

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Новосибирск – 2023

Работа выполнена в Научно-исследовательском инженерном центре «Кристалл» Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Сибирский федеральный университет», г. Красноярск

Научный консультант: **Лосев Владимир Николаевич**, доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Цизин Григорий Ильич**, доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник, ФГБОУ ВО «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Гавриленко Михаил Алексеевич, доктор химических наук, доцент, профессор, ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Папина Татьяна Савельевна, доктор химических наук, доцент, начальник Химико-аналитического центра, ФГБУН Институт водных и экологических проблем Сибирского отделения РАН, г. Барнаул

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Ордена Ленина и Ордена Октябрьской Революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук, г. Москва

Защита состоится 04 октября 2023 года в 10 часов на заседании диссертационного совета 24.1.086.01 на базе ИНХ СО РАН по адресу:
просп. Ак. Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИНХ СО РАН и на сайте института по адресу:
<http://www.niic.nsc.ru/institute/dissertatsionnyj-sovet/>

Автореферат разослан «03» июля 2023 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета
доктор химических наук, доцент



А.С. Потапов

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 двухколочной 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 °С) 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-спектроscopicкого определения элементов с молекулярно- и атомно-спектроscopicкими окончаниями:

- методики сорбционно-фотометрического определения Fe(II), Fe(III), Cu(I), Cu(II), Co(III), 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(III), 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 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 органических реагентов;

- 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 Чернявской 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 (Солоники, Гре-

ция, 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 таблицы. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка цитируемой литературы из 454 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

В качестве основы для синтеза сорбентов выбраны дисперсные неорганические оксиды (НО): SiO₂ различных марок (Силохром - СХ, Силикгель - СГ) с различным диаметром пор и удельной площадью поверхности, Al₂O₃, ZrO₂, TiO₂ (табл. 1) и кремнезёмные тканевые материалы: иглопробивной нетканый материал Supersil S - SS (600 г/м²), тканевые материалы КТ-11 (300 г/м²) и PS-600 (430 г/м²).

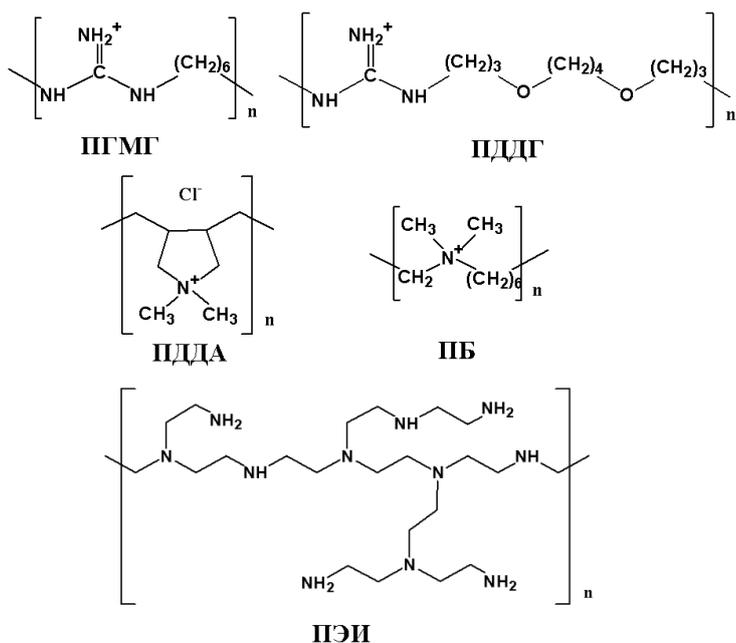
Таблица 1. Характеристики неорганических оксидов

НО	Фракция, мм	S _{уд} , м ² /г	d пор, нм	НО	Фракция, мм	S _{уд} , м ² /г	d пор, нм
СХ С-80	0,10-0,20	80	45-50	СГ L100/400	0,10-0,40	600	8
СХ С-120	0,10-0,20	140	40	Al ₂ O ₃ (Германия)	0,06-0,10	256	8
СГ 60	0,06-0,20	270	12	Al ₂ O ₃ (РФ)	0,06-0,10	125	12
СГ Davisil 645	0,15-0,25	300	15	ZrO ₂	≤ 0,10	13	15
СГ Davisil 636	0,25-0,50	480	6	TiO ₂	≤ 0,06	11	-

Закономерности закрепления полимерных полиаминов на поверхности неорганических оксидов

В качестве первого функционального слоя, закрепляемого на поверхности НО, выбраны полимерные полиамины (ПА), содержащие аминогруппы различной основности:

- гуанидиновую группу: полигексаметиленгуанидин хлорид (ПГМГ), поли-(4,9-диоксадодекан-1,12-гуанидин) хлорид (ПДДГ);
- группы четвертичного аммониевого основания: гексадиметрин бромид – полибрен (ПБ), полидиаллилдиметиламмоний хлорид (ПДДА);
- первичные, вторичные и третичные аминогруппы – полиэтиленимин (ПЭИ).



Данные ПА относятся к сильным органическим основаниям ($pK_a \sim 13,5$ для ПГМГ, $pK_a \sim 10$ для ПЭИ), поэтому в широком диапазоне pH растворов их аминогруппы протонированы, что обеспечивает как их электростатическое взаимодействие с депротонированными гидроксильными группами поверхности, так и образование водородных связей при низких значениях pH.

Молекулярные формы полигуанидинов, максимально прочно закрепляемые на поверхности НО, определены методом капиллярного электрофореза на примере

кремнезема (рис. 1). При прохождении первой порции раствора ПГМГ через колонку, содержащую 0,2 г кремнезема, в растворе отсутствуют все формы ПГМГ. В последующей порции прошедшего раствора наблюдается единичный пик соответствующий мономеру гуанидина, а в следующих порциях раствора - ряд пиков с малыми временами удерживания, соответствующие мономерному гуанидину, гексаметилендиамину, а также низкомолекулярным формам ПГМГ.

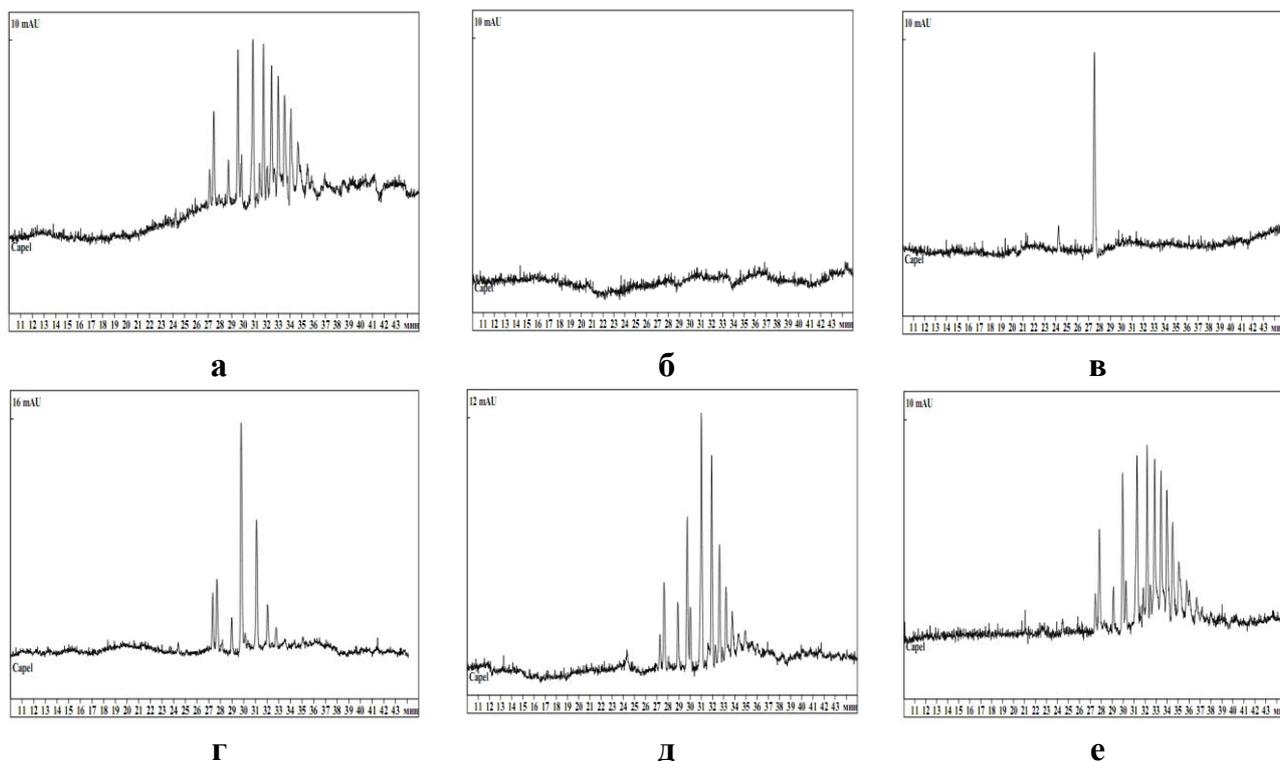


Рис. 1. Электрофореграммы растворов ПГМГ в 5 мМ фосфате натрия до сорбции (а) и после прохождения через колонку с сорбентом (б–е): объем пропускаемого раствора 0,5 (б), 5 (в), 10 (г), 25 (д), 40 (е) мл; $C_{\text{ПГМГ}} = 1$ г/л; $m_{\text{сорб}} = 0,2$ г

Дальнейшее увеличение объема прошедшего раствора приводит к появлению пиков олигомеров со средней молекулярной массой, при этом пики, принадлежащие олигомерам с максимальной молекулярной массой и большими временами удерживания, отсутствуют. Только после прохождения 40 мл раствора его электрофореграмма соответствует электрофореграмме исходного раствора.

Аналогичные зависимости наблюдаются при сорбции ПДДГ на поверхности кремнезема.

Таким образом, можно заключить, что наиболее прочно на поверхности кремнезема закрепляются олигомеры ПГМГ и ПДДГ с максимальной молекулярной массой. Прочное закрепление высокомолекулярных олигомерных форм ПА на поверхности кремнезема обусловлено многоцентровым взаимодействием между протонированными аминогруппами гуанидинового фрагмента макромолекул ПГМГ и ПДДГ с депротонированными поверхностными гидроксильными группами по электростатическому механизму, а также механизму образования водородных связей.

Устойчивость закрепления ПА на поверхности неорганических оксидов зависит от размера его молекул и полимерной цепи и показана на примере сорбентов на основе кремнезема. Кроме того, промышленно выпускаемые ПГМГ и ПДДГ с одинаковой молекулярной массой могут присутствовать в виде линейной и разветвленной формы. Закрепление ПА происходит за счет электростатических сил и водородных связей, поэтому эффективность их удерживания на поверхности НО исследовали обработкой сорбентов разбавленными растворами неорганических кислот (0,01–3 М HCl или HNO₃) и высокосолевыми растворами (1–20 г/л NaCl). О степени устойчивости закрепления судили по изменению сорбционной емкости сорбентов SiO₂-ПА по отношению к дисульфированному реагенту - нитрозо-Р-соли (НРС). После обработки поверхности сорбентов SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ, с закрепленными полиаминами линейного строения, растворами кислот и NaCl их сорбционная емкость по отношению к НРС практически не изменялась по сравнению с сорбционной емкостью исходных сорбентов, что свидетельствует о сохранении количества закрепленного ПА.

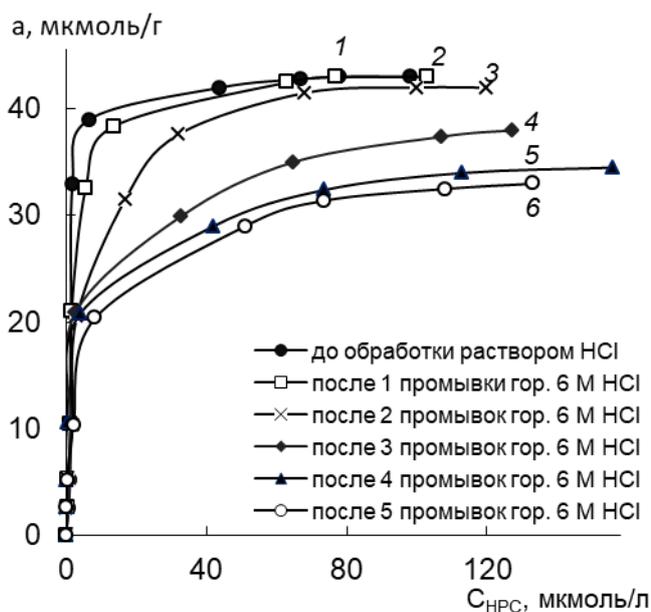


Рис. 2. Изотермы сорбции НРС на SiO₂-ПГМГ до (1) и после его обработки 6 М HCl при 50°C (2-6)

На рис. 2 представлена изотерма сорбции нитрозо-Р-соли на SiO₂, модифицированным ПГМГ линейного строения, после многократной обработки сорбента горячим (50°C) раствором 6 М HCl. Изотермы сорбции НРС на SiO₂-ПГМГ до обработки (кривая 1) и после обработки 6 М HCl (кривые 2-3) практически идентичны, а сорбционная емкость по НРС не изменяется после двух циклов сорбции-десорбции. Обработка кремнезема, модифицированного ПГМГ разветвленного строения, разбавленными растворами неорганических кислот и высокосолевыми растворами NaCl приводит к значительно большему снижению сорбционной емкости по НРС по сравнению с кремнеземом, модифицированным ПГМГ линейного строения (табл. 2).

Таблица 2. Изменение сорбционной емкости (a) кремнезема, модифицированного ПГМГ линейного и разветвленного строения, после обработки сорбента растворами HNO_3 и NaCl

C_{NaCl} , г/л	$a_{\text{SiO}_2\text{-ПГМГ}}$, мкмоль/г		C_{HNO_3} , М	$a_{\text{SiO}_2\text{-ПГМГ}}$, мкмоль/г	
	линейный	разветвленный		линейный	разветвленный
0	41 ± 3	41 ± 3	0	41 ± 3	41 ± 3
1	39 ± 2	39 ± 3	1	38 ± 3	35 ± 3
10	38 ± 3	38 ± 3	2	38 ± 2	33 ± 2
20	39 ± 2	36 ± 2	3	39 ± 2	30 ± 2

Сорбционная емкость SiO_2 -ПДДА по НРС после 5-кратной обработки раствором 2 М HCl также не снижалась. Молекулы ПЭИ, имеющие максимально разветвленное строение, десорбируются с поверхности сорбента SiO_2 -ПЭИ раствором 0,5 М HCl . Таким образом, для прочного закрепления ПА на поверхности НО необходимо использовать полиамины линейного строения.

Методом термического анализа определено количество ПА, закрепленного на поверхности неорганических оксидов (табл. 3), которое зависит от его природы, исходной концентрации и от текстурных (поверхностных) характеристик НО. При одинаковых условиях модифицирования поверхности СХ С-120 количество закрепленного ПА уменьшается в ряду ПГМГ \approx ПДДА \approx ПЭИ > ПДДГ > ПБ.

При модифицировании различных НО полигексаметиленгуанидином его массовая доля на поверхности уменьшается при переходе от SiO_2 -ПГМГ к Al_2O_3 -ПГМГ и далее к ZrO_2 -ПГМГ и TiO_2 -ПГМГ; также при переходе от СХ С-120 к СГ 60 количество закрепленного ПГМГ уменьшается \sim в 2 раза. Это находится в соответствии с их удельной площадью поверхности и пористостью. Исходя из полученных данных ТГА оценено количество анионообменных центров на поверхности аминированных НО.

