHMB) // *Polymers*. – 2021– V. 13, №13. – P. 2122.
156. Kawabata A., Taylor J.A. The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton. Part 3: Reduction in the antibacterial efficacy of poly(hexamethylene biguanide) on cotton, dyed with bis(monochlorotriazinyl) reactive dyes // *Carbohydrate Polymers*. – 2007. –V. 67, №3. – P. 375–389.
157. Kawabata A., Taylor J.A. The effect of reactive dyes upon the uptake and antibacterial action of poly(hexamethylenebiguanide) on cotton. Part 2: uptake of poly(hexamethylenebiguanide) on cotton dyed with b-sulphatoethylsulphonylreactive dyes // *Dyes and Pigments*. – 2006. – V. 68, №2–3. – P. 197–204.
158. Руднев, А.В. Определение полигексаметилегуанидина методом капиллярного электрофореза / А.В. Руднев, Т.Г. Джераян // *Журнал аналитической химии*. – 2006. – Т. 61. – №10. – С. 1086– 1089.
159. Stuart, M. A. C., van Eijk, M. C. P., Dijt, J. C., & Hoogeveen, N. G. Spreading of polymer molecules on solid surfaces // *Macromolecular Symposia*, – 1997. – V. 113, № 1. – P. 163–175.
160. Zheng Cao, Pavlo I. Gordiichuk, Katja Loos, Ernst J. R. Sudhölter, Louis C. P. M. de Smet. The effect of guanidinium functionalization on the structural properties and anion affinity of polyelectrolyte multilayers // *Soft Matter* – 2016– V. 12, № 5. – P. 1496–1505.
161. Wen-Yi Wang, Jia-Chi Chiou, Wan-Xue Chen, Jia-Li Yu, Chi-Wai Kan. Biosafety evaluation and quantitative determination of poly(hexamethylene biguanide) (PHMB) coated

on cellulosic fabrics by Kubelka–Munk equation // *Cellulose* – 2021– V. 28, № 10. – P. 6651–6661.

162. Seda S. Khashirova, Zalina Yu. Isupova, Svetlana Yu. Khashirova, Vladislav V. Khasanov. Composite Materials Based on Natural Polysaccharides and Polyguanidines // *Key Engineering Materials*. – 2020.– V. 869. – P. 577– 582.

163. De Paula, G. F., Netto, G. I., & Mattoso, L. H. C. Physical and Chemical Characterization of Poly(hexamethylene biguanide) Hydrochloride // *Polymers*. – 2011. – V. 3, № 2. – P. 928–941.

164. Nandi S.D. Spectrophotometric (UV) investigation on biguanide and substituted biguanides // *Tetrahedron*. – 1972. – V. 28. – P. 845–853.

165. Cao W., Wei D., Jiang Y., Ye S., Zheng A., Guan Y. Surface chemical bonding with poly(hexamethylene guanidine) for non-leaching antimicrobial poly(ethyleneterephthalate) // *Journal of Materials Science*. – 2018. – V. 54. – P. 2699–2711.

166. Gamiz B. Hermosin M.C., Cornejo J., Celis R. Hexadimethrine-montmorillonite nanocomposite: characterization and application as a pesticide adsorbent // *Applied Surface Science*. – 2015. – V. 332. – P. 606–613.

167. Liu L.-J., Gao X., Zhang P., Feng S.-L., Hu.F., Li Y.-D., Wang Ch.-M. Ultrasensitive detection of ferulic acid using poly(diallyldimethylammonium chloride) functionalized graphene-based electrochemical sensor // *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. – 2014. – Art. ID 424790.

168. Li Y., Zhang L., Han H., Tian X., Shi X., Wang K., Zhang Sh. Preconcentration of ultra-trace Cu(II) and Cd(II) using SPE based on alizarin complexone modified silica gel with detection using FAAS and determination of ultra-trace Cu(II) by naked eye // *Analytical Methods*. – 2015.– V. 7. – P. 3876–3882.

169. Slough G.A., Krchňák V., Helquist P., Canham St.M. Synthesis of Readily Cleavable Immobilized 1,10-Phenanthroline Resins // *Organic Letters*. – 2004. – V. 6, № 17. – P. 2909–2912

170. Neevel J. G. Application Issues of the Bathophenanthroline Test for Iron(II) Ions // *Restaurator*. – 2009 – V. 30, № 1-2. – P. 3–15.

171. Reissland B., Neevel J. Bathophenanthroline Indicator Paper Development of a New Test for Iron Ions // *PapierRestaurierung*. – 2005. – V. 6, № 1. – P. 28–36.

172. Tanaka T., Hiroy K., Kawahara A. Polyvinyl chloride film impregnated with bathophenanthroline for rapid colorimetric determination of ferrous ion in water // Fresenius' Zeitschrift Fur Analytische Chemie. – 1975. – 275, № 1. – P. 15–17.
173. Ma M., Wang H., Jin X., Jin X., Song Q., Song Q. An In Situ Analyzer for Two-Dimensional Fe(II) Distribution in Sediment Pore Water Based on Ferrozine Coloration and Computer Imaging Densitometry // ACS Omega. – 2020. – V. 5, № 49. – P. 31551–31558.
174. Blain S., Tréguer P. Iron(II) and iron(III) determination in sea water at the nanomolar level with selective on-line preconcentration and spectrophotometric determination // Analytica Chimica Acta. – 1995. – V. 308, № 1-3. – P. 425–432.
175. Saito T. Transport of Cadmium(II) Ion through a Supported Liquid Membrane Containing a Bathocuproine // Separation Science and Technology. – 1991. – V. 26, № 12. – P. 1495–1506.
176. Saito T. Selective Transport of Copper(I, II), Cadmium(II), and Zinc(II) Ions through a Supported Liquid Membrane Containing Bathocuproine, Neocuproine, or Bathophenanthroline // Separation Science and Technology. – 1994. – V. 29, № 10. – P. 1335–1346.
177. Saito T. Transport of Silver(I) Ion through a Supported Liquid Membrane Using Bathocuproine as a Carrier // Separation Science and Technology. – 1998. – V. 33, № 6. – P. 855–866.
178. Teodoro M.T.F., de S. Dias F., da Silva D.G., Bezerra M.A., Dantas A.F., Teixeira, L.S.G., Pereira, A.L.C. Determination of copper total and speciation in food samples by flame atomic absorption spectrometry in association with solid-phase extraction with bamboo (Bambusa vulgaris) fiber loaded with bathocuproine // Microchemical Journal. – 2017. – V. 132. – P. 351–357.
179. Chandio Z.A., Talpur F.N., Khaskheli M.I., Khaskheli G.Q., Khuhawar, M.Y., Malhi J.K., Kosar F. Solid Phase Extraction of Cu(I) by Bathocuproine Modified on Naphthalene Prior to Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination // Analytical Chemistry Letters. – 2015. – V. 5, № 4. – P. 183–191.
180. <http://www.msg.ameslab.gov/gamess/references.html> (25.08.2017)
181. Ghosh J.P. and Das H.R. Preparation and properties of a new chelating resin containing 1-nitroso-2-naphthol as the functional group // Talanta. – 1981. – V. 28. – P. 274–276.
182. Gennaro M.C., Mentasti E., Sarzanini C. Immobilized ligands on silica: uptake of cobalt and other metals by 1-nitroso-2-naphthol // Polyhedron. – 1986. – V. 5. – P. 1013–1015.

183. Ghosh J.P., Pramanick J., Das H.R. Preparation and properties of a new chelating resin containing 2-nitroso-1-naphthol // *Talanta*. – 1981. – V. 28. – P. 957–959.
184. Kubo M., Yano T., Kobayashi H., Ueno K. Analytical application of organic reagents in hydrophobic gel media-IV Selective preconcentration of cobalt(II) with 1-nitroso-2-naphthol gel // *Talanta*. – 1977. – V. 24. – P. 519–521.
185. Aydin F.A., Soylak M. Separation, preconcentration and inductively coupled plasma-mass spectrometric (ICP-MS) determination of thorium(IV), titanium(IV), iron(III), lead(II) and chromium(III) on 2-nitroso-1-naphthol impregnated MCI GEL CHP20P resin // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010 – V. 173. – P.669–674.
186. Bilba D., Paduraru C., Tofan L. Determination of trace amounts of palladium(II) by solid-phase spectrophotometry // *Microchimica Acta*. – 2004. – V. 144. – P. 97–101.
187. Stella R., Valentini M.T.G., Maggi L. Cobalt Preconcentration on A Nitroso-R Salt Functional Resin and Elution with Titanium(III) // *Analytical Chemistry*. – 1985. – V. 57 – P. 1941–1943.
188. Moldovan Z., Vladescu L., Neagu E. Retention of nitroso R-Salt on anionic resins: Application to the preconcentration and separation of metal ions // *Revue Roumaine de Chimie*. – 1983. – V. 43. – P. 193–196.
189. Wawrzekiewicz M., Hubicki Z. Application of nitroso-R-salt in modification of strongly basic anion-exchangers Amberlite IRA-402 and Amberlite IRA-958 // *Desalination*. – 2009. – V. 249. – P. 1228–1232.
190. Kocjan R. Silica Gel Modified with Some Sulfonated Chelating Reagents as a Sorbent for the Preconcentration, Isolation and Separation of Metal Ions // *Chemia Analityczna*. – 1996. – V. 41. – P. 501–519.
191. Kocjan R., Swieboda R. Analytical Application of Silica Gel Modified with 2-Nitroso-1-naphthol-4-sulfonic Acid // *Chemia Analityczna*. – 1998. – V. 43. – P. 657–667.
192. Siren H., Riekkola M.L. Separation and Determination of Metals As Complexes of 1-Nitroso-2-Naphthol-6-Sulphonic and 2-Nitroso-1-Naphthol-6-Sulphonic Acids .2. Liquid-Chromatography on C18 Bonded and Copolymer Stationary Phases // *Mikrochimica Acta*. – 1989. – V. 98. – P. 77–90.
193. Марченко, З. Методы спектрофотометрии в УФ и видимой областях в неорганическом анализе / З. Марченко, М. Бальцежак. – М.: Бином. Лаб. знаний, 2007. – 711 с.

194. Лосев В.Н., Метелица С.И. Сорбционно-люминесцентное определение алюминия с использованием кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Химия. 2009. – Т. 2, № 3. – С. 246 – 253.
195. Bishonoia A. K., Dassa R., Sharma R.G. Extraction of Molybdenum (V) As Its Ferron Complex with Trioctylamine in Chloroform from a Sulphuric Acid Medium // Analytical chemistry. – 2018. – V. 63, № 3. – P. 214–218.
196. Rusheed A., Suhail A., Ejaz M. Spectrophotometric determination of uranium (VI) with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (ferron) // Radioanalytical chemistry. – 2007. – V. 49. – P. 205–211.
197. Moldovan Z., Neagu E. Spectrophotometric determination of trace iron (III) in natural water after its preconcentration with a chelating resin // Journal of the Serbian Chemical Society. – 2002. – V. 67. – P. 669–676.
198. Kurmaiah N., Satyanarayana D., Pandu Ranga Rao V. Extraction and spectrophotometric determination of vanadium (V) with ferron // Analytica chimica acta. – 1966. – V. 35. – P. 484–490.
199. Gonzalez-Baro A.C., Baran J.E. Synthesis and Spectroscopic Behavior of Some Oxovanadium (IV) and Oxovanadium (V) Complexes of 7-iodo-8-Hydroxyquinoline-5-Sulfonate // Journal of the Brazilian Chemical Society. – 2017. – V. 12, № 2. – P. 208–214.
200. Hsu P. Cao D. Effects of acidity and hydroxylamine on the determination of aluminum with ferron // Soil Science. – 1991. – V. 152, № 3. – P. 210–219.
201. Антонова Т.В., Вершинин В.И., Помазова А.В. Новые производные оксихинолина как реагенты для спектрофотометрического определения переходных металлов // Вестник Томского государственного университета. Экология и природопользование. – 2011. – Т. 83, №4. – С. 90–95.
202. Антонова Е. В. 8-гидроксихинолин и его производные как нековалентные модификаторы сорбентов для концентрирования микроэлементов: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Москва, 2010 г. 20 с.
203. Rabinovich E.M. Sol Gel Processing—General Principles // Sol-Gel Optics. – 1994. – V. 17, № 3. – P. 1–37.

204. Goswami A. 8-Hydroxyquinoline anchored to silica gel via new moderate size linker: synthesis and applications as a metal ion collector for their flame atomic absorption spectrometric determination // *Talanta*. – 2003 – V. 60, № 6. – P. 1141–1154.
205. Abollino O., Mentasti E., Porta V., Sarzanini C. Immobilized 8-oxine units on different solid sorbents for the uptake of metal traces // *Journal of Analytical Chemistry*. – 1990. – V. 62, № 1. – P. 21–26.
206. Rohini, Paul K., Luxami V. 8-Hydroxyquinoline Fluorophore for Sensing of Metal Ions and Anions // *The Chemical Record*. – 2020. – V. 20, № 12. – P. 1430–1473.
207. Лазарев, А.И. Органические реактивы в анализе металлов / А.И. Лазарев. – М.: Металлургия, 1980. – 232 с.
208. Martell A. Critical stability constants. Vol.3: Other organic ligands / A. Martell, R. Smith // New York: Plenum Press. - 1977. - 495 p.
209. Tewari P.K., Singh A.K: Synthesis, characterization and applications of pyrocatechol modified amberlite XAD-2 resin for preconcentration and determination of metal ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) // *Talanta* – 2001. – V. 53. – P. 823–833.
210. Gurnani V. Cellulose based macromolecular chelator having pyrocatechol as an anchored ligand: synthesis and applications as metal extractant prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry // *Talanta*. – 2003 – V. 61, № 6. – P. 889–903.
211. Saxena R., Singh A.K., Rathore D.P.S. Salicylic Acid Functionalised Polystyrene sorbent Amberlite XAD-2: Synthesis and Applications as a preconcentrator in the Determination of Zinc(II) and Lead(II) by Atomic Absorption Spectrophotometry // *Analyst*. – 1995. – V. 120. – P. 403–405.
212. Luo M., Bi S. Solid phase extraction–spectrophotometric determination of dissolved aluminum in soil extracts and ground waters // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2003. – V. 97, №1. – P. 173–178.
213. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Сорокина Н.М., Головизин В.А. Концентрирование ионов металлов на оксиде алюминия, модифицированном тайроном // *Журнал аналитической химии*. – 2011. – Т. 66, № 1. – С. 4–7.
214. Tikhomirova T.I., Kubyshev S.S., Ivanov A.V. Modification of the alumina surface with polyfunctional organic reagents // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2013. – Т. 87, № 8. – С. 1357–1361.

215. Тихомирова Т.И., Кубышев С.С., Иванов А.В., Нестеренко П.Н. Сорбенты на основе оксида алюминия, модифицированного тайроном // Журнал физической химии. – 2009. – Т. 83, № 7. – С. 1360–1364.
216. Goswami A., Singh A.K. 1,8-Dihydroxyanthraquinone anchored on silica gel: synthesis and application as solid phase extractant for lead(II), zinc(II) and cadmium(II) prior to their determination by flame atomic absorption spectrometry // Talanta. – 2002. – V. 58, № 4. – P. 669–678.
217. Goswami A., Singh A.K. Enrichment of iron(III), cobalt(II), nickel(II), and copper(II) by solid-phase extraction with 1,8-dihydroxyanthraquinone anchored to silica gel before their determination by flame atomic absorption spectrometry // Analytical and Bioanalytical Chemistry. – 2002. – V. 374, № 3. – P. 554–560.
218. Sid Kalal H., Panahi H.A., Hoveidi H., Taghiof M., Menderjani M.T. Synthesis and application of Amberlite xad-4 functionalized with alizarin red-s for preconcentration and adsorption of rhodium (III) // Iranian Journal of Environmental Health Science and Engineering. – 2012. – V. 9, № 1. – 7 p.
219. Azevedo Lemos V., Novaes Santos L., Oliveira Alves A.P., David G.T. Chromotropic acid-functionalized polyurethane foam: A new sorbent for on-line preconcentration and determination of cobalt and nickel in lettuce samples // Journal of Separation Science. – 2006. – V. 29, № 9. – P. 1197–1204.
220. Ramesh A., Devi B.A., Hasegawa H., Maki T., Ueda K. Nanometer-sized alumina coated with chromotropic acid as solid phase metal extractant from environmental samples and determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry // Microchemical Journal. – 2007. – V. 86, № 1. – P. 124–130.
221. А.Н. Чеботарёв, Д.В. Снигур, Е.В. Бевзюк Цветометрическое изучение протолитических равновесий в растворах гидроксоантрахинонов красителей // Известия Вузов. Химия и химическая технология. – 2017. – Т. 60, № 3 – С. 22–28.
222. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Колпакова И.Д. Комплексоны и комплексонаты металлов. – М.: Химия. 1970. – 416 с.
223. А. Альберт, Е. Сергент. Константы ионизации кислот и оснований. – Москва, Ленинград: Химия, 1964. – 380 с.

224. Шагдаева Н.С, Баяндин В.В., Мултаев П.В., Абзаева К.А., Воронков М.Г. Модификация поливинилхлорида натриевой солью 2-меркаптобензимидазола // Журнал общей химии. – 2014. – Т. 84, № 9 – С. 1563–1566
225. Баяндин В.В., Шаглаева Н.С. и др. Реакции поливинилхлорида с натриевыми производными гетероароматических и ароматических Н-Н- и Н-S- кислот в апротонных растворителях // Журнал общей химии. – 2013. – Т. 83, № 8. – С. 1286–1293.
226. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Магомедов К.Э. Сорбент на основе поливинилхлорида, модифицированный меркаптобензотиазолом для концентрирования меди, кадмия и свинца // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1. Естественные науки. – 2017. – Том 32, № 3. – С. 92–96.
227. Sharma S., Rajesh N. Augmenting the adsorption of palladium from spent catalyst using a thiazole ligand tethered on an amine functionalized polymeric resin // Chemical Engineering Journal. – 2016. – V. 283. – P. 999–1008.
228. Sharma S., Barathi M., Rajesh N. Efficacy of a heterocyclic ligand anchored biopolymer adsorbent for the sequestration of palladium // Chemical Engineering Journal. – 2015. – V. 259. – P. 457–466.
229. Krishna Kumar A.S., Kalidhasan S., Rajesh V., Rajesh N. Adsorptive demercuration by virtue of an appealing interaction involving biopolymer cellulose and mercaptobenzothiazole // Industrial & Engineering Chemistry Research. – 2013. – V. 52 – P. 11838–11849.
230. Gulikovski J.J., Cerovic Lj.S., Milonjic S.K. Stability of alumina suspensions in the presence of tiron // Ceramics International. – 2008. – V. 34. – P. 23–26.
231. Rocen J.J., Cerovic Lj.S. Milonjic S.K. Adsorption of tiron onto alumina // Materials Science Forum. – 2005. – V. 494. – P. 399–404.
232. Jiang L., Gao L., Liu Y. Adsorption of salicylic acid, 5-sulfosalicylic acid and tiron at the alumina water interface. // Colloids and Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects. – 2002. – V. 211. – P. 165–172.
233. Jang L., Gao L. Effect of tiron adsorption on the colloidal stability of nano-sized alumina suspensions // Materials chemistry and physics. – 2003. – V. 80. – P. 157–161.
234. Lacournet R., Pagnoux C., Chartier T., Baumard J.F. Catechol derivatives and anion adsorption onto alumina surfaces in aqueous media: influence on the electrokinetic properties // Journal of the European Ceramic Society. – 2001. – V. 21. – P. 869–878.