Таблица 3. Сопоставление характеристик исходных НО и модифицированных полиаминами и количество анионообменных центров ($C_{\text{АОЦ}}$) на поверхности

Сорбент	$S^{\text{БЭГ}}$, м ² /г	Вклад микропор		d пор, нм	Количество ПА, мас. %	$C_{\text{АОЦ}}$, мкмоль/г
		S, м ² /г	V, $\times 10^{-3}$, см ³ /г			
SiO_2	143	137	0,99	29,7		
SiO_2 -ПГМГ ⁽¹⁾	134	129	0,98	27,3	3,4	240
SiO_2 -ПГМГ ⁽²⁾					2,3	162
SiO_2 -ПДДГ ⁽²⁾					2,8	122
SiO_2 -ПДДА ⁽¹⁾					3,6	285
SiO_2 -ПДДА ⁽²⁾					2,1	167
SiO_2 -ПБ					0,85	80
SiO_2 -ПЭИ					3,5	316
Al_2O_3	93	90	0,23	10,1		
Al_2O_3 -ПГМГ ⁽²⁾	91	87	0,21	9,5	1,2	84
Al_2O_3 -ПДДА, pH 5					н.о.	
Al_2O_3 -ПДДА, pH 8					0,88	70
ZrO_2	13	13	0,08	15,6		
ZrO_2 -ПГМГ ⁽³⁾	13	13	0,08	13,4	0,51	36
TiO_2	11	-	-	-		
TiO_2 -ПГМГ ⁽³⁾	11	-	-	-	0,41	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

Содержание водорода, углерода и азота на поверхности кремнезема, модифицированного полиаминами, определенное методом элементного анализа, совпадает с расчетными значениями (табл. 4).

Таблица 4. Результаты CHN-анализа сорбентов SiO₂-ПА и рассчитанное содержание элементов (мас.%).

Сорбент	CHN-анализ			Рассчитанные значения		
	C	H	N	C	H	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

В ИК-Фурье-спектрах сорбентов SiO₂, SiO₂-ПГМГ, SiO₂-ПДДГ, SiO₂-ПДДА, SiO₂-ПБ и индивидуальных ПА, зарегистрированных в режиме нарушенного полного внутреннего отражения, наблюдается интенсивная полоса поглощения при 1095 см⁻¹, соответствующая колебаниям –Si–O–Si–, и интенсивные полосы при 3400 см⁻¹ и 1650 см⁻¹ отсутствующие у исходного кремнезема. Первая полоса является следствием суперпозиции полос поглощения симметричных и асимметричных колебаний групп –С–Н, –СН₂– и различных валентных колебаний групп –NH₂, –NH–, а полоса 1650 см⁻¹ соответствует валентным колебаниям связи –С–N–.

Поверхность SiO₂ при большом увеличении ($\times 10^5$) СЭМ-изображения представляет собой агломерацию глобул (20-50 нм) с глубокими порами в структуре (рис. 3). После обработки кремнезема полиаминами наблюдается более плотный их контакт. В обратно рассеянных электронах поверхность исходного кремнезема пористая с большим количеством выступающих мелких частиц (рис. 3а). После обработки кремнезема ПА поверхность сорбентов выглядит гладкой (рис. 3г), при этом общая морфология поверхности сохраняется, но мелкие детали не различимы.

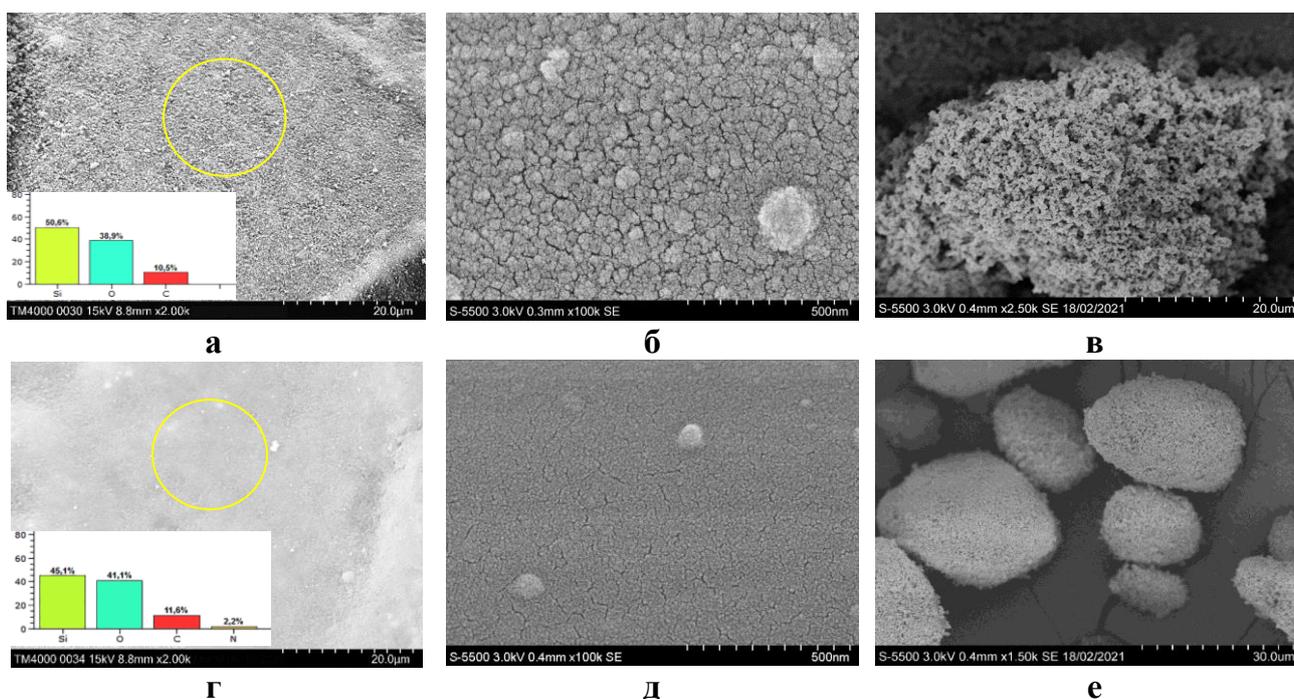


Рис. 3. Микроскопические изображения исходных SiO₂ (а), ткани SS (б), TiO₂ (в) и модифицированных ПГМГ: SiO₂-ПГМГ (г), SS-ПГМГ (д) и TiO₂-ПГМГ (е)

Содержание углерода и азота, определенное с помощью энергодисперсионного микроанализа, указывает на присутствие ПА на поверхности сорбентов.

СЭМ-анализ кремнеземных тканей показал, что поверхность волокон имеют множественные короткие нанотрещины 1-5 нм, которые образуют узор из наноглобул кремнезема (рис. 3б). После модифицирования тканей полиаминами наблюдается сглаживание неровностей поверхности: границы крупных глобул размыты, нанотрещины плохо визуализируются и имеют заметно меньшую ширину, наноглобулы кремнезема практически не просматриваются (рис. 3д).

Уплотнение поверхности с уменьшением пористости наблюдается и после модифицирования полиаминами Al_2O_3 , ZrO_2 и TiO_2 . При этом у модифицированного TiO_2 изменяется морфология частицы. Частицы немодифицированного оксида титана имеют дендрическое строение (рис. 3в), а у TiO_2 -ПГМГ поверхность приобретает более сферическую форму (рис. 3е).

Закономерности закрепления сульфо- и карбоксипроизводных комплексообразующих органических реагентов на поверхности аминированных неорганических оксидов

Для модифицирования поверхности аминированных неорганических оксидов с целью создания селективных сорбентов выбраны сульфо- и карбоксипроизводные комплексообразующих органических реагентов (ОР), которые в зависимости от природы донорных атомов можно разделить на:

1. N-гетероциклические основания, обладающие специфичными свойствами по отношению к Fe(II) или Cu(I): 3-(2-пиридил)-5,6-дифенил-1,2,4-триазин-4',4''-дисульфокислота (Феррозин, **ФЗ**), 3-(2-пиридил)-5,6-ди(2-фурил)-1,2,4-триазин-5',5''-дисульфокислота (Ферен С, **ФС**), 4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота (**БФС**), 2,9-диметил-4,7-дифенил-1,10-фенантролиндисульфокислота (**БКС**), 2,2'-дипиридил-4,4'-дикарбоновая кислота (**ДипК**); 2,2'-дихинолин-4,4'-дикарбоновая кислота (**КупК**).

2. N,O-содержащие реагенты, селективные к некоторым ионам металлов, а также способные к их групповому извлечению: 1-нитрозо-2-нафтол-3,6-дисульфокислота (**НРС**); 2-нитрозо-1-нафтол-4-сульфокислота (**ННС**); 2-нитрозо-1-нафтол-3,6-дисульфокислота (**НКС**); 8-гидроксихинолин-5-сульфокислота (**ОкХС**); 7-йод-8-гидроксихинолин-5-сульфокислота (**Феррон**); 8-гидроксихинолин-2-карбоксикислота (**ОкХК**).

3. O-содержащие органические реагенты, способные к взаимодействию с группой элементов: 4,5-дигидроксибензол-1,3-дисульфокислота (**Тайрон**); 2-гидрокси-5-сульфобензойная кислота (**ССК**); диоксо-1,2-дигидрокси-антрахинон-3-сульфокислота (**АлКрС**); [(1,2-дигидрокси-антрахинон)метил]иминодиуксусная кислота (**АлКомп**), 1,8-дигидрокси-нафталин-3,6-дисульфокислота (**ХК**), 1,8-дигидрокси-2-(2'-арсонофенилазо)-нафталин-3,6-дисульфокислота (Арсеназо I, **АрI**);

4. S-лигандсодержащие органические реагенты, образующие устойчивые комплексы с некоторыми благородными и тяжелыми металлами: 2-меркаптобензимидазол-5-сульфокислота (**МБИ**); 2,3-димеркаптопропан-1-сульфокислота (унитиол, **УТ**).

Закономерности извлечения ОР в зависимости от природы и количества кислотных остатков и функциональных групп, природы закрепленного ПА исследованы для сорбентов на основе кремнезема. Сульфопроизводные ОР извлекаются аминированными кремнеземами в диапазоне pH 1,0–8,0, однако, диапазон pH количественного ($\geq 95\%$) извлечения конкретного реагента зависит от природы и количества кислотных групп в его составе. Более узкий диапазон pH

количественного извлечения наблюдается для ОР, имеющих одну сульфогруппу, например, извлечение ННС достигается при рН 3,5–7,0 (рис. 4а, кривая 1), а НРС и ХК, имеющих в своем составе две сульфогруппы – при рН 3,0–8,0 (рис. 4а, кривые 2,3), что связано со снижением значения константы ионизации сульфогруппы реагента при увеличении их количества. Для подтверждения данной закономерности исследована сорбция сульфопроизводных нафталинов с разным количеством SO_3 -групп в составе молекулы и не имеющих других функциональных групп. При переходе от моносulfированного (НафС) к дисulfированному (НафДС) и далее к трисульфированному (НафТС) нафталину происходит расширение диапазона рН их количественного извлечения и его смещение в более кислую область (рис. 4а, кривые 4–6). Сорбционное извлечение карбоксипроизводных ОР (рис. 4б, пунктирные кривые) по сравнению с их сульфированными аналогами (рис. 4б, сплошные кривые) наблюдается в более узком диапазоне рН, сдвинутом в область больших значений рН, что связано с более высоким значением константы ионизации карбоксильных групп.

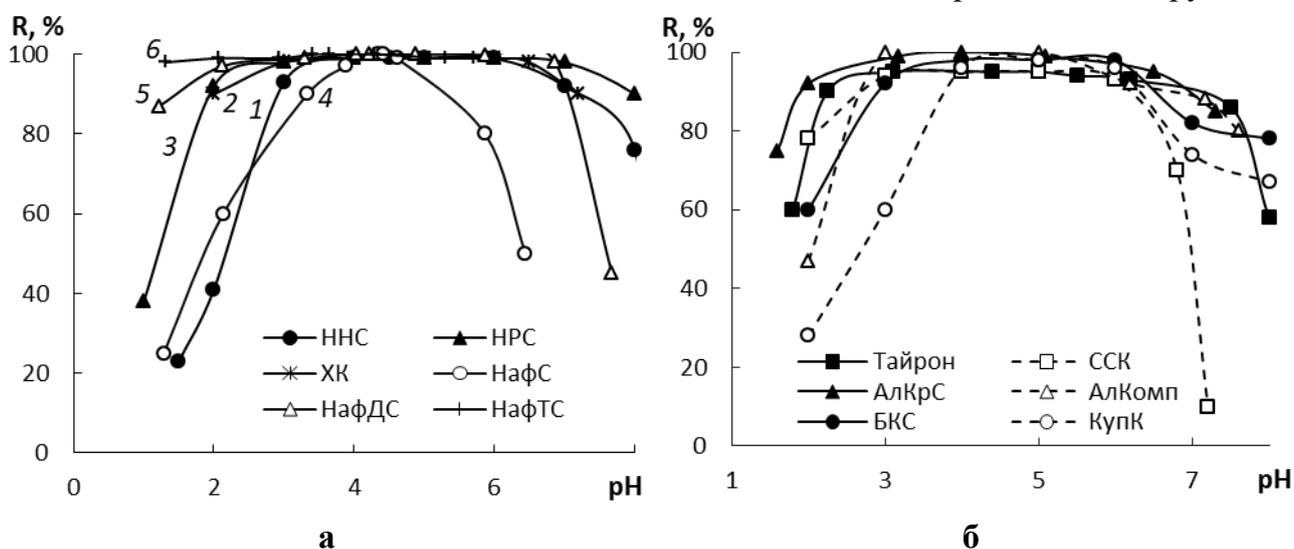


Рис. 4. Влияние количества сульфогрупп (а) и природы кислотных групп (б) в составе ОР на степень их извлечения от рН сорбентом SiO_2 -ПГМГ: $C_{\text{ОР}} = 0,10\text{--}0,12$ мМ; $V = 10$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $t = 10$ мин

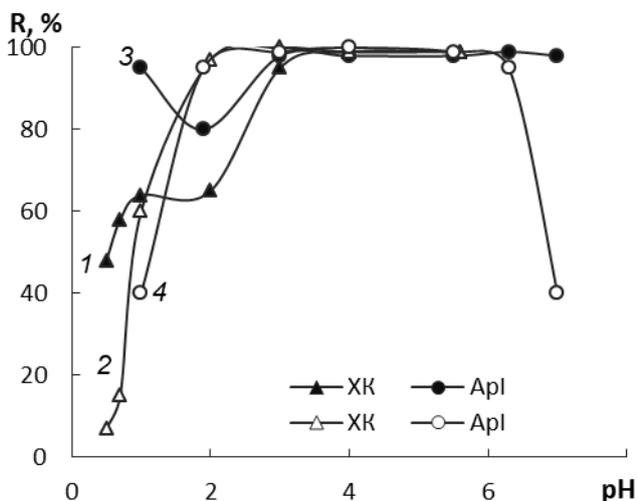


Рис. 5. Степень извлечения ХК (1,2) и ApI (3,4) от рН сорбентами SiO_2 -ПГМГ (1,3), SiO_2 -ПДДА (2), SiO_2 -ПБ (4): $C_{\text{ОР}} = 0,08$ мМ; $V = 10$ мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $t = 5$ мин

Влияние природы ПА, закрепленного на поверхности SiO_2 , на степень извлечения ОР от рН показано на примере ХК и ApI (рис. 5). При переходе от SiO_2 -ПА, содержащих ПГМГ и ПДДГ, к более высокоосновным полиаминам - ПДДА, ПБ - диапазон рН количественного извлечения ОР сдвигается в более кислую область. При этом на сорбентах SiO_2 -ПГМГ и SiO_2 -ПДДГ наблюдается значительное извлечение ОР (60 % для ХК и 95 % для ApI) из 0,1–0,5 М HCl , что связано с образованием водородной связи между O-содержащими функциональными группами реагентов и аминогруппами закрепленного ПА.

Время установления сорбционного равновесия при извлечении сульфопроизводных ОР не превышает 5 мин, а карбоксипроизводных – 10 мин.

Оптимальные условия модифицирования поверхности аминированных НО сульфо- и карбоксипроизводными комплексообразующих ОР, максимальная сорбционная емкость сорбентов по отношению к ОР, определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, приведены в таблице 5.