235. Chera L., Palcevskis E., Berzins M., Lipe A., Jansone I. Dispersions of nanosized ceramic powders in aqueous suspensions // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2007. – V. 93. P. 012010.
236. Тихомирова Т.И. Неорганические оксиды, модифицированные органическими реагентами, для концентрирования и разделения ионов элементов и органических соединений: автореф. дис. ... докт. хим.наук. Москва, 2011 г. 46 с.
237. Parissakis G., Kontoyannakos J. Structure of the zirconium-alizarin s complex in relation to pH changes // *Analytica Chimica Acta*. – 1963. – V. 29. – P. 220–226.
238. Hernández Méndez J., Moreno Cordero B., Gutierrez Dávila L. Spectrophotometric determination of zirconium with alizarin red S in the presence of polyvinylpyrrolidone // *Analytica Chimica Acta*. – 1985. – V. 175. – P. 345–348.
239. Florence T., Farrar Y., Zittel H. Dihydroxyanthraquinone complexes of zirconium // *Australian Journal of Chemistry*. – 1969. – V. 22, № 11. – P. 2321.
240. Rowley D. A., Cooper J.C. Solution equilibria of Alizarin Red S with Al(III) and Ni(II) // *Inorganica Chimica Acta*. – 1988. – 147, № 2. – P. 257–259.
241. Fujikawa H., Yamaguchi Sh., Matsui K. Spectroscopic Study of Alizarin and Alizarin Red Adsorbed on Anodic Aluminum Oxide Films // *Transactions of the Materials Research Society of Japan*. – 2018. – V. 43, № 3. – P.197–200
242. Sperling M., Xu S., Welz B. Determination of Chromium(III) and Chromium(VI) in water using flow injection on-line preconcentration with selective adsorption on activated alumina and flame atomic absorption spectrometric detection // *Analytical Chemistry*. – 1992. – V. 64. – P. 3101–3108.
243. Ansone L., Klavins M., Eglite L., Use of peat-based sorbents for removal of arsenic compounds // *Central European Journal of Chemistry*. – 2003. – V. 11. – P. 988–1000.
244. Casiot C., Barciela Alonso M., Donard O.F.X., Potin-Gautier M., Barciela Alonso M.C., Boisson J. Simultaneous speciation of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in waters and soil extracts by capillary electrophoresis and UV detection // *The Analyst*. – 1998. – V. 123, № 12. – P. 2887–2893.
245. Dai J., Ren F., Tao C. Adsorption of Cr(VI) and Speciation of Cr(VI) and Cr(III) in aqueous Solution Using Chemically Modified Chitosan // *International Journal of Environmental Research and Public Health*. – 2012. – V. 9. – P. 1757–1770.

246. Saygi K.O., Tuzen M., Soylak M., Elci L. Chromium speciation by solid phase extraction on Dowex M 4195 chelating resin and determination by atomic absorption spectrometry // *Journal of Hazardous Materials*. – 2008. – V. 153. – P. 1009–1014.
247. Coşkun R., Er E., Delibas A. Synthesis of novel resin containing carbamothiolylimidamide group and application for Cr(VI) removal // *Polymer Bulletin*. – 2018. – V. 75. – P. 963–983.
248. Liu Y., Hu J., Li Y., Wei H.P., Li X.-Ch., Zhang X.H., Chen S.M., Chen X.Q. Synthesis of polyethyleneimine capped carbon dots for Preconcentration and slurry sampling analysis of trace chromium in environmental water samples // *Talanta*. – 2015. – V. 134. – P. 16–23.
249. Choi K., Lee S., Park J.O., Park J-A. Cho S.H., Lee S.Y., Lee J.H., Choi J.W. Chromium removal from aqueous solution by a PEI-silica nanocomposite // *Scientific reports*. – 2018. – V. 8. – P. 1438–1442.
250. Feng X., Liang C., Yu J., Jiang X., Facile fabrication of graphene oxide-polyethylenimine composite and its application for the Cr(VI) removal // *Separation science and technology*. – 2018. – V. 53, № 15. – P. 2376–2387.
251. Martina P., Raftib M., Marchettic S., Fellenz N. MCM-41-based composite with enhanced stability for Cr(VI) removal from aqueous media // *Solid State Sciences*. – 2020. – V. 106. – P. 149–156.
252. Kim M., Stripeikis J., Tudino M. Flow injection solid phase extraction electrothermal atomic absorption spectrometry for the determination of Cr(VI) by selective separation and Preconcentration on a lab-made hybrid mesoporous solid microcolumn // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2009. – V. 64. – P. 500–505.
253. Wang Z., Fang D.-M., Li Q., Zhang L.-X., Qian R., Zhu Y., Qu H.-Y., Du Y.-P., Modified mesoporous silica materials for on-line separation and preconcentration of hexavalent chromium using a microcolumn coupled with flame atomic absorption spectrometry // *Analytica Chimica Acta*. – 2012. – V. 725. – P. 81–86.
254. Ma J., Wang Z., Li Q., Gai R., Li X., On-line separation and preconcentration of hexavalent chromium on a novel mesoporous silica adsorbent with determination by solution-cathode glow discharge-atomic emission spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2014. – V. 29. – P. 2315–2322.

255. Issa N.B., Rajaković-Ognjanović V.N., Marinković A.D., Rajaković L.V. Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 706. – P. 191–198.
256. Tunçeli A., Ocak G., Acar O., Rehber A. Development of a method for speciation of inorganic arsenic in waters using solid phase extraction and electrothermal atomic absorption spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2015. – V. 95. – P. 1395–1411.
257. Lin T.-S. Inorganic selenium speciation in groundwaters by solid phase extraction on Dowex 1X2 // *Journal of Hazardous Materials*. – 2007. – V. 149, № 1. – P. 80–85.
258. Barakat M.A., Ismat-Shah S. Utilization of anion exchange resin Spectra/Gel for separation of arsenic from water // *Arabian Journal of Chemistry*. – 2013. – V. 6. – P. 307–311.
259. Peng H., Zhang N., He M., Chen B., Hu B. Simultaneous speciation analysis of inorganic arsenic, chromium and selenium in environmental waters by 3-(2-aminoethylamino) propyltrimethoxysilane modified multi-wall carbon nanotubes packed microcolumn solid phase extraction and ICP-MS // *Talanta*. – 2015. – V. 131. – P. 266–272.
260. Fırat M., Bakırdere S., Sel S., Chormey D.S., Elkıran Ö., Erulaş F., Turak F. Arsenic speciation in water and biota samples at trace levels by ion chromatography inductively coupled plasma-mass spectrometry // *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*. – 2017. – V. 97. – P. 684–693.
261. L.-Y. Zhao, Q.-Y. Zhu, L. Mao, Y.-J. Chen, H.-Z. Lian, X. Hu, Preparation of thiol- and amine-bifunctionalized hybrid monolithic column via “one-pot” and applications in speciation of inorganic arsenic // *Talanta*. – 2019. – V. 192. – P. 339–346.
262. Xiong, M. He, B. Hu, On-line separation and preconcentration of inorganic arsenic and selenium species in natural water samples with CTAB-modified alkyl silica microcolumn and determination by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry // *Talanta*. – 2008. – V. 76. – P. 772–779.
263. Karimi M.A., Mohadesi A., Hatefi-Mehrjardi A., Mohammadi S.Z., Yarahmadi J., Khayrkhah A. Separation/Preconcentration and Speciation Analysis of Trace Amounts of Arsenate and Arsenite in Water Samples Using Modified Magnetite Nanoparticles and Molybdenum Blue Method // *Journal of Chemistry*. – 2014. – Art. ID 248065.

264. Ahmad H., Umar K., Ali S.G., Singh P., Islam S.S., Khan H.M. Preconcentration and speciation of arsenic by using a graphene oxide nanoconstruct functionalized with a hyperbranched polyethyleneimine // *Microchimica Acta*. – 2018. – V. 185, № 6. – 7 p.
265. Dai J., Ren F.L., Tao C.Y., Bai Y. Synthesis of Cross-Linked Chitosan and Application to Adsorption and Speciation of Se (VI) and Se (IV) in Environmental Water Samples by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2011. – V. 12, № 6. – P. 4009–4020.
266. Sun X.-F., Ma Y., Liu X.-W., Wang S.-G., Gao B.-Y., Li X.-M. Sorption and detoxification of chromium(VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine // *Water Research*. – 2010. – V. 44, № 8. – P. 2517–2524.
267. Shriner R.L., Hermann C.K.F., Morrill T.C., Curtin D.Y., Fuson R. C. *The Systematic Identification of Organic Compounds* – New York: Wiley, 1998. – p. 324.
268. Das S.K., Mukherjee M., Guha A.K. Interaction of chromium with resistant strain *Aspergillus versicolor*: investigation with atomic force microscopy and other physical studies // *Langmuir*. – 2008. – V. 24. – P. 8643–8650.
269. Sun X.-F., Ma Y., Liu X.-W., Wang S.-G., Gao B.-Y., Li X.-M. Sorption and detoxification of chromium(VI) by aerobic granules functionalized with polyethylenimine // *Water Research*, – 2010. – V. 44, № 8. – P. 2517–2524.
270. Liu B., Huang Y. Polyethyleneimine modified eggshell membrane as a novel biosorbent for adsorption and detoxification of Cr(VI) from water // *Journal of Materials Chemistry*. – 2011. – V. 21, № 43. – P. 17413.
271. Гинзбург С.И., Езерская Н.А., Прокофьев И.В., Федоренко Н.В., Шленская В.И., Бельский Н.К. *Аналитическая химия платиновых металлов* / Под ред. С.И. Гинзбурга. – Москва: Наука, 1972. – 616 с.
272. Золотов Ю.А., Варшал Г.М., Иванов В.М. *Аналитическая химия металлов платиновой группы: Сборник обзорных статей* / Под ред. Ю.А. Золотова – Москва: Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
273. Петрунькин В.Е. Синтез и свойства димеркаптопроизводных алкансульфокислот. I. Синтез 2,3-димеркаптопропансульфоната натрия (унитиола) и 2-меркаптоэтансульфоната натрия // *Украинский химический журнал*. – 1956. – Т. 22, № 5. – С. 603.

274. Яблоков В.Е., Ищенко Н.В., Алексеев С.А. Сорбционное концентрирование ионов кадмия и свинца в виде комплексов с унитиолом на поверхности силикагеля, модифицированного группами четвертичной аммониевой соли // Журнал Аналит. химии – 2013. – Т. 68, № 3. – С. 224–229.
275. Рябушко О.П. Применение тиолов в анализе. Константы нестойкости комплексов кадмия с некоторыми димеркаптоалкансульфокислотами // Украинский химический журнал. – 1968. – Т. 34, № 12. – С. 1299–1301.
276. Пилипенко А.Т., Рябушко О.П., Макаренко Т.К. Применение тиолов в анализе. Константы нестойкости комплексов свинца с некоторыми димеркаптоалкансульфокислотами // Украинский химический журнал. – 1968. – Т. 34, № 8. – С. 823–826.
277. Cavanillas S., Chekmeneva E., Ariño C., Díaz-Cruz J. M., Esteban M. Electroanalytical and isothermal calorimetric study of As(III) complexation by the metal poisoning remediators, 2,3-dimercapto-1-propanesulfonate and meso-2,3-dimercaptosuccinic acid // Analytica Chimica Acta. – 2012. – V. 746. – P. 47–52.
278. Shao J., Qin S., Davidson J., Li, W., He Y., Zhou H. S. Recovery of nickel from aqueous solutions by complexation-ultrafiltration process with sodium polyacrylate and polyethylenimine // Journal of Hazardous Materials. – 2013. – V. 244–245. – P. 472–477.
279. Wang S., Xiao K., Mo Y., Yang B., Vincent T., Faur C., Guibal E. Selenium(VI) and copper(II) adsorption using polyethyleneimine-based resins: effect of glutaraldehyde crosslinking and storage condition // Journal of Hazardous Materials, –2019. –Art.ID 121637.
280. Pang Y., Zeng G., Tang L., Zhang Y., Liu Y., Lei X., Li Z., Zhang J., Xie G. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions // Desalination. – 2011. – V. 281. – P. 278–284.
281. Zou X., Huang Y. Solid-phase extraction based on polyethyleneimine-modified eggshell membrane coupled with FAAS for the selective determination of trace copper(ii) ions in environmental and food samples // Analytical Methods. – 2013. V. 5, № 22. – P. 6486–6493.
282. Movahedi A. Cu(I) stabilizing crosslinked polyethyleneimine / A. Movahedi, A. Lundin, N. Kann, M. Nyden, K. Moth-Poulsen // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – P. 18327–18336
283. Nagahiro T., Uesugi K., Mehra M.C., Satake M. Spectrophotometric determination of iron (II) after separation by adsorption of its complex with 3-(4-phenyl-2-pyridyl)-5,6-

- diphenyl-1,2,4-triazine and tetraphenylborate on microcrystalline naphthalene // *Talanta*. – 1984. – V. 31, №. 12. – P. 1112–1114.
284. Chen Y., Ding C.M., Zhou T.Z., Qi D.Y. Organic solvent-soluble membrane filters for the preconcentration and spectrophotometric determination of iron(II) traces in water with Ferrozine // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. –1999. –V. 363, №. 1. – P. 119–120.
285. Fernández-de Córdova M.L., Ruíz-Medina A., Molina-Díaz A. Solid-phase spectrophotometric microdetermination of iron with ascorbic acid and ferrozine // *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. – 1997. – V. 357, №. 1. – P. 44–49.
286. Chen Y., Feng S., Huang Y., Yuan D. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters with on-line solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection // *Talanta*. – 2015. – V. 137. – P. 25–30.
287. Akl M. A., Mori Y., Sawada K. Solvent sublation and spectrometric determination of iron(II) and total iron using 3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-phenylsulfonic acid)-1,2,4-triazine and tetrabutylammonium bromide. // *Analytical Science*. – 2006. – V. 22. – P. 1169–1174.
288. Stauffer M.T., Weller W.E., Kubas K.R., Casoni K.A. Limiting reactants in chemical analysis: influences of metals and ligands on calibration curves and formation constants for selected iron-ligand chelates / in *Stoichiometry and Research – The Importance of Quantity in Biomedicine*, Ed. by Innocenti A.– InTech, 2012. – 311 p.
289. Gusev A.N., Hasegawa M., Shimizu T., Fukawa T., Sakurai S., Nishchymenko G.A., Shulgin V.F., Meshkova S.B., Linert W. Synthesis, structure and luminescence studies of Eu(III), Tb(III), Sm(III), Dy(III) cationic complexes with acetylacetonate and bis(5-(pyridine-2-yl)-1,2,4-triazol-3-yl)propane // *Inorganica Chimica Acta* . – 2013. – V. 406. – P. 279–284.
290. Амирова Г.Ж., Нестеренко П.Н., Большова Т.А. Применение 1-нитрозо-2-нафтол - 3,6-дисульфокислоты (Нитрозо-R-соли) в качестве компонента подвижной фазы в ВЭЖХ металлов // *Вестник Московского университета. Серия 2: Химия*. – 1992. – Т. 33, №. 1. – С. 68–71.
291. Siren H., Riekkola M.L. Separation and Determination of Metals As Complexes of 1-Nitroso-2-Naphthol-6-Sulphonic and 2-Nitroso-1-Naphthol-6-Sulphonic Acids .2. Liquid-Chromatography on C18 Bonded and Copolymer Stationary Phases // *Mikrochimica Acta*. – 1989. – V. 98. – P. 77–90.

292. Патент РФ № 2267778 Индикаторный состав для определения кобальта (II) в водных растворах /Калякина О.П., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г. // Опубликовано 10.01.2006, Бюл. № 01.
293. Taher M.A., Puri B.K. Column preconcentration of cobalt with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid tetradecyldimethylbenzylammoniumchloride supported on naphthalene using second-derivative spectrophotometry // *Analyst.* – 1995. – V. 120, № 5. – P. 1589–1592.
294. Taher M.A., Dehzoei A.M., Puri B.K., Puri S. Derivative UV-visible spectrophotometric determination of nickel in alloys and biological samples after preconcentration with the ion pair of 2-nitroso-1-naphthol-4-sulfonic acid and tetradecyldimethylbenzylammonium chloride onto microcrystalline naphthalene or by a column method // *Analytica Chimica Acta.* – 1998. – V. 367, № 1-3. – P. 55–.
295. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Сухан В.В. Сорбция кобальта в виде комплекса с нитрозо-R-солью силикагелем с привитыми трифенилфлсфониевыми группами и его последующее определение в фазе сорбента // *Журнал аналитической химии.* –2002. – Т. 57, № 11. – С.1202–
296. Dominguez D.P., Escribano T.S., Macias J.M.P., Hernandez L.H. Determination of trace amounts of cobalt in water by solid-phase spectrophotometry after preconcentration on a nitroso R salt chelating resin // *Microchemical Journal.* – 1990. – V. 42. – P. 323–330.
297. Sombatsri S. An optical sensing film for the determination of Co(II) based on disodium-1-nitroso-2-naphthol-3, 6-disulfonate immobilized in chitosan film / S. Sombatsri, J. Wittayakun, K. Sanai, K. Kajsanthia, S. Prayoonpokarach // *Sensors and Actuators B: Chemical.* – 2012. – V. 166. – P. 772–776.
298. Lalor G.C. The reactions of cobalt ammines with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonic acid // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* – 1968. – V. 30. – P. 1925–1929.
299. Lalor G.C., Taylor G.A. The reactions of cobalt compounds with nitroso-naphthols-IV. The stoicheiometry of the reaction between cobaltous and 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonate ions // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry.* – 1973. – V. 35. – P. 4221–4229.
300. Reshetnyak E., Ivchenko N., Nikitina N. Photometric determination of aqueous cobalt(II), nickel(II), copper(II) and iron(III) with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulfonic acid disodium salt in gelatin films // *Central European Journal of Chemistry.* – 2012. – V. 10, №. 5. – P. 1617–1623.