Таблица 5. Оптимальные условия сорбционного извлечения ОР неорганическими оксидами, модифицированными ПГМГ

Реагент	Основа сорбента	Диапазон рН	t _{сорб} , мин	a, мкмоль/г	C _{АОЦ} , мкмоль/г
ФЗ	SiO ₂ -ПГМГ	2,5–7,5	5	56	97
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	2,5–7,0	5	43	84
	ZrO ₂ -ПГМГ	2,5–7,0	5	26	36
	TiO ₂ -ПГМГ	3,0–5,5	10	15	30
ФС	SiO ₂ -ПГМГ	2,5–7,5	5	27	97
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	2,5–7,0	5	17	84
	ZrO ₂ -ПГМГ	2,5–7,0	5	11	36
	TiO ₂ -ПГМГ	2,5–5,5	10	8	30
БФС	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–7,0	5	21	47
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	3,0–6,5	5	13	-
	ZrO ₂ -ПГМГ	3,0–6,5	10	8	-
	TiO ₂ -ПГМГ	3,0–5,5	10	5	-
БКС	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–7,0	5	20	47
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	3,0–6,5	5	14	-
	ZrO ₂ -ПГМГ	3,0–6,5	10	8	-
	TiO ₂ -ПГМГ	3,0–5,5	10	5	-
ДипК	SiO ₂ -ПГМГ	4,0–6,0	10	27	47
КупК	SiO ₂ -ПГМГ	4,0–6,0	10	22	47
ННС	SiO ₂ -ПГМГ	3,5–7,0	5	88	96
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	3,5–6,0	5	70	84
	ZrO ₂ -ПГМГ	3,5–6,0	10	33	36
	TiO ₂ -ПГМГ	3,5–5,5	10	15	30
НРС	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–8,0	5	43	96
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ	3,0–6,5	5	32	84
	ZrO ₂ -ПГМГ	3,0–6,0	10	15	36
	TiO ₂ -ПГМГ	3,0–5,5	10	8	30
НКС	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–8,0	5	43	96
ОкХС	SiO ₂ -ПГМГ	5,0–5,5	10	60 (рН 6,0)	135
Феррон	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–6,0	10	115 (рН 3,5)	135
ОкХК	SiO ₂ -ПГМГ	5,0–6,0	10	121	135
Тайрон	SiO ₂ -ПГМГ	2,5–7,0	5	80 (рН 3,0)	96
				35 (рН 6,0)	96
ССК	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–6,0	5	73 (рН 3,0)	-
				31 (рН 6,0)	-
АлКрС	SiO ₂ -ПГМГ	2,5–6,5	5	94 (рН 3,0) 45 (рН 6,0)	96
АлКомп	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–6,5	5	29 (рН 5,5)	-
ХК	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–7,0	10	76 (рН 3,0)	-
				36 (рН 6,0)	-
АрI	SiO ₂ -ПГМГ	3,0–7,0	10	21 (рН 6,0)	-
МБИ	SiO ₂ -ПГМГ	5,0–6,0	10	23	-
Унитиол	SiO ₂ -ПГМГ	6,0–7,5	10	32	-

Сорбционная емкость аминированного кремнезема по отношению к ОР зависит от количества сульфогрупп реагента, его строения и от количества поверхностных АОЦ и, в ряде случаев, от кислотности среды. Изотермы сорбции всех сульфопроизводных реагентов на сорбентах SiO₂-ПА имеют L-образный вид.

Влияние количества сульфогрупп на сорбционную емкость по ОР показано на примере сульфопроизводных нитрозоафтолов (рис. 6а). Сорбционная емкость по НРС и НКС, имеющих в своем составе две сульфогруппы, составляет 43 мкмоль/г и 88 мкмоль/г для ННС, имеющую одну сульфогруппу. Сопоставление сорбционной емкости по ОР с количеством АОЦ (96 мкмоль/г) на поверхности сорбента позволяет сделать вывод о взаимодействии НРС и НКС с двумя АОЦ сорбента SiO₂-ПГМГ, а ННС - с одним.

При практически идентичной структуре Фз и ФС различие в сорбционной емкости SiO₂-ПГМГ по данным реагентам (рис. 6б) связано с их расположением относительно поверхности сорбента. Молекула Фз закрепляется на поверхности SiO₂-ПГМГ только за счет электростатических взаимодействий и располагается перпендикулярно поверхности сорбента. Образование дополнительных водородных связей между кислородом фурильного кольца ФС и аминогруппами ПГМГ приводит к параллельному расположению части молекулы относительно поверхности сорбента, что подтверждается рассчитанными значениями площади, занимаемой молекулами на поверхности сорбента: 0,668 нм² для Фз и 1,023 нм² для ФС.

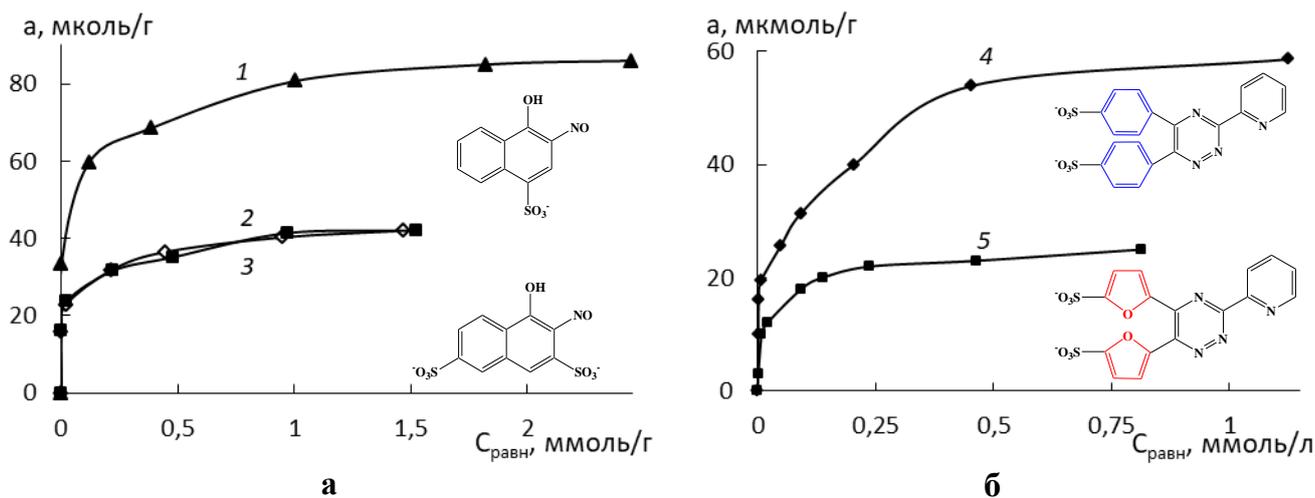


Рис. 6. Изотермы сорбции ННС (1), НРС (2), НКС (3) (а) и Фз (4), ФС (5) (б) на SiO₂-ПГМГ: pH 5

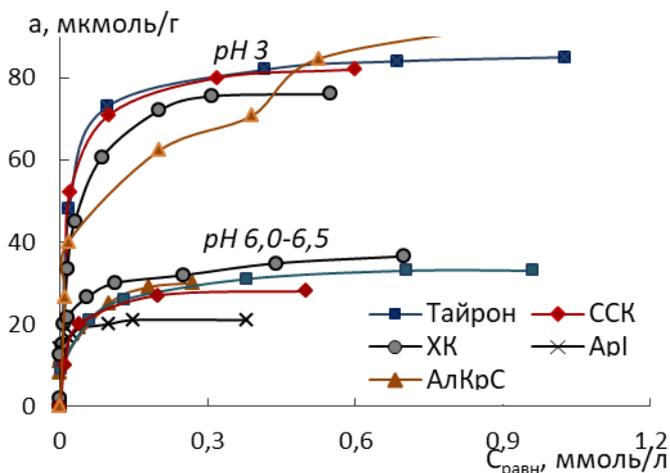


Рис. 7. Изотермы сорбции O-содержащих ОР на SiO₂-ПГМГ: t_{сорб} = 5 мин

Сорбционная емкость SiO₂-ПГМГ по отношению к O-содержащим органическим реагентам зависит от pH раствора и достигает максимального значения ~ 80 мкмоль/г при pH 3. При pH 6 сорбционная емкость снижается в 2–3 раза (рис. 7). Это связано с депротонизацией гидроксигрупп ОР при pH ≥ 6 и их взаимодействием с аминогруппами ПА, закрепленных на поверхности кремнезема, что приводит к плоскопараллельному расположению молекул ОР относительно поверхности сорбента. Данное предположение

подтверждается тем, что при последовательной обработке SiO_2 -ПГМГ растворами ОР сначала с pH 6,0, а затем с pH 3,0 происходит его дополнительная сорбция и итоговая сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПГМГ по ОР составляет 80 мкмоль/г.

По взаимодействию с поверхностью аминированных неорганических оксидов все изученные ОР можно разделить на две группы: извлекающиеся только за счет электростатических взаимодействий и, возможно, образования водородной связи (производные нитрозоафтаола, N-гетероциклические основания, S-содержащие реагенты) и способные к взаимодействию с активными центрами поверхности Al_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 с образованием устойчивых комплексов соответствующих элементов – это O,O-содержащие реагенты и производные δ -оксихинолина.

Как видно из данных, приведенных в таблице 5, природа НО не оказывает существенного влияния на диапазоны pH максимального извлечения реагентов Фз, ФС, БФС, БКС, НРС и ННС. Более узкий диапазон pH количественного извлечения ОР при применении сорбента TiO_2 -ПГМГ связан с меньшим количеством закрепленного ПА на его поверхности по сравнению с другими НО. Сорбционная емкость НО, модифицированных ПГМГ, по ОР уменьшается в ряду: $\text{SiO}_2 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$, что находится в соответствии с количеством закрепленного ПА.

При закреплении O-содержащих ОР, например, производных δ -оксихинолина и АлКрС сорбентами Al_2O_3 -ПА и ZrO_2 -ПА наблюдается их количественное извлечение ($\geq 98\%$) в диапазоне pH 1,5–7,2. Немодифицированные Al_2O_3 и ZrO_2 также количественно извлекают АлКрС в том же диапазоне pH (рис. 8). При использовании SiO_2 -ПГМГ наблюдается более узкий диапазон количественного извлечения, а немодифицированный SiO_2 не извлекает АлКрС. Данный эффект связан со взаимодействием функциональных групп органических реагентов с Льюисовскими кислотными центрами поверхности Al_2O_3 и ZrO_2 .

Сорбционная емкость Al_2O_3 -ПА по Феррону (рис. 9) и Al_2O_3 -ПА, ZrO_2 -ПГМГ по АлКрС оказывается больше, чем количество закрепленного ПА. На немодифицированных Al_2O_3 и ZrO_2 также наблюдается значительная сорбция реагентов (рис. 9, кривая 1). Экспериментальные изотермы сорбции данных реагентов сорбентами Al_2O_3 -ПА и ZrO_2 -ПГМГ описываются уравнением Фрейндлиха, что связано с наличием как минимум двух сорбционных центров различной природы на поверхности Al_2O_3 -ПА и ZrO_2 -ПА: положительно заряженных аминогрупп и Льюисовских кислотных центров.

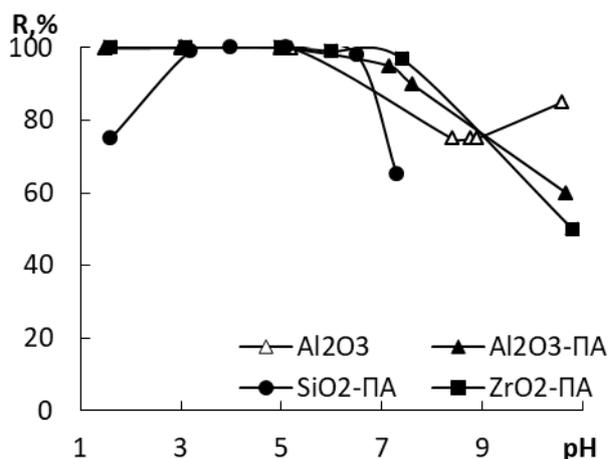


Рис. 8. Влияние pH на степень извлечения АлКрС сорбентами Al_2O_3 , Al_2O_3 -ПГМГ, SiO_2 -ПГМГ, ZrO_2 -ПГМГ: $C_{\text{ОР}} = 0,10$ мМ, $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г, $V = 10$ мл, $t_{\text{сорб}} = 5$ мин

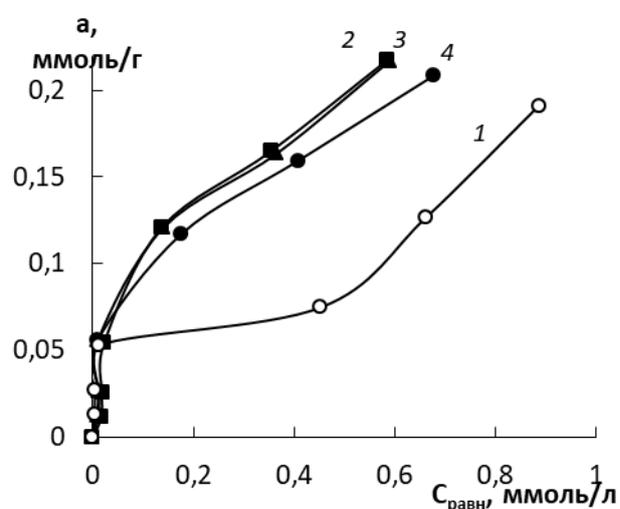


Рис. 9. Изотермы сорбции Феррона на Al_2O_3 (1) и Al_2O_3 -ПГМГ (2), Al_2O_3 -ПДДГ (3), Al_2O_3 -ПБ (4): pH 5,0; $t = 15$ мин

Поскольку закрепление ОР на поверхности аминированных НО осуществляется за счет электростатических взаимодействий и образования водородной связи, исследована устойчивость их закрепления в слабокислых и высокосолевых растворах (табл. 6). При увеличении концентрации HCl и NaCl наблюдается увеличение степени десорбции всех реагентов. С увеличением количества сульфогрупп в молекуле реагента (ССК→Тайрон, ННС→НРС–НКС) устойчивость его закрепления возрастает. Этот эффект подтвержден исследованием устойчивости закрепления сульфонафталинов на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ. Установлено, что при переходе от моно- к ди- и далее к трисульфированному нафталину прочность их закрепления возрастает. Наличие в составе молекулы ОР функциональных групп (NH₂-, OH-, O=), способных к образованию водородных связей с аминогруппами ПА, приводит к увеличению прочности их закрепления.

ОР, имеющие в своем составе карбоксильные группы, например АлКомп и КупК, показывают меньшую устойчивость их закрепления на поверхности SiO₂-ПГМГ в кислых, но большую устойчивость в высокосолевых растворах. ОР, имеющие в своем составе сульфогруппы, например АлКрС и N-гетероциклические основания, наоборот показывают более высокую устойчивость в кислых средах. Степень десорбции ОР с поверхности кремнеземов, модифицированных полиаминами с четвертичными аммониевыми основаниями (ПБ и ПДДА), значительно выше по сравнению с кремнеземами, модифицированными гуанидиновыми группами.

Таблица 6. Степень десорбции ОР растворами NaCl, HCl с поверхности SiO₂-ПГМГ

Элюент	R _{десорб.} %											
	ССК	тайрон	НРС	НКС	ННС	ХК	АлКрС	АлКомп	АрI	ФС	КупК	
NaCl, г/л	1	34	16	1	2	5	8	2	0	0	8	2
	5	97	53	10	12	17	19	5	3	0,2	33	8
	10	100	72	18	17	27	29	14	8	0,8	55	11
	100	100	99	60	64	77	64	45	40	9	94	34
HCl, М	0,01	77	39	20	17	39	1,4	9	50	0,2	16	48
	0,1	98	75	46	50	71	28	32	83	0,4	44	22
	1	99	96	79	81	85	90	76	95	18	88	-
	2	-	99	99	98	99	96	83	-	22	92	-

Неорганические оксиды, модифицированные ПГМГ, ПДДГ, ПБ и ПДДА, сохраняют свои сорбционные свойства по отношению к сульфопроизводным органических реагентов как минимум в течение трех лет.

Закономерности концентрирования химических элементов кремнеземом, нековалентно модифицированным полиаминами

Закрепленные на поверхности неорганических оксидов ПА являются первым функциональным слоем, который за счет положительного заряда на поверхности может взаимодействовать также и с анионными кислородсодержащими формами элементов, например Cr(VI), As(V), Se(VI), с хлорокомплексами платиновых металлов, а также с другими ацидокомплексами металлов.

Сорбционное концентрирование химических форм Cr, As, Se. Данные химические элементы в высших степенях окисления - Cr(VI), As(V), Se(VI) в водных растворах в широком диапазоне pH присутствует в виде анионов: HCrO₄⁻ (pK_{a1}=0,74),

H_2AsO_4^- ($\text{pK}_{a1}=2,24$), SeO_4^{2-} ($\text{pK}_{a2}=1,7$), извлекающихся кремнеземами, модифицированными полиаминами.

При использовании сорбентов с гуанидиновыми группами (SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ) и SiO_2 -ПЭИ количественное извлечение Cr(VI) достигается в диапазоне pH 4,0–7,0 (рис. 10), As(V) - pH 4,8–7,0, а Se(VI) - pH 2,5–7,0. Время установления сорбционного равновесия не зависит от природы извлекаемого аниона, природы ПА и не превышает 5 мин. При переходе от ПГМГ и ПДДГ к ПБ и ПДДА увеличивается основность аминогрупп ПА, что приводит к смещению области количественного извлечения анионных форм элементов в кислую область. Например, количественное извлечение Cr(VI) сорбентами SiO_2 -ПДДА и SiO_2 -ПБ достигается в диапазоне pH 3,0–7,0.

Сорбенты SiO_2 -ПА при pH > 5 извлекают Cr(III) (рис. 10, кривые 6–10), что может быть связано с осаждением Cr(III) на поверхности сорбента в виде нейтрального гидроксида Cr(OH)₃ или сорбцией его анионных форм. Извлечение As(III) при pH > 8 и Se(IV) при pH > 3 обусловлено ионизацией мышьяковистой и селенистой кислот по первой ступени ($\text{pK}_{a1}=9,29$ и $\text{pK}_{a1} = 2,35$, соответственно) и их сорбцией по анионообменному механизму. Отсутствие сорбции Cr(III), As(III) в диапазоне pH 2,0–5,0 позволяет проводить отделение от них Cr(VI), As(V). Коэффициент разделения $K_{\text{Cr(VI)/Cr(III)}}$ в диапазоне pH 4,0–5,5 составляет $4,1 \cdot 10^3 - 1,8 \cdot 10^4$, $K_{\text{As(V)/As(III)}}$ в диапазоне pH 4,8–7,0 – $1 \cdot 10^2 - 4 \cdot 10^3$, что позволяет проводить количественное сорбционное отделение Cr(VI) от Cr(III), As(V) от As(III) при использовании кремнезема, модифицированного полиаминами.

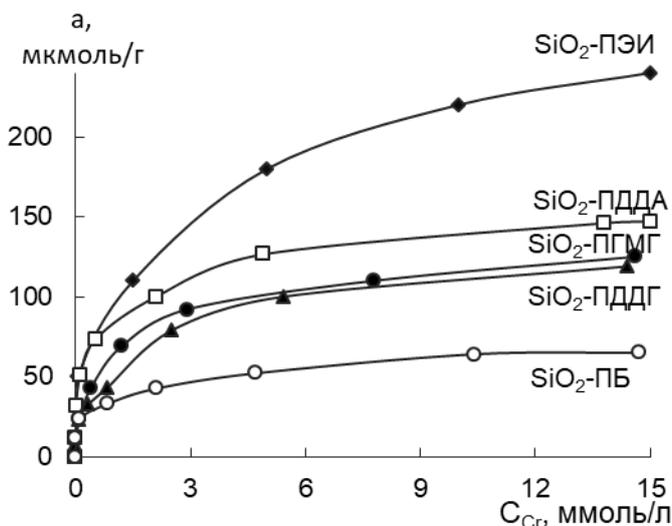


Рис. 11. Изотермы сорбции Cr(VI) на сорбентах SiO_2 -ПДДА (1), SiO_2 -ПГМГ (2), SiO_2 -ПДДГ (3), SiO_2 -ПБ (4), SiO_2 -ПЭИ (5): pH 5; t = 10 мин.

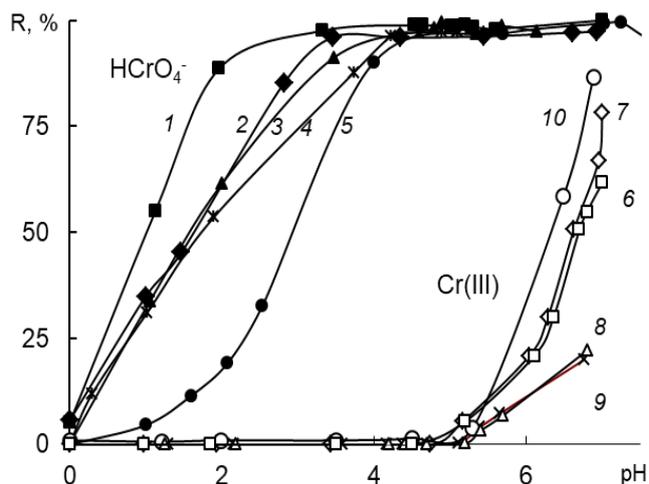


Рис. 10. Влияние pH на степень извлечения Cr(III) и Cr(VI) сорбентами SiO_2 -ПДДА (1, 6), SiO_2 -ПБ (2, 7), SiO_2 -ПГМГ (3, 8), SiO_2 -ПДДГ (4, 9), SiO_2 -ПЭИ (5, 10): $C_{\text{Cr}}=1$ мг/л; V = 10 мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; t = 10 мин.

Изотермы сорбции Cr(VI), As(V), Se(VI) на всех изученных сорбентах относятся к L-типу и соответствуют модели сорбции Ленгмюра, за исключением сорбента SiO_2 -ПЭИ (рис. 11). Сопоставление сорбционной емкости SiO_2 -ПА по Cr(VI) и Se(VI) с количеством АОЦ на поверхности сорбентов ПА позволяет сделать вывод о взаимодействии аниона HCrO_4^- с одной анионообменной группой звена ПА и SeO_4^{2-} - с двумя группами ПА, закрепленными на поверхности SiO_2 . В оптимальных условиях коэффициент распределения с использованием сорбента SiO_2 -ПДДА Cr(VI) достигает $1,7 \cdot 10^4$ см³/г, As(V) составляет $7,3 \cdot 10^3$ см³/г, Se(VI) - $3 \cdot 10^4$ см³/г.

В ИК-спектрах сорбентов после сорбции Cr(VI) и Se(VI) появляется полоса при $900,8 \text{ см}^{-1}$, характерная для CrO_4^{2-} , и 875 см^{-1} , соответствующая колебаниям Se–O в анионе SeO_4^{2-} . Анионообменный характер сорбции также подтверждается окрашиванием поверхности сорбентов в желтый цвет после концентрирования Cr(VI), спектры поглощения хромат-иона в водном растворе аналогичны спектрам диффузного отражения (СДО) сорбентов после его извлечения.

При использовании динамического режима концентрирования объем раствора, из которого достигается количественное извлечение Cr(VI), As(V) и Se(VI), зависит от концентрации АОЦ на поверхности SiO_2 -ПА, исходной концентрации аналита в растворе и скорости потока раствора. На примере сорбционного концентрирования Cr(VI) показано, что максимальный объем раствора, пропускаемого через колонку до точки проскока, наблюдается для сорбента SiO_2 -ПДДА (рис. 12а). При переходе к сорбентам SiO_2 -ПГМГ, SiO_2 -ПДДГ и SiO_2 -ПБ объем раствора до точки проскока уменьшается пропорционально снижению их сорбционной емкости. Увеличение концентрации Cr(VI) в исходном растворе (от 0,5 до 5 мг/л) приводит к пропорциональному уменьшению объема пропускаемого раствора до точки проскока (рис. 12б). При этом динамическая сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПДДА по отношению к извлекаемому иону (Cr(VI), As(V) и Se(VI)) при их различных концентрациях в исходном растворе остается постоянной. Увеличение скорости потока раствора, содержащего Cr(VI), через миниколонку с 1 до 2 и далее до 4 мл/мин приводит к уменьшению объема пропускаемого раствора, из которого достигается количественное извлечение анионов (рис. 12в).

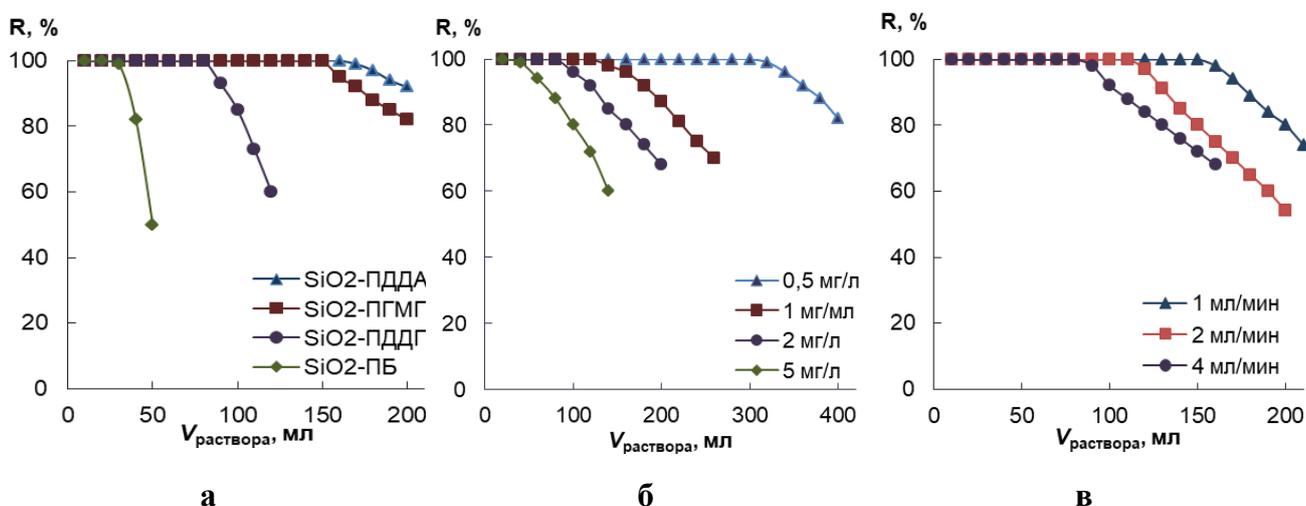


Рис. 12. Влияние природы ПА (а), концентрации Cr(VI) (б) и скорости потока раствора (в) на пропускаемый объем раствора до точки проскока через сорбент SiO_2 -ПА: $C_{\text{Cr}} = 1 \text{ мкг/мл}$ (а, в); $m_{\text{сорб}} = 0,1 \text{ г}$; pH 5; $v = 1 \text{ мл/мин}$ (а, б); SiO_2 -ПДДА (в, г).

Сорбционное концентрирование хлоридных комплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) сорбентом SiO_2 -ПДДА. При групповом концентрировании Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV) и Au(III) сорбентом SiO_2 -ПДДА в статическом режиме количественное извлечение (90-95 %) Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) наблюдается в диапазоне pH 1,5–6,0 (рис. 13) с временем установления сорбционного равновесия не превышающем 5 мин. Максимальная степень извлечения Ru(IV) достигается при pH 1 и не превышает 60 %, Rh(III) и Au(III) - 20 % во всем диапазоне pH. Сорбционная емкость сорбента SiO_2 -ПДДА по отношению к хлорокомплексам Ir(IV), Pd(II), Pt(IV) и Ru(IV), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, составляет 13, 43, 79 и 27 мкмоль/г соответственно (рис. 14).

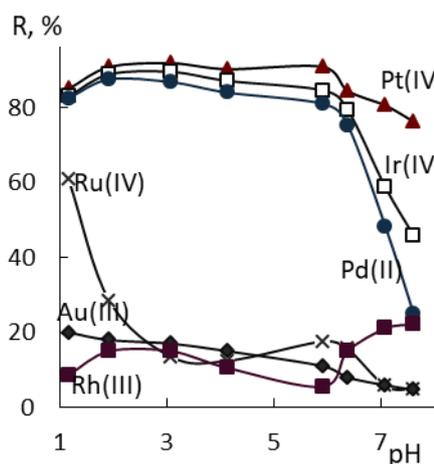


Рис. 13

Рис. 13. Зависимость степени извлечения хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II), Pt(IV), Rh(III), Ru(IV), Au(III) сорбентом SiO₂-ПДДА от pH: C_{ме} = 2 мг/л; V_{р-ра} = 10 мл; m_{сорб} = 0,1 г

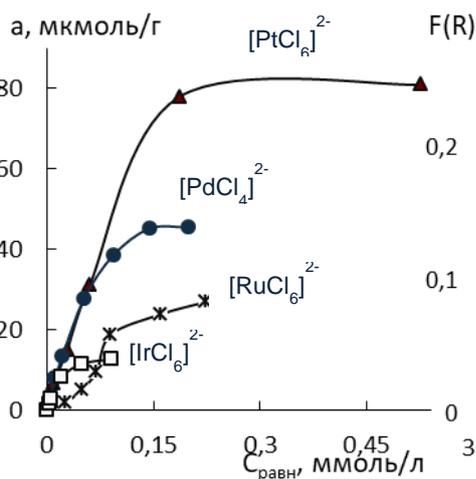


Рис. 14

Рис. 14. Изотермы сорбции хлорокомплексов Ir(IV), Ru(IV), Pd(II), Pt(IV) сорбентом SiO₂-ПДДА: pH = 1,5; t_{сорб} = 5 мин

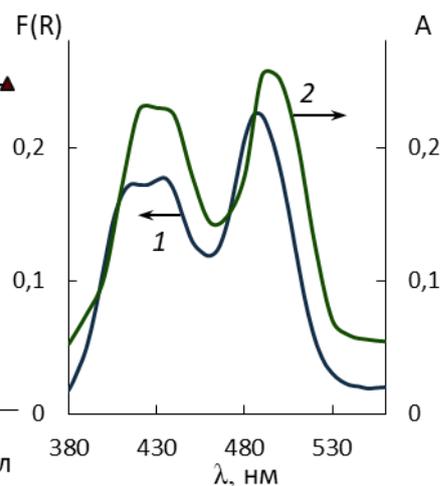


Рис. 15

Рис.15. СДО хлорокомплекса Ir(IV) на поверхности SiO₂-ПДДА (1) и спектр его поглощения в растворе (2): C_{Ir(IV)} = 10 мкг/мл; pH = 1,5; m_{сорб} = 0,1 г; V_{р-ра} = 10 мл; t_{сорб} = 5 мин

В процессе сорбции хлорокомплексов Ir(IV) и Pd(II) поверхность сорбента окрашивается в желто-коричневый цвет. Максимальная интенсивность окраски сорбента для Ir(IV) достигается при pH 1,0–1,9, для Pd(II) при pH 1,2–3,0. СДО хлорокомплекса Ir(IV), сорбированного на поверхности SiO₂-ПДДА, представляет собой широкую полосу с двумя максимумами, расположенными при 430 и 490 нм (рис. 15), соответствующие максимумам полос поглощения комплекса [IrCl₆]²⁻ в растворе при 440 и 490 нм, что подтверждает анионообменный характер сорбции. В СДО сорбента SiO₂-ПДДА с сорбированным хлорокомплексом Pd(II) имеется максимум при 470 нм, соответствующий [PdCl₄]²⁻.

Сорбционное концентрирование Pd(II) и As(III) в виде комплексов с унитиолом. При слабом закреплении сульфопроизводных ОР на поверхности аминированных НО можно проводить концентрирование ионов металлов в виде их комплексов с соответствующими реагентами. Например, унитиол слабо закрепляется на поверхности аминированных неорганических оксидов и смывается с их поверхности водой, но образует в водных растворах прочные анионные комплексы с рядом благородных и тяжелых металлов с высоким отрицательным зарядом, за счет которого они эффективно извлекаются на поверхности аминированного кремнезема. Например, концентрирование Pd(II) и As(III) из растворов возможно в виде их комплексов с унитиолом. При взаимодействии Pd(II) с унитиолом в растворах от 1 М HCl до pH 6 образуется комплекс [Pd(УТ)₂]⁴⁻, количественное извлечение которого достигается в диапазоне pH 4,5–6,0. Комплексы As(III) с унитиолом извлекаются в диапазоне pH 3,5–6,5.

Сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентами SiO₂-ПА. Сорбенты SiO₂-ПА не извлекают Zn(II), Mn(II), Ni(II), Cd(II), Cu(II) в диапазоне pH 1,0–7,0, а увеличение их степени извлечения при pH > 7 связано с образованием гидроксокомплексов. Количественное извлечение Cu(II), Co(II) и Ni(II) сорбентом SiO₂-ПЭИ при pH > 6 обусловлено их комплексообразованием с первичными аминогруппами ПЭИ, закрепленного на поверхности кремнезема. Cu(I) также извлекается сорбентом SiO₂-ПЭИ в тех же диапазонах pH, что и Cu(II), но с большим временем установления сорбционного равновесия – не менее 30 мин. В процессе сорбции данных ионов ме-

таллов поверхность сорбента SiO_2 -ПЭИ приобретает окраску, характерную для окраски соответствующего аммиаката в водном растворе.

Концентрирование ионов металлов неорганическими оксидами, модифицированными полиаминами и комплексообразующими сульфо- и карбокси-производными органических реагентов

Неорганические оксиды, модифицированные ПА, могут рассматриваться как универсальная платформа для создания специфических или селективных сорбентов за счет их модифицирования соответствующими сульфо- или карбоксипроизводными комплексообразующих органических реагентов.

Сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентами с N-гетероциклическими функциональными группами. Сорбенты с функциональными группами Фз, ФС, БФС, ДипК извлекают Fe(II), а с группами БКС и КупК - Cu(I) в диапазоне pH 1,0–8,0. Диапазон pH количественного извлечения ($R \geq 98\%$) ионов металлов зависит от природы НО и уменьшается в ряду сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \geq \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZrO}_2 > \text{TiO}_2$, что связано с уменьшением диапазона pH количественного извлечения реагентов и с уменьшением их поверхностной концентрации (рис. 16а). Время установления сорбционного равновесия также зависит от природы НО и от количества закрепленного ОР на поверхности сорбентов и увеличивается с уменьшением их концентрации (рис. 16б). При максимальной поверхностной концентрации ОР при переходе от SiO_2 к другим НО время установления сорбционного равновесия увеличивается с 5 до 10 мин.

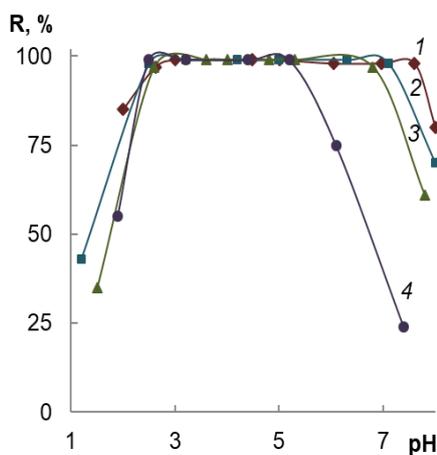


Рис. 16 а

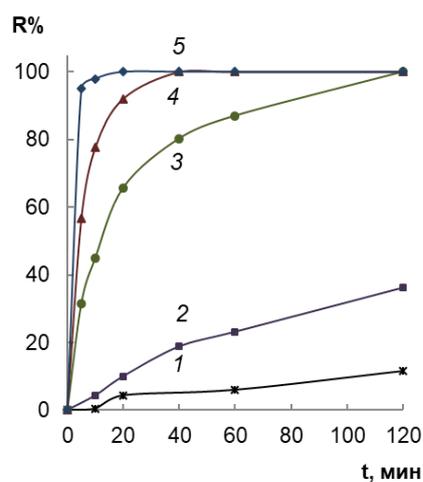


Рис. 16 б

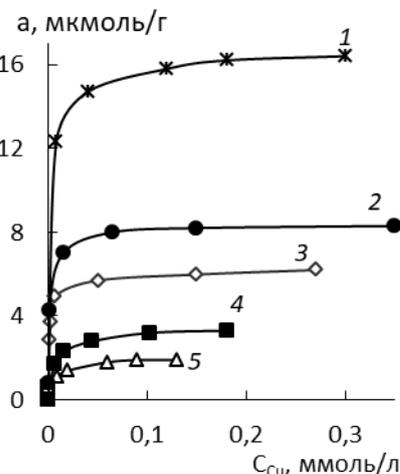


Рис. 17

Рис. 16. Степень извлечения Fe(II) от pH и времени контакта фаз сорбентами
а: SiO_2 -ПГМГ-ФС (1), Al_2O_3 -ПГМГ-ФС (2), ZrO_2 -ПГМГ-ФС (3), TiO_2 -ПГМГ-ФС (4);
б: SiO_2 -ПГМГ-Фз, $C_{\text{Фз}}=0,3$ (1), 0,9 (2), 3,6 (3), 7,2 (4), 14,4 (5) мкмоль/г; pH 3;
 $C_{\text{Fe}} = 0,1$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $V = 10$ мл

Рис. 17. Изотермы сорбции Cu(I) сорбентами SiO_2 -ПГМГ-БКС (1, 2), Al_2O_3 -ПГМГ-БКС (3), ZrO_2 -ПГМГ-БКС (4), TiO_2 -ПГМГ-БКС (5): $C_{\text{БКС}}$, мкмоль/г: 34 (1), 17 (2), 12 (3), 7 (4), 4 (5)

Изотермы сорбции Fe(II) и Cu(I) данными сорбентами представляют L-образные кривые (рис. 17), из начального участка которых (область Генри) рассчитаны коэффициенты распределения Fe(II) и Cu(I), значения которых составляют $1 \cdot 10^4$ – $1 \cdot 10^5$ см³/г. Сорбционная емкость сорбентов по Fe(II) и Cu(I), определенная из горизонтальных участков изотерм сорбции, зависит от концентрации закрепленного

ОР на поверхности SiO₂-ПГМГ. Сопоставление сорбционной емкости по металлу с количеством закрепленного ОР позволяет сделать вывод об образовании на поверхности сорбентов координационно-насыщенных комплексов стехиометрии Fe(II):ОР=1:3 и Cu(I):ОР=1:2 независимо от природы реагента (табл. 7).

В процессе сорбции Fe(II) и Cu(I) на поверхности сорбентов образуются окрашенные соединения, СДО которых идентичны спектрам поглощения комплексов, образующихся в водном растворе. Интенсивность окраски сорбентов при одинаковой концентрации Fe(II) и Cu(I) на их поверхности снижается в ряду SiO₂ > Al₂O₃ > ZrO₂ > TiO₂. В таблице 7 приведены диапазоны рН, в которых наблюдается максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов, и их максимумы в СДО.

Таблица 7. Оптимальные условия концентрирования Fe(II), Cu(I) и образования окрашенных соединений на поверхности сорбентов

Ион	Сорбент	C _{ОР} , мкмоль/г	Диапазон рН	t _{равн} , мин	a _{Ме} , мкмоль/г	Диапазон рН ΔF(R) _{max}	λ _{max} , нм
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-Фз	20,3	2,5–7,5	5	6,6	3,0–6,0	560
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-Фз	14	2,5–7,5	10	4,5	3,0–6,0	560
	ZrO ₂ -ПГМГ-Фз	5,1	2,5–7,0	10	1,6	3,0–5,0	560
	TiO ₂ -ПГМГ-Фз	5,0	2,5–5,5	15	-	3,0–5,0	560
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ФС	20,3	2,5–7,5	5	6,3	3,0–6,0	600
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-ФС	14	2,5–7,5	10	4,4	3,0–6,0	600
	ZrO ₂ -ПГМГ-ФС	5,2	2,5–7,0	10	1,6	3,0–5,0	600
	TiO ₂ -ПГМГ-ФС	5,0	2,5–5,5	15	-	3,0–5,0	600
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-БФС	15	4,0–6,5	5	4,8	4,0–6,0	530
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-БФС	4,7	4,0–6,5	5	1,5	5,0–6,0	540
	ZrO ₂ -ПГМГ-БФС	4,7	4,0–6,5	10	1,5	5,0–6,0	540
	TiO ₂ -ПГМГ-БФС	2,6	4,0–6,5	10	0,8	5,0–6,0	540
	SS-ПГМГ-БФС	7	4,0–5,0	10	2,2	3,0–6,0	530
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ДипК	10	3,5–6,5	5	-	4,5–6,0	540
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-БКС	34	2,0–7,0	5	17	5,0–8,0	480
	Al ₂ O ₃ -ПГМГ-БКС	12	3,0–7,0	5	6,2	6,0–8,0	490
	ZrO ₂ -ПГМГ-БКС	7	4,5–7,0	5	3,2	6,0–8,0	490
	TiO ₂ -ПГМГ-БКС	4	4,5–7,0	10	1,9	6,0–8,0	490
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-КупК	11	4,0–7,0	5	5	4,0–7,0	560

Сорбенты с функциональными группами ДипК извлекают из водных растворов Tb(III) и Eu(III) с образованием люминесцирующих комплексов на поверхности сорбента при его облучении ультрафиолетовым светом в диапазоне рН 6,0–7,0 с временем установления сорбционного равновесия 5 мин.

Сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентами с N,O-содержащими функциональными группами. Сорбенты с функциональными группами нитрозоафтолов (НРС и ННС) количественно извлекают из водных растворов Со(II), Fe(II, III) Cu(II), Ni(II), Pd(II). Диапазон рН их количественного извлечения зависит от поверхностной концентрации ОР, закрепленного на сорбенте SiO₂-ПГМГ. С увеличением поверхностной концентрации реагента от 0,7 до 2,8 и далее до 28 мкмоль/г диапазон рН количественного извлечения Со(II) расширяется с рН 6,0–7,0 до рН 5,5–8,0 и рН 2,2–8,0, соответственно (рис. 18а). Количественное извлечение железа зависит от его степени окисления и достигает максимального

значения для Fe(III) при pH 3,5–4,0, а для Fe(II) при pH 4,5–7,0 (рис. 18б). Количественное извлечение Pd(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС наблюдается при pH 1, что позволяет отделить его от сопутствующих цветных и тяжелых металлов.

В процессе сорбции как Fe(II), так и Fe(III) на поверхности сорбентов с функциональными группами нитрозоафтолов образуются комплексы, имеющие идентичные спектроскопические характеристики (рис. 19). В спектрах ЭПР сорбентов после сорбции Fe(III) отсутствуют сигналы, что свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +2. 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).

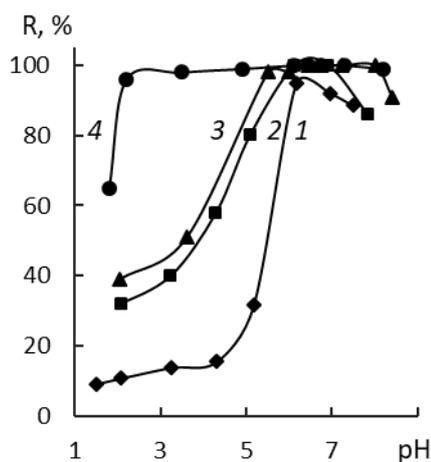


Рис. 18 а

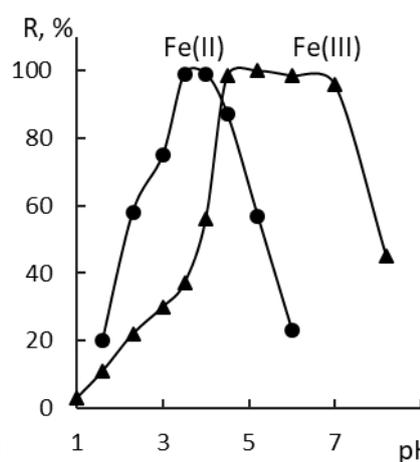


Рис. 18 б

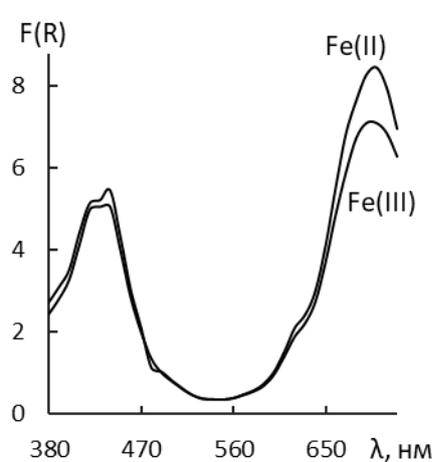


Рис. 19

Рис. 18. Зависимости степени извлечения Co(II) (а) и Fe(III, II) (б) сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС от pH раствора: C_{ННС}, мкмоль/г: а - 0,07 (1), 0,7 (2), 2,8 (3), 28 (4); б - 24 мкмоль/г; C_{Co} = 0,1 мг/мл; C_{Fe} = 0,2 мг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V=10 мл

Рис. 19. СДО поверхности SiO₂-ПГМГ-ННС после сорбции Fe(II) и Fe(III): C_{ННС} = 2,4 мкмоль/г; C_{Fe} = 5 мг/мл; m_{сорб} = 0,1 г; V=10 мл

Из горизонтальных участков изотерм сорбции Cu(II), Ni(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС определена сорбционная емкость по металлу. Сопоставление сорбционной емкости с количеством закрепленного реагента свидетельствует об образовании поверхностных комплексов стехиометрии Cu(II): ОР = 1:2 и Ni(II): ОР = 1:3 независимо от концентрации реагента, где ОР – ННС или НРС.

Изотермы сорбции Co(II) и Fe(II) сорбентами SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС независимо от поверхностной концентрации ОР имеют два горизонтальных участка, что свидетельствует об образовании на поверхности сорбентов комплексов разного состава: при малых концентрациях ионов металлов образуется комплекс стехиометрии Co(III): ОР = 1:3 и Fe(II): ОР = 1:3, при больших концентрациях - Me: ОР = 1:2.

При максимальной поверхностной концентрации НРС или ННС на поверхности сорбентов образуются комплексы Pd(II) стехиометрии Pd(II):ОР = 1:2. При низких поверхностных концентрациях ОР сопоставление количества сорбированного Pd(II) с поверхностной концентрацией реагента приводит к соотношению Pd(II): ОР = 2:1, что связано с сорбцией палладия как за счет комплексообразования с ОР, так и за счет анионообменного взаимодействия хлорокомплексов Pd(II) с аминогруппами ПГМГ.

При сорбции Co(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II) и Pd(II) поверхность сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС приобретает окраску, характерную для комплексов данных ионов металлов с НРС и ННС в водных растворах.

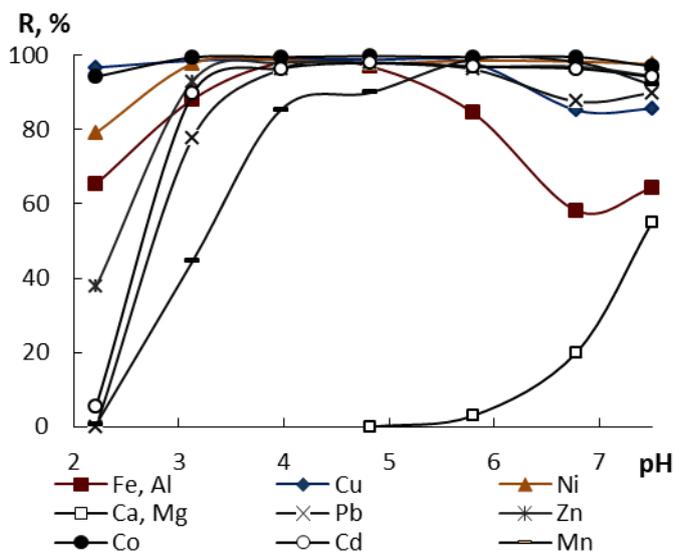


Рис. 20. Зависимость степени извлечения ионов металлов сорбентом SiO₂-ПДДА-Феррон от pH: C_{Me}=0,1 мкг/мл; m_{сорб}=0,1 г; V = 10 мл

функциональными группами ОР одного гомологического ряда: SiO₂-ПГМГ-ОкХС и SiO₂-ПДДА-Феррон; SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС.

В процессе сорбции Fe(III) сорбентом SiO₂-ПА-Феррон образуются поверхностные комплексы зеленого цвета, при сорбции Zn(II) и Cd(II) – люминесцирующие комплексы при pH 6,0–7,0. Спектральные характеристики поверхностных комплексов идентичны спектральным характеристикам данных комплексов в водных растворах.

Сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентами с О,О-содержащими функциональными группами. Поскольку матрица сорбента должна

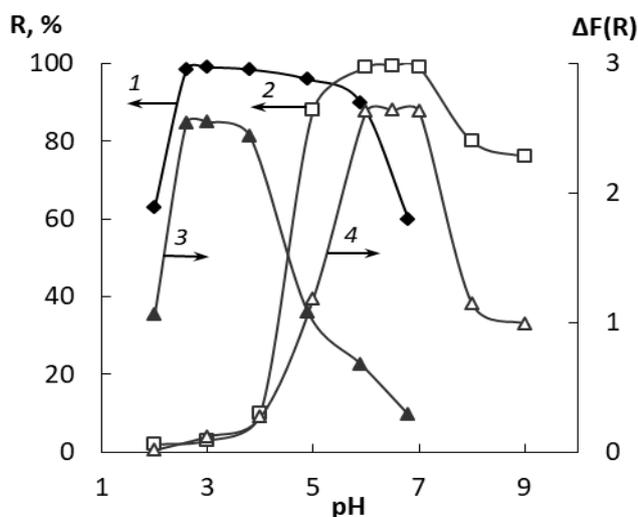


Рис. 21. Влияние pH на степень извлечения Fe(III) (1), Fe(II) (2) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон и ΔF(R) сорбентов после сорбции Fe(III) (3) и Fe(II) (4): m_{сорб}=0,1 г; C_{Fe}=1,0 (1,2), 0,5 (3,4) мкг/мл; V = 10 мл

быть инертной по отношению к извлекаемому ОР, то исследование закономерностей концентрирования ионов металлов с использованием О-содержащих ОР проводили с применением сорбентов только на основе кремнезема. Сорбенты SiO₂-ПГМГ-НРС, SiO₂-ПГМГ-ННС, SiO₂-ПГМГ-ОкХС, SiO₂-ПДДА-Феррон использованы для группового концентрирования ионов металлов. Сорбент SiO₂-ПГМГ-Феррон количественно (R > 95%) извлекает из водных растворов в диапазоне pH 2,0–6,0 Cu(II), Co(II), при pH 3,0–7,5 Zn(II), Ni(II), Cd(II), Pb(II); при pH 3,0–5,5 Fe(III) и Al(III); Mn(II) - pH 5,5–7,0 (рис. 20). При pH 5,0–7,0 достигается количественное отделение цветных и тяжелых металлов от щелочных и щелочно-земельных, которые не извлекаются сорбентами в данном диапазоне pH.

Зависимости степени извлечения ионов металлов от pH имеют аналогичный вид для сорбентов с функциональными группами ОР одного гомологического ряда: SiO₂-ПГМГ-ОкХС и SiO₂-ПДДА-Феррон; SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС. Поскольку матрица сорбента должна быть инертной по отношению к извлекаемому ОР, то исследование закономерностей концентрирования ионов металлов с использованием О-содержащих ОР проводили с применением сорбентов только на основе кремнезема.

Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон количественно извлекает Fe(III) в диапазоне pH 2,5–4,0, в тоже время Fe(II) при pH 6,0–7,5 (рис. 21). При pH < 6 происходит снижение степени извлечения Fe(II), достигая минимального значения (~1–2%) при pH 3. Сорбционная емкость по Fe(II) и Fe(III), определенная из горизонтального участка изотермы сорбции, для SiO₂-ПГМГ-Тайрон с поверхностной концентрацией ОР 33 мкмоль/г

составила 12 мкмоль/г, что свидетельствует об образовании на поверхности сорбента комплекса $[\text{FeL}_3]^{6-}$. Диапазон pH образования окрашенного поверхностного комплекса Fe с Тайроном зависит от степени его окисления и составляет pH 2,5–4,0 для Fe(III) и pH 6,0–7,5 для Fe(II). СДО сорбента SiO_2 -ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) представляет собой широкую полосу с максимумами при 480 нм и 510 нм и идентичен СДО сорбента после сорбции Fe(II). Интенсивности полос в СДО сорбентов после сорбции Fe(III) и Fe(II) равны, что свидетельствует об идентичности состава поверхностных комплексов.

Это предположение также подтверждается данными ЭПР. В спектрах ЭПР сорбента SiO_2 -ПГМГ-Тайрон после сорбции Fe(III) и Fe(II) наблюдается интенсивный сигнал с $g=4,27$, что свидетельствует о нахождении железа в поверхностном комплексе в степени окисления +3. Таким образом, можно заключить, что в процессе взаимодействия Fe(II) с тайроном на поверхности сорбента происходит его окисление до Fe(III).

В условиях оптимального извлечения Fe(III) сорбентом SiO_2 -ПГМГ-ССК из растворов при pH 2,5–4,5 на поверхности сорбента образуется комплекс, идентичный комплексу Fe(III) с ССК, образующийся в растворе при pH > 9.

Арсенazo I обладает достаточно высокой селективностью по отношению к Cr(III) в слабокислых растворах, поэтому сорбенты SiO_2 -ПГМГ-АрI и SiO_2 -ПДДА-АрI использованы для концентрирования Cr(III) из водных растворов. В силу кинетической инертности Cr(III) в реакциях замещения лигандов его комплексообразование с ОР протекает при повышенных температурах. Повышение температуры с 20 °C до 90 °C приводит к увеличению степени извлечения Cr(III) сорбентами SiO_2 -ПА-АрI с 30 % до 98–99 % в диапазоне pH 4,5–6,5 при времени установления сорбционного равновесия, не превышающем 20 мин. Из горизонтального участка изотерм сорбции определена сорбционная емкость SiO_2 -ПГМГ-АрI и SiO_2 -ПДДА-АрI по Cr(III), которая составила 62 и 67 мкмоль/г соответственно.

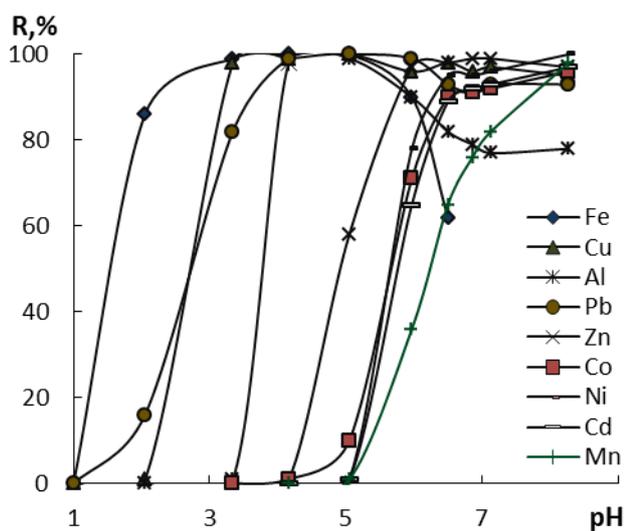


Рис. 22. Зависимость степени извлечения ионов металлов сорбентом SiO_2 -ПГМГ-АлКрС от pH: $C_{\text{Me}}=0,1$ мкг/мл; $m_{\text{сорб}}=0,1$ г; $V_{\text{р-ра}}=10$ мл; $t_{\text{сорб}}=10$ мин

Сорбенты с функциональными группами Тайрона, ССК, ХК, АлКрС, АлКомп использованы для группового концентрирования Fe(III), Al(III), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II). На всех сорбентах наблюдается общая закономерность: диапазон pH количественного извлечения ионов металлов зависит от константы устойчивости соответствующего иона металла с конкретным ОР, закрепленным на поверхности, и сдвигается в более кислую область при её увеличении (рис. 22). Можно выделить две области pH: $\text{pH} \leq 4$, где наблюдается количественное извлечение Fe(III), Al(III), Cu(II) и иногда Pb(II), и pH 6–7, где достигается количественное извлечение оставшихся

ионов металлов. Таким образом, использование сорбентов с функциональными группами Тайрона, ССК, ХК, АлКрС, АлКомп позволяет проводить не только групповое концентрирование, но и внутригрупповое разделение ионов металлов.

Сорбционное концентрирование ионов металлов сорбентами с S-содержащими функциональными группами. Сорбент SiO₂-ПГМГ-МБИ извлекает Cu(II) и Ag(I) в диапазоне pH 4,0–7,0, Au(III) – pH 3,0–7,0 (рис. 23). Из 0,1–2 М HCl наблюдается количественное извлечение Pt(II) и отсутствует сорбция Ag(I) и Cu(II).

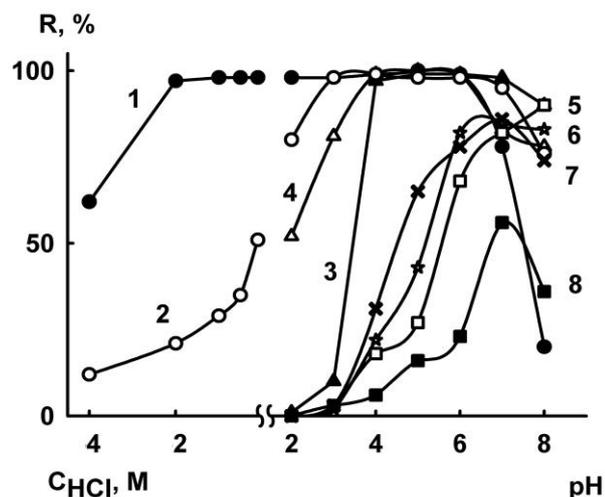


Рис. 23. Зависимость степени извлечения Pt(II) (1), Au(III) (2), Cu(II) (3), Ag(I) (4), Cd(II) (5), Pb(II) (6), Zn(II) (7), Cr(III) (8) сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ от кислотности среды: $C_{Me} = 1$ мкг/мл; $C_{МБИ} = 25$ мкмоль/г; $m_{сорб} = 0,1$ г; $V_{p-ра} = 10$ мл; $t = 10$ мин

Концентрирование Ag(I) и Cu(II) при pH 4 позволяет отделить их от Cd(II), Pb(II), Zn(II), Cr(III), а сорбция Pt(II) из 1 М HCl позволяет отделить ее и от Cu(I), Ag(I), Au(I). Щелочные и щелочно-земельные металлы не извлекаются в диапазоне pH 2,0–8,0. 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 стехиометрии взаимодействия ионов металлов с реагентом, закрепленным на поверхности: Au(III):МБИ = 1:4, Ag(I):МБИ = 1:2, Cu(II):МБИ = 1:3, Pt(II):МБИ = 1:4.

Такое соотношение реагирующих 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.

Сорбционно-спектроскопическое определение элементов с использованием неорганических оксидов, модифицированных полиаминами и сульфо- и карбокси-производными комплексообразующих органических реагентов

Сорбционно-фотометрическое определение элементов. Образование интенсивно окрашенных поверхностных комплексов Fe(II) с функциональными группами Феррозина, Ферен С, БФС, ДипК, НРС и ННС; Fe(III) с функциональными группами Тайрона, Феррона, ССК; Cu(I) с функциональными группами БКС, КупК; Co(III), Pd(II), Cu(II), Ni(II) с функциональными группами НРС и ННС положено в основу разработки сорбционно-фотометрических методик их определения непосредственно на поверхности сорбентов с использованием спектроскопии диффузного отражения. Метрологические характеристики методик с использованием сорбентов на основе кремнезема, последовательно модифицированного ПГМГ и комплексообразующими ОР, приведены в таблице 8.

Из приведенных данных для Fe(II) с БФС, Cu(I) с БКС, Co(III), Ni(II) и Cu(II) с ННС и ННС, Fe(III) с Ферроном следует, что с увеличением поверхностной концентрации ОР ($C_{ОР}$) пропорционально увеличивается диапазон определяемых содержаний (ДОС). При этом наклон градуировочной зависимости, например, определения Co(III) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС ($\Delta F(R)/\Delta C_{Me}$) остается неизменным (рис. 24). Сопоставление количества сорбированного Co(II), соответствующего верхней границе определяемых содержаний, с поверхностной концентрацией ОР по-

казывает, что линейность градуировочных графиков сохраняется до соотношения $\text{Co(III):HNC} = 1:3$, соответствующего образованию координационно насыщенного комплекса.

Таблица 8. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Fe(II, III), Cu(I, II), Ni(II), Co(III), Pd(II) ($n = 5, P = 0,95$)

Ион металла	Сорбент	C_{OP} , мкмоль/г	ДОС, мкг/0,1 г	ПрО ^а		s_r^B	
				мкг/0,1 г	мкг/мл ^б		
Cu(I)	SiO ₂ -ПГМГ-БКС	2,8	0,05–10,0	0,01	0,001	0,06	
		1,8	0,05–5,0	0,01	0,001		
0,9		0,05–2,5	0,01	0,001			
	SiO ₂ -ПГМГ-КупК		0,05–5,0	0,01	0,001	0,09	
Cu(II)	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	1,8	0,2–5,0	0,06	0,006	0,05	
		0,9	0,1–2,5	0,04	0,004		
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	1,8	0,2–5,0	0,07	0,007	0,04	
		0,9	0,1–2,5	0,05	0,005		
Fe(II)	SiO ₂ -ПГМГ-БФС	3,5	0,05–6,0	0,02	0,002	0,07	
		1,6	0,05–3,0	0,02	0,002		
		0,8	0,05–1,5	0,02	0,002		
		SiO ₂ -ПГМГ-Фз	> 10	0,03–5,0	0,005	0,0005	0,07
		SiO ₂ -ПГМГ-ФС	> 10	0,03–5,0	0,006	0,0006	0,07
		SiO ₂ -ПГМГ-ДипК	10	0,05–6,0	0,01	0,001	0,08
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	16	0,2–3,0 ^г	0,07 ^г	0,007 ^г	0,08	
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	16	0,2–3,0 ^г	0,07 ^г	0,007 ^г	0,06	
Fe(III)	SiO ₂ -ПГМГ-Феррон	2,9	0,1–11,0	0,04	0,004	0,05	
		1,8	0,1–5,0	0,03	0,003		
		0,9	0,1–2,5	0,02	0,002		
	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон	20	0,1–20,0	0,05	0,005	0,06	
	SiO ₂ -ПГМГ-ССК	> 40	0,1–9,0 ^г	0,05 ^г	0,005 ^г	0,07	
Co(III)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	14	0,2–10	0,08	0,008	0,08	
		2,8	0,1–5,0	0,05	0,005		
		1,4	0,1–2,5	0,02	0,002		
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	14	0,2–10	0,06	0,006	0,08	
2,8		0,1–5,0	0,04	0,004			
1,4		0,1–2,5	0,013	0,0013			
Ni(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	3,0	0,15–6,0	0,05	0,005	0,08	
		1,5	0,1–3,0	0,03	0,003		
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС	3,0	0,15–6,0	0,06	0,006	0,08	
		1,5	0,1–3,0	0,04	0,004		
Pd(II)	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	> 20	0,1–15,0	0,06	0,006	0,06	
	SiO ₂ -ПГМГ-ННС, pH 1	> 20	0,1–15,0	0,03	0,003	0,08	
	SiO ₂ -ПГМГ, Унитиол	0,1 ммоль/л	0,5–50,0	0,15	0,015	0,09	

^а - предел обнаружения; ^б - при объеме раствора 10 мл; ^в - при определении концентраций в 10 раз больше ПрО; ^г - мкг/0,2 г сорбента.