301. Puri B.K., Balani S. Preconcentration of iron (III), cobalt (II) and copper (II) nitroso-R complexes on tetradecyldimethylbenzylammonium iodide-naphthalene adsorbent // *Talanta*. – 1995. – V. 42, № 3. – P. 337–344.
302. Kruanetr S., Yhanasarakhan W., Tengjaroekul U., Liawruangrath B., Liawruangrath S. A simple flow injection spectrophotometric determination of iron using nitroso-R salt as complexing agent // *Journal Flow Injection Analysis*. – 2007. – V. 24, № 2. – P. 114–118.
303. Miura J., Arima S., Satake M. Column chromatographic pre-concentration of iron(III) in alloys and biological samples with 1-nitroso-2-naphthol-3,6-disulphonate and benzyldimethyltetradecylammonium-perchlorate adsorbent supported on naphthalene using atomic absorption spectrometry// *Analyst*. – 1990. – V. 115, № 9. – P. 1191–1195.
304. Oka Y., Miyamoto M. Spectrophotometric determination of microgram quantities of iron with nitroso R salt.// *Journal of the Chemical Society Japan. Pure chemistry section*. – 1954. – V. 75. – P. 76–82.
305. Новикова Н.Г., Ермоленко Ю.В., Кузнецов В.В., Строкова Н.Г., Соколовская А.П. Тест-определение кобальта(II) и железа(III) с использованием концентрирования в полимерных гелях. Возможности и перспективы практического применения // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2008. – Т. 22, № 3. – С. 39–43.
306. Иванов В.М., Чинь Тхи Туэт Май, Фигуровская В.Н., Мамедова А.М., Ершова Н.И. Оптические и цветометрические характеристики 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфонов кобальта // *Журнал аналитической химии*. – 2007. – Т. 62, № 4. – С. 364–368.
307. Bajue S.A., Lalor G.C. The reactions of cobalt compounds with nitroso-naphthols—V [1]: The stoicheiometry of the reaction between cobaltous ions and 2-nitroso-1-naphthol-4-sulphonate // *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*. – 1973. – V. 35, №. 12. – P. 4231–4236.
308. Yegorov D.Y., Kozlov A.V., Azizova O.A., Vladimirov Y.A. Simultaneous determination of Fe (III) and Fe (II) in water solutions and tissue homogenates using desferal and 1, 10-phenanthroline // *Free Radical Biology and Medicine*. – 1993. – V. 15, №. 6. – P. 565–574.
309. Иванов В.М, Самарина Т.О., Фигуровская В.Н. Оптические и цветометрические характеристики комплекса палладия(II) с 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислотой // *Вестник Московского университета. Сер. 2 Химия*. – 2010. – Т. 51, № 2. – С. 110–114.

310. Буслаева Т.М., Симанова С.А. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных водных растворах. Палладий, платина, родий, иридий // Координационная химия. – 1999. – Т. 25, № 3. – С. 165–176.
311. Cheng K.L. Spectrophotometric determination of palladium with 2-nitroso-1-naphthol // Analytical Chemistry. – 1954. – V. 26. – P. 1894–1895.
312. Swank H.W., Mellon M.G. Determination of iron: with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid // Industrial and Engineering Chemistry. – 1937. – V. 9, № 9. – P. 406–409.
313. Storm A.R., Langmyhr F.J. Complex formation of ferric iron with 7-iodo-8-hydroxyquinoline-5-sulfonic acid (Ferron) // Acta Chemica Scandinavica. – 1961. – V. 15. – P. 1765–1771.
314. Yuan D., Shuttler I.L. Flow-injection column preconcentration directly coupled with electrothermal atomization atomic absorption spectrometry for the determination of aluminium. Comparison of column packing materials // Analytica Chimica Acta. – 1995. – V. 316, № 3. – P. 313–322.
315. Zih-Perényi K., Lásztity A., Horváth Z., Lévai Á. Use of a new type of 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid cellulose (sulphoxine cellulose) for the preconcentration of trace metals from highly mineralised water prior their GFAAS determination // Talanta. – 1998. – V. 47, № 3. – P. 673–679.
316. Wen B., Shan X., Xu S. Preconcentration of ultratrace rare earth elements in seawater with 8-hydroxyquinoline immobilized polyacrylonitrile hollow fiber membrane for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry // Analyst. – 1999. – V. 124, № 4. – P. 621–626.
317. Przeszlakowski S., Habrat E. Extraction of Iron(III) from Aqueous Solution with Mixtures of Aliquat 336 and Ferron in Chloroform // Analyst. – 1982. – V. 107. – P. 1320–1329.
318. Zaky M., Hanna W.G., Nour E.M., Killa H.M. Complexation of Ferron with some Metal Ions of Biological Interest // Analytical Letters. – 1985. – V. 18. – P. 803–814.
319. Золотов Ю.А. Экстракция в неорганическом анализе. – М.: изд-во Моск. Ун-та, 1988. – 82 с.
320. W. A. E. McBryde, Spectrophotometric reexamination of the spectra and stabilities of the iron(III) – tiron complexes // Canadian Journal of Chemistry. – 1964. – V. 42. – P. 1917–1927.

321. Sever J., Wilker J.J. Visible absorption spectra of metal–catecholate and metal–tironate complexes // *Dalton trans.* – 2004. – P. 1061–1072.
322. Shriadah M.M.A., Ohzeki K. Effect of anion-exchange resin on the formation of iron(III) – tiron complexes // *Analyst.* – 1986. – V. 111. – P. 197–200.
323. Abe S., Saito T., Suda M. Simultaneous determination of iron(II) and iron(III) in aqueous solution by kinetic spectrophotometry with tiron // *Analytica Chimica Acta.* – 1986. – V. 181. P. 203–209.
324. Hernández-Expósito A., Chimenos J.M., Fernández A.I., Font O., Querol X., Coca P., García Peña F. Ion flotation of germanium from fly ash aqueous leachates // *Chemical Engineering Journal.* – 2006. – V. 118. – P. 69–75.
325. Arrambide Cruz C., Marie S., Arrachart G., Pellet-Rostaing S. Selective extraction and separation of germanium by catechol based resins // *Separation and Purification Technology.* – 2018. – V. 193. – P. 214–219.
326. Takemura H., Morisada S., Ohto K., Kawakita H., Matsuo Y., Fukuda D. Germanium recovery by catechol complexation and subsequent flow through membrane and bead-packed bed column // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* – 2013. – V. 88. – P. 1468–1472.
327. Zhang H., Wu W. Estimation of Cr(III) in water with the presence of Cr(VI) by Chlorophosphonazo I color reaction spectrophotometry // *Analytical Sciences.* – 2018. – V. 34. – P. 305–310.
328. Tavallali H., Malekzadeh H., Dadvar F., Tabandeh M., Haghshenas M. Chemically functionalized γ -alumina with Alizarin red-s for separation and determination of trace amounts of Pb(II) and Ag(I) ions by solid phase extraction–Flame Atomic Absorption Spectrometry in environmental and biological samples // *Arabian Journal of Chemistry.* – 2017. – V. 10. – P. S2090–S2097.
329. Cîrcu V., Ilie M., Iliş M., Dumitraşcu F., Neagoe I., Păsculescu S. Luminescent cyclometallated platinum(II) complexes with N-benzoyl thiourea derivatives as ancillary ligands // *Polyhedron.* – 2009. – V. 28, № 17. – P. 3739–3746.
330. Гавриленко Н.А., Мохова О.В. Сорбционно-спектрофотометрическое определение железа(II, III) с использованием органических реагентов, иммобилизованных в полиметакрилатную матрицу // *Журнал аналитической химии.* – 2008. – Т. 63, № 11. – С. 1141–1146.

331. Kenawy I.M., Geragh B., El-Menshawy A.M., El-Asmy A.A. Separation and preconcentration of Fe(III) from aqueous and nonaqueous media using 1-(3,4-dihydroxybenzylidene)-2-acetylpyridinium chloride hydrazine modified resin // *Canadian Chemical Transactions*. – 2013. – V. 1, № 4. – P. 338.
332. Pourreza N., Rastegarzadeh S., Reza Kiasat A., Yahyavi H. Spectrophotometric determination of iron(II) after solid phase extraction of its 2,2'-bipyridine complex on silica gel-polyethylene glycol // *Journal of Spectroscopy*. – 2013. – V. 2013. – P. 1–6.
333. ГОСТ 26929-94. Сырье и продукты пищевые. Подготовка проб. Минерализация для определения содержания токсичных элементов. Москва. 1994.
334. Методические указания по атомно-абсорбционным методам определения токсичных элементов в пищевых продуктах и пищевом сырье. // Государственный Комитет санэпидемиологического надзора Российской Федерации. Москва. 1992.
- 335 Cui Y., Jiang N., Hu Z., Lian N. Nanometer SiO₂ modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe (III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86. – P. 23–28.
- 336 Трубочева Л.В., Лоханина С.Ю. Исследование возможности определения низких концентраций ионов железа (III) в природных водах фотометрическим методом в присутствии сульфосалициловой кислоты // *Вестник Удмуртского университета*. – 2010. – № 1. – С. 67–73.
337. Kumar M., Rathore D.P.S., Singh A.K. Singh metal ion enrichment with Amberlite XAD-2 functionalized with Tiron: analytical applications // *Analyst*. – 2000. – V. 125. – P. 1221-1226.
338. Schiff A.A. Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds. – Pergamon Press. Ltd, 1969. – 195 p.
339. Bjorklund L.B., Morrison G.M. Determination of copper speciation in freshwater samples through SPE-spectrophotometry // *Analytica Chimica Acta*. – 1997. – V. 343. – P. 259–266.
340. Yamini Y., Tamaddon A. Solid-phase extraction and spectrophotometric determination of trace amounts of copper in water samples // *Talanta*. – 1999. – V. 49. – P. 119–124.
341. Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А. Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина,

иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. – 2016. – Т. 20, № 4. – С. 330–336.

342. Мухина А.С. Концентрирование и определение металлов с использованием сорбентов на основе неорганических оксидов, модифицированных сульфопроизводными органических реагентов: автореф. ... канд.хим.наук. Томск, 2016. 22 с.

343. Nakashima T., Yoshimura K., Waki H. Ion-exchanger phase spectrophotometry for trace cobalt // Talanta. – 1990. – V. 37, № 7. – P. 735–739.

344. Shipmen W.H., Foti S.C., Simon W. Nature and Elimination of Interferences in Determination of Cobalt with Nitroso-R Salt // Analytical Chemistry. – 1955. – V. 27, № 8. – P.1240–1245.

345. Liu X., Fang Zh. Flame atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption // Analytica Chimica Acta. –1995. – V. 316. – P. 329–335.

346. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 448с.

347. Пятницкий И.В. Аналитическая химия кобальта. – М.: Наука, 1965. – С. 32.

348. Селянина В.Г., Барковский В.Ф. Комплексообразование железа(II) с нитрозо-Р-солью // Журнал аналитической химии. – 1973. – Т. 28, № 5. – С. 956.

349. ГОСТ Р 50687-94 Почвы. Определение подвижных соединений кобальта по методу Пейве и Ринькиса в модификации ЦИНАО.

350. Лосев В.Н., Волкова Г.В., Мазняк Н.В. и др. Сорбция палладия кремнеземом, химически модифицированным N-аллил-N-пропилтилтиомочевинной с последующим спектрометрическим определением // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т.54, №12. – С. 1254–1258.

351. Losev V.N., Kudrina Yu.V., Maznyak N.V., Trofimchuk A.K. Use of silica gel chemically modified with mercapto groups for the extraction, preconcentration, and spectroscopic determination of palladium // Journal of Analytical Chemistry. – 2003. – V. 58, № 2. – P. 124–128.

352. Дьяченко Н.А., Трофимчук А.К., Сухан В.В. Сорбционно-фотометрическое определение палладия с помощью кремнеземного сорбента с привитыми N-пропил-N'-[1-(2-тиобензтиазол)-2,2',2''-трихлорэтил]мочевинными группами // Журнал аналитической химии. – 1999. – Т. 54, № 2. – С. 159–161.

353. Metrology in chemistry: considerations, approaches and developments on the applicability of methods of "high order" // *Comptes Rendus Physique*. – 2004. – V. 5, № 8. – P.907–920.
354. Амелин В. Г. Химические тест-методы определения компонентов жидких сред. // *Журнал аналитической химии*. – 2000. – Т. 55, № 9. – С. 902–932.
355. Мильман Б., Конопелько. А. Неопределенность результатов качественного химического анализа. Общие положения и бинарные тест-методы // *Журнал аналитической химии*. – 2004. – Т. 59, № 12. – С. 1244–1258.
356. Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов. // *Успехи химии*. – 2000. – Т. 69, № 3. – С. 203–217.
357. Р.К. Чернова и др. Тест -методы определения некоторых органических токсикантов (Обзор) // *Известия Саратовского университета. Сер. Химия. Биология. Экология*. – 2008. – Т. 8, № 2. – С. 15–22.
358. Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. – Изд. 2. М.: Едиториал УРСС, 2003. – 304 с.
359. Островская В.М., Запорожец О.А., Будников Г.К., Чернавская Н.М. Вода. Индикаторные системы. – М.: ВИНТИ РАН, 2002. – 265с.
360. Островская В.М. Реактивные индикаторные бумаги для многоэлементного тестирования воды. – М.: 1-ая Образцовая типография. 1992. – 36 с.
361. Свиридова О.А. Пенополиуретаны – новый тип полимерных хромогенных реагентов для спектроскопии диффузного отражения и тест-методов анализа: автореф. дис. ... канд.хим.наук. Москва, 2002. 23 с.
362. Решетняк Е.А., Никитина Н.А., Логинова Л.П., Островская В.М. Предел обнаружения в тест-методах анализа с визуальной индикацией. Влияющие факторы // *Журнал аналитической химии*. – 2005. – Т. 60, № 10. – С. 1102–1109.
363. Kuselman I., Kuyavskaya B.1., Lev O. Disposable tube detectors for water analysis // *Analytica Chimica Acta*. – 1992. – V. 256. – P. 65–68.
364. Kuselman I., Lev O. Organically-doped sol-gel based tube detectors: determination of iron(III) in aqueous solutions // *Talanta*. – 1993. – V. 40. – P. 749–756.
365. Воронина Р.Д., Зоров Н.Б. Высокочувствительное сорбционно-люминесцентное определение следов тербия с предварительным концентрированием на кремнеземе,

химически модифицированном иминодиуксусной кислотой // Журнал аналитической химии. – 2017. – Т.62, № 3. – С. 230–237.

366. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Оборина Е.Н., Белоусова Л.И. Новые карбофункциональные кремнийорганические мономеры и полимеры, обладающие сорбционными и металлохромными свойствами // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2016. – № 1. – С. 245–248.

367. Лосев В.Н., Рунов В.К., Стрепетова Т.В. и др. Люминесцентное определение иридия 2,2'-дипиридиллом после выделения анионообменниками на основе кремнезема // Журнал аналитической химии. – 1993. – Т. 48. № 12. – С. 1915–1919

368. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Метелица С.И, Трофимчук А.К., Бойченко И.Н. Сорбционно-люминесцентное определение меди с использованием силикагеля, химически модифицированного N-(1,3,4-тиадиазол-2тиол)N'пропилмочевинными группами // Журнал аналитической химии. – 2009. – Т. 64, № 4. – С.360-364.

369. Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А. К. Низкотемпературное сорбционно-люминесцентное определение серебра с использованием силикагеля, химически модифицированного меркаптогруппами // Журнал аналитической химии. – 2005. – Т. 60, № 4. – С. 390-393.

370. Beltyukova S.V., Nazarenko N.A., Tsygankova, S.V. Sorption of yttrium hydroxyquinolinates by polyurethane foam and its use in rock analysis // The Analyst. – 1995. – 120, № 6. – P. 1693–1698.

371. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Рунов В.К. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Флуориметрическое определение селена 2,3-диаминонафталином с применением пенополиуретана // Журнал аналитической химии. – 1995. – Т. 50, № 4. – С. 420–422

372. Peng C., Zhang H., Yu J., Meng Q., Fu L., Li H., Sun L., Guo X. Synthesis, Characterization, and Luminescence Properties of the Ternary Europium Complex Covalently Bonded to Mesoporous SBA-15 // The Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – V. 109, № 32. – P. 15278–15287.

373. Zhang L., Zheng X., Ahmad,W., Zhou,Y., An, Y. A new and efficient luminescence enhancement system of Eu–N-(3,5-dibromosalicylidene)-2-aminopyridine–1,10-phenanthroline and its application in the determination of trace amounts of europium //

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. – 2013. – V. 104. – P. 243–249.

374. Padmavathi R., Minnoli M., Sangeetha D. Removal of heavy metal ions from waste water using anion exchange polymer membranes // International Journal of Plasticity. – 2014. – V. 18, № 1. – P. 88–99.

375. Ghorbani A., Mahmoodi Farahani M., Rabbani M., Aflaki F., Waqifhosain S. Uncertainty estimation for the determination of Ni, Pb and Al in natural water samples by SPE-ICP-OES // Measurement science review. – 2008. – V. 8, № 6. – P. 151–157.

376. Baytak S., Zereen F., Arslan Z. Preconcentration of trace elements from water samples on a minicolumn of yeast (*Yamadazyma spartinae*) immobilized TiO₂ nanoparticles for determination by ICP-AES // Talanta. – 2011. – V. 84. – P. 319–323.

377. Dabioch M., Skorek R., Kita A., Janoska P., Pytlakowska K., Zerzucha P., Sitko R. A study on adsorption of metals by activated carbon in a large-scale (municipal) process of surface water purification // Central European Journal of Chemistry. – 2013. – V. 11. – P. 742–753

378. Hang Ch., Hu B., Jiang Z., Zhang N. Simultaneous on-line preconcentration and determination of trace metals in environmental samples using a modified nanometer-sized alumina packed micro-column by flow injection combined with ICP-OES // Talanta. – 2007. – V. 71 – P. 1239–1245.

379. He M., Huang L., Zhao B., Chen B., Hu B. Advanced functional materials in solid phase extraction for ICP-MS determination of trace elements and their species - A review // Analytica Chimica Acta. – 2017. – V. 973. – P. 1–24.

380. Castro G.R., Cristante V.M., Padilha C.C.F., Jorge S.M.A., Florentino A.O., Prado A.G.S., Padilha P.M. Determination of Cd(II), Cu(II) and Ni(II) in aqueous samples by ICP-OES after on-line preconcentration in column packed with silica modified with 2-aminothiazole // Microchimica Acta. – 2008. – V. 160. – P. 203–209.