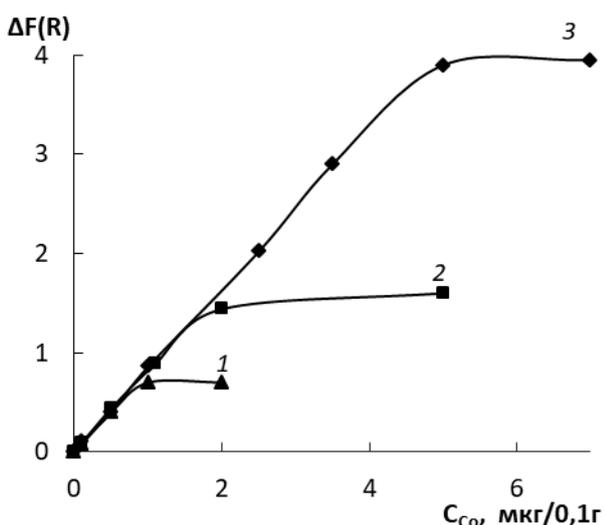


Рис. 24. Градуировочные графики для определения Co(III) с использованием сорбента SiO₂-ПГМГ-ННС: pH 6

Влияние концентрации закрепленных функциональных групп на предел сорбционно-фотометрического обнаружения элементов зависит от интенсивности собственной окраски реагента на поверхности сорбентов. При использовании сорбентов, модифицированных неокрашенными ОР (Феррозин, БФС, БКС, ДипК, Тайрон, ССК, КупК), концентрация функциональных групп не влияет на предел обнаружения элементов. В таблице 8 в качестве примера приведены пределы обнаружения Cu(I) и Fe(II), рассчитанные по 3s-критерию, при различных поверхностных концентрациях БФС и БКС. В случае сорбентов, модифицированных реагентами, имеющими собственную окраску (Ферен С, НРС, ННС,

Феррон), увеличение поверхностной концентрации реагента приводит к увеличению предела обнаружения элементов.

Влияние природы НО на предел обнаружения элементов продемонстрировано на примере определения Cu(I) с использованием сорбента с функциональными группами БКС (табл. 9). В ряду сорбентов на основе SiO₂-Al₂O₃-ZrO₂-TiO₂ наблюдается снижение коэффициента чувствительности ($S = \Delta F(R) / \Delta C_{Me}$) и, как следствие, увеличение предела обнаружения элементов. Таким образом, все НО, модифицированные ПА и комплексообразующими органическими реагентами, могут использоваться для сорбционно-фотометрического определения элементов. Однако при переходе от кремнеземов к оксидам алюминия, циркония и титана происходит увеличение пределов обнаружения элементов и уменьшение диапазона определяемых содержаний.

Таблица 9. Метрологические характеристики методик сорбционно-фотометрического определения Cu(I) ($n = 5$; $P = 0,95$)

Сорбент	ДОС, мкг/0,1 г	ПрО, мкг/0,1 г	s_r^*	Уравнения градуировочных графиков
SiO ₂ -ПГМГ-БКС	0,05–10,0	0,01	0,06	$\Delta F(R) = 0,82 \cdot C_{Cu}$
Al ₂ O 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	$\Delta F(R) = 0,049 \cdot C_{Cu}$

* - при определении концентраций в 10 раз больше ПрО

Разработанные сорбционно-фотометрические методики использованы для определения железа в бутилированной питьевой, минеральных и природных водах, в снеговых пробах и алкогольных напитках; меди в водопроводной и техногенной воде гальванического производства завода холодильников «Бирюса»; кобальта в виде подвижных форм в почвах в районе выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (п. Хову-Аксы, Республика Тыва) и в природных водах, никеля в промывной и сточной водах участка никелирования гальванического цеха ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Красноярский край), палладия в промывных водах цеха

палладирования печатных плат НПО «Радиосвязь» (г. Красноярск) и в автомобильных катализаторах дожигания топлива. Сорбционно-фотометрические методики определения Fe(II) и Cu(I) применены при определении общего содержания железа в виде Fe(II) и общего содержания меди в виде Cu(I) в присутствии 0,01–0,1 М гидроксилamina гидрохлорида. Результаты определения приведены в таблице 10.

Таблица 10. Результаты сорбционно-фотометрического (СФ-СДО) определения содержания Fe(II, III), Cu(I), Ni(II), Co(III), Pd(II) в реальных объектах ($n = 5$, $P = 0,95$)

Сорбент	Образец	СФ-СДО, мкг/мл	ААС, АЭС- ИСП, мкг/мл
Fe(II)			
Al ₂ O ₃ -ПГМГ-БФС	Р. Туколанды (Эвенкия)	0,22 ± 0,02	0,21 ± 0,01
ZrO ₂ -ПГМГ-Фз	Р. Базаиха (г. Красноярск)	0,035 ± 0,002	0,036 ± 0,001
SiO ₂ -ПГМГ-Фз	Виски “Jack Daniel’s”	0,15 ± 0,02	0,16 ± 0,01
SiO ₂ -ПГМГ-ФС	Коньяк «Арагат» 3 звезды	0,34 ± 0,03	0,33 ± 0,02
SiO ₂ -ПГМГ-БФС	«Загорье», питьевая вода	0,044 ± 0,004	0,040 ± 0,003
	«Хан-куль» минеральная вода	0,081 ± 0,004	0,080 ± 0,002
SiO ₂ -ПГМГ-ННС	Р. Ти	0,18 ± 0,01	0,20 ± 0,01
	Р. Нижний Кочечум	0,080 ± 0,005	0,077 ± 0,003
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	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 лесопосадочной зоне	0,61 ± 0,03	0,59 ± 0,01
Fe(III)			
SiO ₂ -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
SiO ₂ -ПГМГ-Феррон	Р. Кача	0,106 ± 0,008	0,108 ± 0,001
SiO ₂ -ПГМГ-ССК	Р. Делинге (Эвенкия)	0,42 ± 0,02	0,40 ± 0,01
Cu(I)			
SiO ₂ -ПГМГ-БКС	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
SiO ₂ -ПГМГ-КупК	Промывная вода из ванны №4, прошедшая сорбционную очистку	0,15 ± 0,02	0,13 ± 0,02
Cu(II)			
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	Водопроводная вода, введено 0 мг/л	0,13 ± 0,01	-
	1,0 мг/л	1,12 ± 0,06	
Ni(II)			
SiO ₂ -ПГМГ-ННС	Промывная вода гальванического цеха	9,5 ± 0,6	9,6 ± 0,1
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	Сточная вода гальванического цеха	0,13 ± 0,02	0,123 ± 0,002
Co(III)			
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	Почва 1 (Образец К1-П1)	10,80 ± 0,05	10,67 ± 0,03
	Почва 2 (Образец К1-П2)	12,90 ± 0,04	12,64 ± 0,03
SiO ₂ -ПГМГ-ННС	Почва 3 (Образец Л3-2)	0,32 ± 0,02	0,29 ± 0,02
Pd(II)			
SiO ₂ -ПГМГ-ННС	Промывная вода, ванна 1 (мг/л)	0,15 ± 0,02	0,155 ± 0,006
	Промывная вода, ванна 2 (мг/л)	0,05 ± 0,01	0,045 ± 0,005
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	Катализатор (мас.%)	0,09 ± 0,01	0,10 ± 0,01

Для повышения селективности сорбционно-фотометрического определения кобальта в почвах использовали способность комплексов Co(III) с нитрозоафталами не разрушаться в горячих разбавленных растворах неорганических кислот.

Образующиеся на поверхности сорбента комплексы сопутствующих элементов: Cu(II), Ni(II) с НРС и ННС разрушаются горячей (50 °С) 1 М HNO₃ в течение 10 мин и до 150-кратных количеств не мешают определению кобальта. Кроме того, при обработке 1 М HNO₃ происходит десорбция свободного реагента, что повышает контрастность реакции и приводит к снижению предела обнаружения Co(III) до 0,005 мкг на 0,1 г сорбента независимо от исходной поверхностной концентрации реагента. Для устранения мешающего влияния Fe(II) его окисляли до Fe(III) 0,001–0,01 М персульфатом аммония. Селективное концентрирование Pd(II) достигается при pH 2 сорбентом SiO₂-ПГМГ-НРС и pH 1 сорбентом SiO₂-ПГМГ-ННС, где наблюдается минимальное извлечение других ионов металлов.

Тест-системы. Образование интенсивно окрашенных комплексов Fe(II, III), Cu(I), Co(III), Pd(II) на поверхности НО, модифицированных полиаминами и сульфо- и карбоксипроизводными ОР, использованы при разработке методик тест-определения в варианте цветовых шкал и индикаторных трубок.

Оптимальные условия концентрирования элементов для построения цветовых шкал, метрологические характеристики методик тест-определения приведены в таблице 11, а фотографии некоторых цветовых шкал на основе дисперсных НО и кремнеземной ткани приведены на рисунке 25.

Таблица 11. Оптимальные условия образования окрашенных соединений для построения цветовых шкал и их метрологические характеристики

Ион металла	Сорбент, концентрация реагента	pH	ДОС, мкг/0,1 г сорбента	ПрО*, 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-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(III)	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

При рассмотрении влияния количества закрепленных функциональных групп на поверхности сорбента на нижнюю границу визуально определяемых концентраций элементов все сорбенты можно разбить на две группы: неокрашенные или слабоокрашенные и имеющие интенсивную окраску. Концентрация неокрашенных ОР не оказывает влияния на минимально определяемую концентрацию. Для окрашенных ОР с уменьшением их поверхностной концентрации увеличивается контрастность визуального определения ионов металлов и, как следствие, снижение минимальной визуально определяемой концентрации.

Тест-система	Цветовые шкалы
SiO ₂ -ПГМГ-БКС, Cu(I)	
мкг/0,1 г сорбента	0 0,1 0,5 1 3 5 10
SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон, Fe(III)	
мкг/0,1 г сорбента	0 0,5 1 3 5 10 20
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, Pd(II),	
мкг/0,1 г сорбента	0 0,1 0,5 1 3 6 10
SiO ₂ -ПГМГ-ННС, Co(III)	
мкг/0,1 г сорбента	0 0,1 0,25 0,5 1 2,5 5
SS-ПГМГ-БФС, Fe(II)	
мкг/мл	0 0,01 0,03 0,05 0,1 0,3 0,5 1 2 5

Рис. 25. Фотографии цветowych шкал для визуального определения Cu(I), Fe(II, III), Pd(II), Co(III)

Разработанные тест-системы использованы для тест-определения ряда ионов металлов в реальных объектах. Результаты определения железа в природных водах и палладия в промывных водах участка палладирования печатных плат приведены в таблице 12.

Таблица 12. Результаты тест-определения общего содержания железа в природных водах и палладия в техногенных водах ($n = 25^a, 5^b, P = 0,95^b$)

Сорбент	Название образца	С, мг/л	
		Тест-метод ^a	АЭС-ИСП ^b , ААС ^b
Fe(II, III)			
ZrO ₂ -ПГМГ- ФС	Р. Енисей	0,075 (0,05–0,10)*	0,068 ± 0,002
	Р. Чулым	0,3 (0,2–0,4)*	0,262 ± 0,008
ZrO ₂ -ПГМГ-Фз	Р. Базаиха (г. Красноярск)	0,037 (0,025–0,05)*	0,036 ± 0,001
	Р. Кача (п. Емельяново)	0,15 (0,1–0,2)*	0,178 ± 0,005
SiO ₂ -ПГМГ- Феррон	«Загорье», минеральная столо- вая вода	20 (15–20)*	19 ± 1
SS-ПГМГ-БФС	«Хан-Куль», минеральная вода	0,05 (0,03–0,1)*	0,044 ± 0,004
Pd(II)			
SiO ₂ -ПГМГ-НРС	Промывная вода, ванна 1	0,20 (0,1 – 0,2)	0,155 ± 0,006
	Промывная вода, ванна 2	0,05 (0,05 – 1)	0,045 ± 0,005

* - интервал разброса результатов определения, мг/л

Цветовые шкалы сорбентов с группами Ферен С и ХК претерпевает изменения в течение суток, сорбенты без или с низким содержанием железа приобретает желто-

оранжевую окраску в результате окисления реагентов кислородом воздуха. Шкалы с поверхностными группами КупК устойчивы в течение 7 дней. Цветовые шкалы с использованием сорбентов, модифицированных БКС, БФС, ДипК, Феррозина, НРС, ННС, Феррона устойчивы в течение, как минимум, 6 месяцев.

Для тест-определения меди в варианте индикаторных трубок использованы сорбенты на основе кремнезема и оксида алюминия с группами БКС, для определения железа - с группами БФС и Тайрона, для определения кобальта – с группами НРС и ННС. Мелкодисперсные сорбенты на основе ZrO_2 и TiO_2 оказывают высокое гидродинамическое сопротивление потоку растворов, что затрудняет проведение сорбции в динамическом режиме.

На длину окрашенной зоны и четкость ее нижней границы оказывают влияние рН раствора, скорость потока и объем пропускаемого раствора, солевой фон и концентрация восстановителя – гидроксиламина гидрохлорида при определении восстановленных форм элементов (Cu(I), Fe(II)).

Несмотря на то, что максимальная интенсивность окраски поверхностных комплексов Cu(I) с БКС, Fe(II) с БФС и Co(III) с НРС и ННС достигается в широком диапазоне рН 5,0–8,0, четкая нижняя граница окрашенной зоны наблюдаются при рН < 6,5. Увеличение скорости потока раствора более 2,0 мл/мин приводит к размыванию нижней границы окрашенной зоны и увеличению ошибки определения металлов. При пропускании через колонку от 5 до 100 мл растворов, содержащих одинаковое количество металлов, со скоростью 1 мл/мин длина окрашенной зоны не изменяется. Введение восстановителя (гидроксиламина) с концентрацией больше 0,05 М приводит к размыванию нижней границы окрашенной зоны при определении Cu(I) и Fe(II) и увеличению ее длины практически в два раза.

Тест-методики в варианте индикаторных трубок опробованы при определении кобальта в речной воде и почвенных вытяжках; меди и железа в природных водах (табл. 13). Тест-систему на основе SiO_2 -ПГМГ-Тайрон можно использовать и для определения железа(III) на фоне железа(II).

Таблица 13. Результаты определения кобальта, меди, железа в природных объектах с использованием индикаторных трубок ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $v = 1,5$ мл/мин; $V_{\text{образца}} = 50$ мл^а, 10 мл^б; $n = 20$)

Образец	l, мм	Найдено меди, мг/л	
		тест-методом	АЭС-ИСП $n = 5; P = 0,95$
Cu(I), Al_2O_3-ПГМГ-БКС			
Скважинная вода, Большемуртинский район Красноярского края ^а	1,5 ± 0,5	0,020 ± 0,004	0,017 ± 0,001
Скважинная вода, Казульский район Красноярского края ^а	2,5 ± 0,5	0,033 ± 0,004	0,028 ± 0,001
Co(III), SiO_2-ПГМГ-ННС			
Почва, вблизи комбината «Тувакобальт» ^б	8,0 ± 0,5	0,30 ± 0,02	0,29 ± 0,02
Почва, за территорией комбината ^б	2,5 ± 0,5	0,10 ± 0,02	-
Fe(III), SiO_2-ПГМГ-Тайрон			
Река Камо ^б	3,0 ± 0,5	0,150 ± 0,025	0,12 ± 0,01

Сорбционно-люминесцентное определение элементов. В процессе концентрирования Cu(II), Ag(I), Au(III), Pt(II) и Pt(IV) сорбентом SiO₂-ПГМГ-МБИ на его поверхности образуются комплексные соединения Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) интенсивно люминесцирующие при 77 К при их облучении УФ-светом. Положение максимумов спектров возбуждения люминесценции и люминесценции поверхностных комплексов аналогичны спектрально-люминесцентным характеристикам комплексов данных металлов с МБИ в водных растворах (табл. 14).

Таблица 14. Максимумы спектров возбуждения люминесценции и люминесценции комплексов Cu(I), Ag(I), Au(I) и Pt(II) с МБИ в водных растворах и на поверхности сорбента SiO₂-ПГМГ-МБИ

Ион металла	Раствор				Поверхность сорбента				Свечение
	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	желто-оранжевое
Ag(I)	-	-	335	520	-	-	330	515	желто-оранжевое
Au(I)	330	490	328	595	325	505	330	580	желто-оранжевое
Pt(II)	310	610	330	620	330	610	335	610	красное

В процессе сорбции Tb(III) и Eu(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК образуются комплексные соединения, люминесцирующие зеленым и красным светом, соответственно, при их облучении ультрафиолетовым светом. Максимальная интенсивность люминесценции достигается в диапазоне pH 6,0–7,0 для Tb(III) и pH 6,5–7,0 Eu(III).

С увеличением концентрации Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-МБИ при 77 К, а также с увеличением концентрации Tb(III) и Eu(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-ДипК, Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон (рис. 26, 27), Zn(II) и Cd(II) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Феррон при комнатной температуре пропорционально увеличивается и интенсивность люминесценции. Этот эффект использован при разработке методик их сорбционно-люминесцентного определения непосредственно в фазе сорбентов. Метрологические характеристики приведены в таблице 15.