381. Alghanmi R.M. ICP-OES determination of trace metal ions after preconcentration using silica gel modified with 1,2-dihydroxyanthraquinone // E-Journal of Chemistry. – 2012. – V. 9, № 2. – P. 1007–1016.

382. Zou X., Cui Y., Chang X., Zhu X., Hu Z., Yang D. Silica gel surface modified with sulfanilamide for selective solid-phase extraction of Cu(II), Zn(II) and Ni(II). International Journal of Environmental // Analytical Chemistry. – 2009. – V. 89, № 14. – P. 1043–1055.

383. Zhu X., Chang X., Cui Y., Zou X., Yang D., Hu Z. Solid-phase extraction of trace Cu(II)

Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86, № 2. – P. 189–194.

384. M Reza Shishehbore, Abbas Afkhami, and Hasan Bagheri Salicylic acid functionalized silica-coated magnetite nanoparticles for solid phase extraction and preconcentration of some heavy metal ions from various real samples // *Chemistry Central Journal* – 2011. – V. 5:41. – 10 p.

385. Issa N.B., Rajaković-Ognjanović V.N., Jovanović B.M., Rajaković L.V. Determination of inorganic arsenic species in natural waters—Benefits of separation and preconcentration on ion exchange and hybrid resins // *Analytica Chimica Acta*. – 2010. – V. 673, № 2. – P. 185–193.

386. Mashhadizadeh M.H., Amoli-Diva M. Atomic absorption spectrometric determination of Al^{3+} and Cr^{3+} after preconcentration and separation on 3-mercaptopropionic acid modified silica coated- Fe_3O_4 nanoparticles // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2013. – V. 28 – P. 251–258.

387. Bartyzel A., Cukrowska E.M. Solid phase extraction method for the separation and determination of chromium(III) in the presence of chromium(VI) using silica gel modified by N,N'-bis-(α -methylsalicylidene)-2,2-dimethyl-1,3-propanediimine // *Analytica Chimica Acta*. – 2011. – V. 707. P. 204–209.

388. Zhu Q., Zhao L., Sheng D., Chen Y., Hu X., Lian H., Mao L., Cui X., Speciation analysis of chromium by carboxylic group functionalized mesoporous silica with inductively coupled plasma mass spectrometry // *Talanta*. – 2019 – V. 195. – P. 173–180.

389. Kamakura N., Inui T., Kitano M., Nakamura T. Determination of Chromium(III), Chromium(VI), and Chromium(III) acetylacetonate in water by ion-exchange disk extraction/metal furnace atomic absorption spectrometry // *Spectrochimica Acta Part B*. – 2014. – V. 93. – P. 28–33.

390. Şahan S., Saçmacı S., Kartal, Ş. Development of a new on-line system for the sequential speciation and determination of chromium species in various samples using a combination of chelating and ion exchange resins // *Talanta*. – 2014. – V. 120. P. 391–397.

391. Tarley C.R.T., Lima G.F., Nascimento D.R., Assis A.R.S., Ribeiro E.S., Dinize K.M., Bezerra M.A., Segatelli M.G. Novel on-line sequential preconcentration system of Cr(III) and Cr(VI) hyphenated with flame atomic absorption spectrometry exploiting sorbents based on chemically modified silica // *Talanta*. 2012. – V.100. – P. 71–19.

392. Memon J.-u.-R., Memon S.Q., Bhangar M.I., Khuhawar M.Y. Use of modified sorbent

for the separation and preconcentration of chromium species from industrial waste water // *Journal of Hazardous materials*. – 2009. – V. 163. – P. 511–516.

393. ГОСТ 31956 – 2012. Вода. Методы определения содержания общего хрома и хрома(VI). Дата введения 2014-01-01.

394. Montoro Leal P., Vereda Alonso E., López Guerrero M.M., Siles Cordero M.T., Pavón J., García de Torres A. Speciation analysis of inorganic arsenic by magnetic solid phase extraction on-line with inductively coupled mass spectrometry determination // *Talanta*. – 2018. – V. 184. – P. 251–259.

395. Jiang Y., Wu Y., Liu J., Xia X., Wang D. Ammonium pyrrolidinedithiocarbamate-modified activated carbon micro-column extraction for the determination of As(III) in water by graphite furnace atomic absorption spectrometry // *Microchimica Acta*. – 2008. – V. 161. – P. 137–142.

396. Terada K., Matsumoto K., Inaba T. Differential preconcentration of arsenic(III) and arsenic(V) with thionalide loaded on silica gel // *Analytica Chimica Acta*. – 1984. – V. 158. – P. 207–215.

397. Ahmad H., Ahmad A., Islam S.S. Magnetic Fe₃O₄@poly(methacrylic acid) particles for selective preconcentration of trace arsenic species // *Microchimica Acta*. – 2017. – V. 184 – P. 2007–2014.

398. Ahmad H., Umar K., Ali S.G., Singh P., Islam S., Khan H.M. Preconcentration and speciation of arsenic by using a graphene oxide nanoconstruct functionalized with a hyperbranched polyethyleneimine // *Microchimica Acta*. – 2018. – V. 185, № 6. – 7 p.

399. Boyac E., Çağır A., Shahwan T., Eroğlu A.E. Synthesis, characterization and application of a novel mercapto- and amine-bifunctionalized silica for speciation/sorption of inorganic arsenic prior to inductively coupled plasma mass spectrometric determination // *Talanta*. – 2011. – V. 85, № 3. – P. 1517–1525.

400. Depecker G., Branger C., Margailan A., Pigot T., Blanc S., Robert-Peillard F., Coulomb B., Boudenne J.-L. Synthesis and applications of XAD-4-DAN chelate resin for the separation and determination of Se(IV) // *Reactive and Functional Polymers*. – 2009. – V. 69, № 2. – P. 877–883.

401. Huang C., Hu B., He M., Duan J. Organic and inorganic selenium speciation in environmental and biological samples by nanometer-sized materials packed dual-column separation/preconcentration on-line coupled with ICP-MS. *Journal of Mass Spectrometry*. –

2008. – V. 43, № 3. – P. 336–345.

402. Elwaer N., Hintelmann H. Selective separation of selenium (IV) by thiol cellulose powder and subsequent selenium isotope ratio determination using multicollector inductively coupled plasma mass spectrometry // *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. – 2008. – V. 23, № 5. – P. 733–744.

403. Herrero Latorre C., Barciela García J., García Martín S., Peña Crecente R.M. Solid phase extraction for the speciation and preconcentration of inorganic selenium in water samples: A review // *Analytica Chimica Acta*. – 2013. – V. 804. P. 37–49.

404. Cui Y., Song N., Lv X., Hu B. Nanometer SiO₂ modified with 5-sulfosalicylic acid as selective solid-phase extractant for Fe(III) determination by ICP-AES from biological and natural water samples // *Microchemical Journal*. – 2007. – V. 86. – P. 23–28.

405. Mahumoud M.E., Soliman E.M. Silica-immobilized formylsalicylic acid as a selective phase for the extraction of iron(III) // *Talanta*. – 1997. V. 44, № 1. – P. 15–22.

406. Zhu X., Yang D., Chang X., Cui Y., Hu Zh., Zou X. Selective solid-phase extraction of trace Fe(III) from biological and natural water samples using nanometer SiO₂ modified with acetylsalicylic acid // *Microchimica Acta*. – 2008. – V. 161, № 1-2. – P. 115–122.

407. Chen Y., Feng S., Huang Y., Yuan D. Redox speciation analysis of dissolved iron in estuarine and coastal waters with on-line solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometry detection // *Talanta*. – 2015. V. 137. –P. 25–30.

408. Ghorbani A., Rabbani M., Porgham A. Uncertainty estimation for the determination of Fe, Pb and Zn in natural water samples by SPE-ICP-OES // *Desalination and Water Treatment*. – 2011. – V. 28, № 1-3. – P. 28–34.

409. Zhu X., Chang X., Cui Y., Zou X., Yang D., Hu Zh. Solid-phase extraction of trace Cu(II), Fe(III) and Zn(II) with silica gel modified with curcumin from biological and natural water samples by ICP-OES // *Microchemical Journal*. – 2007. V. 86. – P. 189–194.

410. Патент РФ. № 2380152 С1 Комплексообразующий сорбент и способ его получения / Лосев В.Н., Елсуфьев Е.В, Буйко Е.В, Метелица С.И., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. / Опубликовано 27.01.2010, Бюл. № 3.

411. Сырык О.О., Лосев В.Н., Дидух С.Л., Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Модификация поверхности кремнезема и целлюлозы гидрохлоридом полигексаметиленгуанидина и ее определение. // *Методы и объекты химического анализа*. – 2018. – Т. 13, №2. – С. 71–78.

412. Losev V.N., Didukh S.L., Trofimchuk A.K., Leshchenko V.N. Palladium(II) and

cobalt(II) sorption by silica gel sequentially modified by polyhexamethylene guanidine and a nitroso-R salt // *Mendeleev Communication*. – 2009. – V. 19, №5. – P. 167-169.

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

414. Лосев В.Н., Дидух С.Л. Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2010. – Т. 3, №1. – С.64–72.

415. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Тест-системы на основе кремнеземных тканей, модифицированных полиаминами и сульфопроизводными органических реагентов, для определения железа(II) // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2012. – Т. 5, №2. – С.188–196.

416. Дидух С.Л., Сорокина А.Н., Мальцева Е.В., Лосев В.Н. Сорбенты на основе кремнезема, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, Ferene S и Ferrozine, для концентрирования и определения железа // *Вестник Тувинского государственного университета*. – 2013. – Т. 2. – С. 110–116.

417. Losev V.N., S.L. Didukh, A.K. Trofimchuk, O.A. Zaporozhets. Adsorption-Photometric and Test Determination of Copper Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Bathocuproinedisulfonic Acid // *Adsorption Science & Technology*. – 2014. – V. 32, №6. – P. 443–452.

418. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение общего содержания железа в природных водах с использованием сорбентов на основе оксида циркония, модифицированного полигексаметиленгуанидином, феррозином и ферен С // *Аналитика и контроль*. – 2014. – Т. 18, № 4. – С.430–437.

419. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Применение оксидов циркония и титана, модифицированных полигексаметиленгуанидином и 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислотой, для концентрирования и определения железа(II) в природных и минеральных водах // *Журнал Сибирского федерального университета. Химия*. – 2014. – Т. 7, №4. – С. 510–518

420. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема,

модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью, для концентрирования и определения кобальта // Журнал аналитической химии. – 2015. – Т. 70, №6. – С. 594–601.

421. Дидух С.Л., Мухина А.Н., Лосев В.Н. Определение содержания железа(II) в питьевых водах сорбционно-фотометрическим методом с использованием сорбентов на основе диоксида титана, последовательно модифицированного полигексаметиленгуанидином, Ferrozine и Ferene S // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2015. – Т. 8, №1. – С. 35–44.

422. Дидух С.Л., Мазняк Н.В., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение палладия с использованием кремнеземов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. – 2016. – Т. 82, №9. – С. 22–25.

423. Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфоокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, №8. – С. 574–579.

424. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение меди в водных средах с применением модифицированных полигексаметиленгуанидином и батокупроиндисульфокислотой неорганических оксидов // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, №1. – С. 49–56

425. Didukh S., Losev V., Borodina E., Maksimov N., Trofimchuk A., Zaporozhets O. Separation and Determination of Fe(III) and Fe(II) in Natural and Waste Waters Using Silica Gel Sequentially Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Tiron // Journal of Analytical Methods in Chemistry. – 2017. – V. 2017. – Article ID 8208146, 9 p.

426. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Неорганические оксиды с иммобилизованными Феррозином и Ференом С для сорбционно-спектрометрического определения железа(II) // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, №3. – С. 189–197.

427. Didukh S., Losev V., Mukhina A., Trofimchuk A., Nesterenko P. Determination of Cobalt in Soils and Natural Waters Using Silica Gel Modified with Polyhexamethylene Guanidine and Nitroso-N-Salt // Chemistry Education Research and Practice. – 2018. – V. 2, №1. – P. 1–10.

428. Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Трофимчук А.К. Применение кремнезема с иммобилизованной 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислотой для сорбционно-фотометрического определения палладия // Журнал аналитической химии. – 2019. – Т. 74, №8. – С. 574–579.
429. Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Mukhina A.N., Trofimchuk A.K., Preconcentration and Determination of Nickel ions using Silica with Functional Groups of Sulfonic Derivatives of Nitroso Naphthols // Methods and objects of chemical analysis. – 2019. – V. 14, №1. – P. 30–36
430. Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение Fe(III) в природных водах с использованием кремнезема, послойно модифицированного полигексаметиленгуанидином и ферроном // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2020. – Т. 13, №3. – С. 349–362
431. Патент РФ. № 2374637 С1 Способ определения меди(I) / Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. // Опубликовано 27.11.2009, Бюл. № 33.
432. Патент РФ. № 2374639 С1 Способ определения железа(II) / Лосев В.Н., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. / Опубликовано 27.11.2009, Бюл. № 33.
433. Патент РФ. № 2374640 С1 Способ определения палладия(II) / Лосев В.Н., Дидух С.Л., Волкова Г.В., Трофимчук А.К. / Опубликовано 27.11.2009, Бюл. № 33.
434. Патент РФ. № 2456592 С1 Способ определения кобальта(II) / Лосев В.Н., Дидух С.Л., Сорокина А.Н. / Опубликовано 20.07.2012, Бюл. № 20.
435. Евразийский патент № 020420 Способ определения кобальта(II) / Лосев В.Н., Дидух С.Л., Сорокина А.Н. // от 28.11.2014.
436. Патент РФ. № 2555483 С1. Способ определения железа(II)/ Дидух С.Л., Сорокина А.Н., Лосев В.Н. // Опубликовано 10.07.2015, Бюл. № 19.
437. Патент РФ. № 2557980 С1 Способ определения железа(II)/ Дидух С.Л., Сорокина А.Н., Лосев В.Н. // Опубликовано 27.07.2015, Бюл. № 21.
438. . Патент РФ. № 2599011 Способ определения палладия(II) / Дидух С.Л., Лосев В.Н. // Опубликовано 10.10.2016, Бюл. № 28.
439. Патент РФ. № 2755633 С1 Способ определения железа(III) / Дидух-Шадрина С.Л., Буйко О.В., Лосев В.Н., // Опубликовано 17.09.2021, Бюл. № 26.
440. Патент РФ № 2768614 Способ определения меди (I)/ Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н. // Опубликовано 24.03.2022, Бюл. № 9.

441. Патент РФ. № 2374638 С1 Способ определения кобальта(II) / Лосев В.Н., Мазняк Н.В., Дидух С.Л., Трофимчук А.К. / Опубликовано 27.11.2009, Бюл. № 33.
442. Лосев В.Н., Метелица С.И., Дидух С.Л., Кашкевич А.И., Трофимчук А.К., Сырык Е.А. Люминесцентное определение меди(I), серебра(I), золота(I) и платины(II) с использованием 2-меркапто-5-бензимидазолсульфокислоты, в том числе закрепленной на поверхности кремнезема // Журнал аналитической химии. – 2018. – Т. 73, №1. – С. 37–45.
443. Didukh-Shadrina S.L., Buyko O.V., Losev V.N. Solid-phase extraction and fluorimetric determination of Zn(II) in natural water using novel adsorbent based on silica modified with polyhexamethylene guanidine and Ferron // International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2019. – V. 101, №7. – P. 943–955.
444. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Буйко Е.В., Метелица С.И., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и 8-оксихинолин-5-сульфокислотой, для концентрирования и сорбционно-атомно-эмиссионного определения металлов в природных водах // Аналитика и контроль. – 2009. – Т. 13, №1. – С. 33–39.
445. Дидух С.Л., Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, иммобилизованного тайроном, для концентрирования и АЭС-ИСП определения металлов в природных водах // Журнал аналитической химии. – 2016. – Т. 71, №11. – С. 1137–1144.
446. Дидух С.Л., Лосев В.Н. Сорбционное разделение Fe(III)/Fe(II) и их АЭС-ИСП определение с использованием кремнезема, модифицированного тайроном // Аналитика и контроль. – 2017. – Т. 21, №4. – С. 298–306.
447. Didukh-Shadrina S.L., Losev V.N., Samoilo A., Trofimchuk A.K., Nesterenko P.N. Determination of Metals in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy after Preconcentration on Silica Sequentially Coated with Layers of Polyhexamethylene Guanidinium and Sulphonated Nitrosonaphthols // International Journal of Analytical Chemistry. – 2019. – V. 2019. – Art. ID 1467631, 13 p.
448. Didukh-Shadrina S., Losev V., Metelitsa S., Trofimchuk A., Zaporozhets O. Simultaneous ICP-MS determination of trace metals in natural water and snow after their preconcentration on novel adsorbent based on Al₂O₃ impregnated with Alizarin Complexone //

International Journal of Environmental Analytical Chemistry. – 2020. – V. 102, №10. – P. 2322–2341.

449. Лосев В.Н. , Буйко О.В., Дидух-Шадрина С.Л., Шиманский А.Ф., Жижаев А.М. Сорбция германия(IV) неорганическими оксидами, послойно модифицированными полигексаметиленгуанидином и тайроном // Журнал неорганической химии. – 2022. – Т. 67, №9. – С. 1274–1282.

450. Патент РФ. № 2563984 Способ определения железа(III) и железа(II) / Дидух С.Л., Лосев В.Н.// Опубликовано 27.09.2015, Бюл. № 27.

451. Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Samoilo A.S., Zhizhaev A.M., Trofimchuk A.K. Effective separation of chromium species in technological solutions using amino-immobilized silica prior to their determination // Journal of Hazardous Materials. – 2020. – V. 407. – Art.ID. 124383, 12 p.

452. Losev V.N., Didukh-Shadrina S.L., Orobyeva A.S., Metelitsa S.I., Borodina E.V., Ondar U.V., Nesterenko P.N., Maznyak N.V. A new method for highly efficient separation and determination of arsenic species in natural water using silica modified with polyamines // Analytica Chimica Acta. – 2021. – V. 1178. – Art.ID. 338824, 10 p.

453. Бородина Е.В., Дидух-Шадрина С.Л., Лосев В.Н., Трофимчук А.К. Сорбционное разделение мышьяка(III) и мышьяка(V) с помощью функционализированных силикагелей // Журнал Сибирского федерального университета. Химия. – 2021. – Т. 14, №4. – С. 477–488.

454. Losev V., Didukh-Shadrina S., Orobyeva A., Borodina E., Elsuf'ev E., Metelitsa S., Ondar U. Speciation of inorganic selenium in natural water by solid-phase extraction using functionalized silica // Analytical Methods. – 2022. – V. 14, №28. P. 2771-2781.