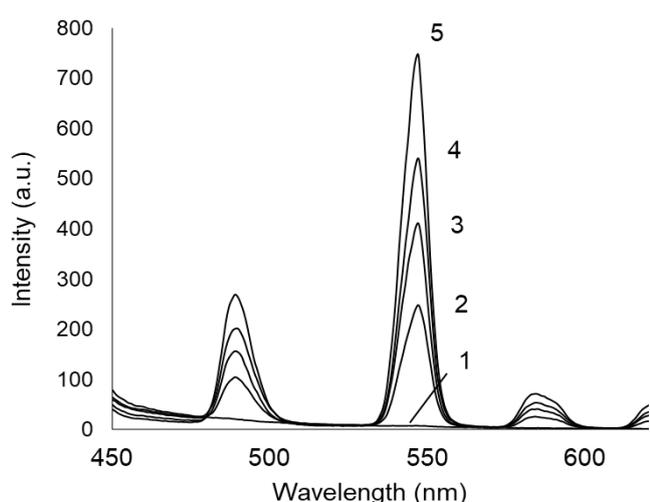


Рис. 26. Спектры люминесценции комплекса Tb(III) на поверхности SiO₂-ПГМГ-Тайрон: C_{Tb} = 0 (1); 5 (2); 8 (3); 11 (4); 16 (5) мкг/0,1 г; pH 6; $\lambda_{\text{возб}}$ = 328 нм

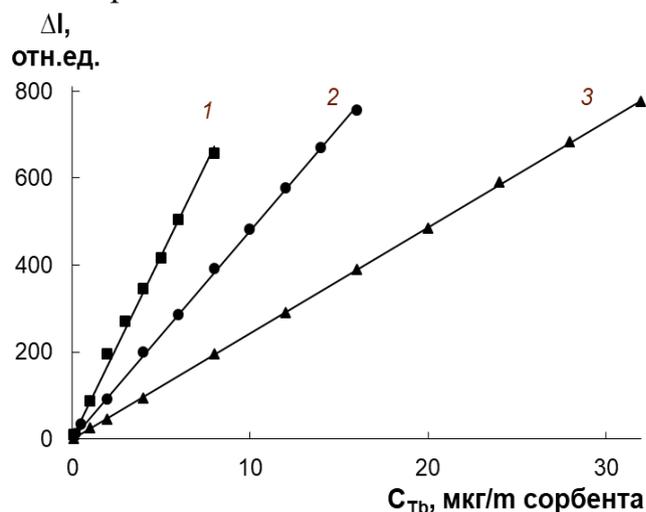


Рис. 27. Градуировочные зависимости для определения Tb(III) с помощью SiO₂-ПГМГ-Тайрон: m_{сорб} = 0,05 г (1); 0,1 г (2); 0,2 г (3); t_{сорб} = 5 мин; pH 6

Таблица 15. Метрологические характеристики методик сорбционно-люминесцентного определения Tb(III), Eu(III), Zn(II), Cd(II) при комнатной температуре и низкотемпературного определения Cu(I), Ag(I), Au(I), Pt(II) ($V_{p-pa} = 10$ мл; $t_{сорб} = 5$ мин, 10 мин*; $n = 5$, $P = 0,95$)

Ион металла	Дополнительные условия	ДОС, мкг/0,1 г	ПрО, мкг/0,1 г	s_r^{**}
SiO₂-ПГМГ-ДипК				
Tb(III)	pH 6	1,5–20,0	0,5	0,07
Eu(III)	pH 7	1,0–20,0	0,3	0,06
SiO₂-ПГМГ-Тайрон				
Tb(III)	pH 6, 0,05 г сорбента	0,006–0,8 мкг/мл	1,6 мкг/л	0,14
	pH 6, 0,1 г сорбента	0,01–1,6 мкг/мл	3,5 мкг/л	0,10
	pH 6, 0,2 г сорбента	0,02–3,2 мкг/мл	6,4 мкг/л	0,10
SiO₂-ПГМГ-Феррон				
Zn(II)	pH 6, C _{OP} =2,8 мкмоль/г	0,2–6,0	0,10	0,07
	C _{OP} =1,4 мкмоль/г	0,1–3,0	0,04	0,06
Cd(II)	pH 7, C _{OP} =2,8 мкмоль/г	0,2–7,0	0,10	0,08
	C _{OP} =1,4 мкмоль/г	0,1–3,5	0,04	0,07
SiO₂-ПГМГ-МБИ*				
Cu(I)	pH 4	0,06–4,0	0,02	0,07
Ag(I)		0,02–30,0	0,005	0,06
Au(I)		0,05–40,0	0,01	0,06
Pt(II)		0,05–6,0	0,01	0,06
Pt(II)	1 М HCl	0,002–6,0	0,0005	0,06

** при содержании элементов в 10 раз больше предела обнаружения

Разработанные сорбционно-люминесцентные методики использованы при определении тербия в образцах керамики, цинка в природных водах Красноярского края, меди в природных и сточных водах, серебра и кадмия – в модельных растворах, платины в алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевых катализаторах. Правильность результатов подтверждена сопоставлением с результатами, полученными независимым методом АЭС-ИСП (табл. 16).

Групповое сорбционно-атомно-эмиссионное и сорбционно-масс-спектрометрическое с индуктивно связанной плазмой определение ионов металлов в природных водах. Определение элементов методами АЭС-ИСП и МС-ИСП проводят в растворах, для этого сорбционное концентрирование сочетают с последующей десорбцией элементов. Сорбенты с функциональными группами Тайрона, НРС, ННС, Феррона, АлКомп, АлКрС, ХК и ССК количественно извлекают ионы цветных и тяжелых металлов при pH > 2. Извлечение ионов металлов при pH < 1 либо отсутствует, либо незначительно. Поэтому в качестве десорбирующих использовали разбавленные растворы неорганических кислот. Количественная десорбция Al(III), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) достигается 10 мл 0,5 М HNO₃ или 5 мл 1 М HNO₃ со скоростью потока 1 мл/мин или 10 мл 1 М HNO₃ со скоростью потока 2 мл/мин (табл. 17). Вместе с металлами частично десорбируется и реагент. Однако его низкая концентрация в десорбирующем растворе не оказывает влияния на АЭС-ИСП и МС-ИСП определение металлов.

Таблица 16. Результаты сорбционно-люминесцентного (СЛО) определения Tb(III), Cu(I), Zn(II), Cd(II), Pt(II) в различных объектах ($m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $n = 3$, $P = 0,95$)

Ион металла	Образец	Найдено	
		СЛО	АЭС-ИСП, МС-ИСП
Tb(III)	Керамика Tb ₂ Ge ₂ O ₇	540 ± 30 мг/г	554*, мг/г
	TbGaTi ₂ O ₇	370 ± 20 мг/г	364*, мг/г
Zn(II)	Скважинная вода, Козульский р-н	12 ± 3 мкг/л	13 ± 1 мкг/л
	Скважинная вода, Большемуртинский р-н <i>введено 10 мкг/л</i>	- 14 ± 1 мкг/л	4 ± 1 мкг/л 13 ± 1 мкг/л
Cd(II)	Модельный раствор на основе воды «Хан-Куль», <i>введено 40 мкг/л</i>	42 ± 3 мкг/л	-
	<i>80 мкг/л</i>	83 ± 6 мкг/л	
Cu(I)	Сточные воды гальванического производства	0,51 ± 0,05 мг/л	0,48 ± 0,01 мг/л
	р. Енисей (г. Игарка, Туруханский р-н)	3,6 ± 0,2 мг/л	3,74 ± 0,02 мг/л
	р. Курейка (пос. Светлогорск)	1,4 ± 0,1 мг/л	1,35 ± 0,05 мг/л
Pt(II)	Алюмоплатиновый катализатор	0,51 ± 0,02 мас.%	0,50 ± 0,01 мас.%
	Алюмоплатинорениевый катализатор: РБ-44У	0,24 ± 0,02 мас.%	0,25 ± 0,01 мас.%
	КР-110	0,33 ± 0,02 мас.%	0,34 ± 0,01 мас.%

* - стехиометрические расчетные значения

Таблица 17. Степень десорбции (%) ионов металлов с поверхности сорбентов растворами кислот в динамическом режиме ($C_{\text{Me}} = 4$ мкг; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ г; $v = 1$ мл/мин)

Ион металла	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон						SiO ₂ -ПГМГ-НРС		
	0,1 М HNO ₃		0,5 М HNO ₃		1,0 М HNO ₃		0,1 М HNO ₃	1М HNO ₃	1М HCl
	5 мл	10 мл	5мл	10 мл	5 мл	10 мл	10 мл	5 мл	10 мл
Fe(III)	8	14	88	98	99,9	99,9	31	99,5	99,9
Al(III)	23	44	80	97	99,9	99,9	78	99,9	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 для данного сорбента

При использовании сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС десорбции Со(III) достичь не удалось даже с использованием 4 М HCl.

Коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$) ионов металлов зависит от количества реагента на поверхности сорбента. Как показано в таблице 18, на примере сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС, содержащих соответственно 43 и 88 мкмоль/г реагента, с увеличением числа функциональных групп увеличивается и $K_{\text{конц}}$ ионов металлов. Аналогичные зависимости наблюдаются и для других сорбентов.

Таблица 18. Коэффициенты концентрирования ($K_{\text{конц}}$) ионов металлов при использовании сорбентов SiO₂-ПГМГ-НРС и SiO₂-ПГМГ-ННС

Ион металла	$K_{\text{конц}}$		Ион металла	$K_{\text{конц}}$	
	SiO ₂ -ПГМГ-НРС	SiO ₂ -ПГМГ-ННС		SiO ₂ -ПГМГ-НРС	SiO ₂ -ПГМГ-ННС
Cu(II)	40	80	Ni(II)	26	48
Fe(III)	40	80	Zn(II)	24	42
Al(III)	32	66	Pb(II)	20	40

В природных водах в значительных количествах могут присутствовать анионы и катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, которые могут оказывать влияние на сорбционное концентрирование Cu(II), Fe(III), Al(III), Ni(II), Zn(II), Mn(II), Pb(II). Ионы Na(I), K(I), Sr(II), Ca(II), Mg(II), Ba(II) не извлекаются предложенными сорбентами при pH < 6,5. Солевой фон до 5 г/л (NaCl, NaNO₃, NaHCO₃ и Na₂SO₄) не мешает сорбционному концентрированию ионов цветных и тяжелых металлов.

Разработанные комбинированные методики сорбционно-АЭС-ИСП и сорбционно-МС-ИСП группового определения Cu(II), Fe(III), Al(III), Ni(II), Zn(II) и Pb(II) использованы при их определении в минеральных питьевых и природных водах, образцах снега (табл. 19 и 20). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено».

Таблица 19. Результаты АЭС-ИСП определения (мкг/л) Cu, Fe, Ni, Al, Zn и Pb в природных водах (сорбция: pH 6,0^а, 7,0^б; $m_{\text{сорб}} = 0,1$ 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-НРС		SiO ₂ -ПГМГ-ННС		SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон		SiO ₂ -ПГМГ-Феррон	
	введено	найдено	введено	найдено	введено	найдено	введено	найдено
	«Бай-Хаак аква» ^а		«Аржаан-Суу» ^а		Река Буйба ^б		Река Чулым ^а	
Al	-	2,44±0,04	-	3,99±0,04	-	7,5 ±0,3	**	
	2,0	4,43±0,04	2,0	6,02±0,06	5,0	12,3±0,6		
Fe	-	0,72±0,01	-	1,71±0,03	-	7,0 ±0,3	-	12 ± 1
	5,0	5,72±0,05	5,0	6,69±0,06	5,0	11,0±0,5	5,0	17 ± 1
Cu	-	0,34±0,01	-	2,28±0,04	-	2,2 ± 0,1	-	1,3 ± 0,2
	5,0	5,37±0,05	5,0	7,26±0,07	2,0	4,1 ±0,2	2,0	3,3 ± 0,2
Ni	-	0,21±0,01	-	0,56±0,02	**		**	
	2,0	2,19±0,03	2,0	2,57±0,03				
Zn	-	1,62±0,03	-	2,49±0,04	-	1,2 ±0,1	-	3,5 ± 0,2
	2,0	3,60±0,04	2,0	4,52±0,05	2,0	3,2 ± 0,2	2,0	5,3 ± 0,2
Pb	-	НО*	-	0,22±0,02	-	НО*	-	НО*
	2,0	2,03±0,04	2,0	2,24±0,04	10,0	9,8 ± 0,3	10,0	10,0 ± 0,3

*НО: не обнаружено; **не определяли с использованием данного сорбента

Сорбционно-атомно-эмиссионное определение Ir, Pd и Pt кремнеземом, модифицированным ПДДА. Методика, включающая концентрирование хлорокомплексов Ir(IV), Pd(II) и Pt(IV) сорбентом SiO₂-ПДДА в динамическом режиме при pH 1,5, 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, Ir в модельном растворе (табл.

21). Правильность полученных результатов подтверждена методом «введено-найдено»

Таблица 20. Результаты МС-ИСП определения (мкг/л) Cd, Cr, Ni, Zn, Pb в снеговых образцах с использованием SiO₂-ПГМГ-АлКомп (сорбция: pH 6,5, m_{сорб} = 0,1 г, V = 100 мл, скорость потока раствора 1 мл/мин; десорбция: 3 мл 0,5 М HNO₃; n = 5, P = 0,95)

Элемент	В парке		У дороги		100 м от дороги	
	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
Cd	-	0,064 ± 0,003	-	0,42 ± 0,01	-	0,39 ± 0,01
	0,05	0,113 ± 0,005	0,5	0,91 ± 0,03	0,5	0,88 ± 0,03
Cr	-	0,044 ± 0,003	-	2,3 ± 0,1	-	0,19 ± 0,01
	0,05	0,096 ± 0,006	2,0	4,2 ± 0,3	0,2	0,39 ± 0,03
Ni	-	0,32 ± 0,01	-	3,4 ± 0,1	-	3,9 ± 0,2
	0,2	0,53 ± 0,02	5,0	8,4 ± 0,4	5,0	9,0 ± 0,4
Zn	-	5,2 ± 0,2	-	38 ± 1	-	15,7 ± 0,6
	5,0	10,0 ± 0,5	30,0	67 ± 2	5,0	21,0 ± 0,9
Pb	-	0,24 ± 0,02	-	3,6 ± 0,2	-	1,08 ± 0,06
	0,2	0,43 ± 0,03	5,0	8,5 ± 0,4	5,0	6,1 ± 0,4

Таблица 21. 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
Ir	Модельный раствор	1	1,03 ± 0,06
		2	1,96 ± 0,08
Pd	Катализатор дожигания топлива*	-	0,10 ± 0,02 мас.%

* - аттестационные данные 0,09 ± 0,01 мас.%

Двухколоночный вариант внутригруппового разделения и определения элементов и их химических форм

Внутригрупповое разделение и последующее определение элементов.

Способность Fe(III), Al(III), Cu(II) извлекаться сорбентами с О,О-содержащими функциональными группами при pH 3,0–4,0, а остальных ионов цветных и тяжелых металлов при pH 6,0–7,0 использована для их внутригруппового разделения с применением двухколоночной системы (рис. 28).

Для этого две концентрирующие колонки, содержащие по 0,1 или 0,2 г сорбента SiO₂-ПГМГ-ОР, последовательно соединяли между собой через тройник (3). Раствор с pH 4,0 с помощью перистальтического насоса (4) со скоростью 0,5 мл/мин прокачивали через первую колонку, далее через тройник в поток подавали буферный раствор с pH 6,5–7,0 с помощью перистальтического насоса со скоростью 0,5 мл/мин. Как показано на рисунке 29, на примере сорбента SiO₂-ПГМГ-Тайрон, при пропускании 200 мл раствора на первой колонке концентрируются Fe(III), Al(III), Cu(II) из всего объема раствора при pH 4,0, при этом извлечения других ионов металлов не наблюдается. Во второй колонке при pH 7,0 сорбируются оставшиеся в растворе ионы металлов – Zn(II), Pb(II), Mn(II). Таким образом, применение двух последовательно соединенных колонок в динамическом режиме концентрирования

позволяет провести внутригрупповое разделение элементов и повысить коэффициент концентрирования.

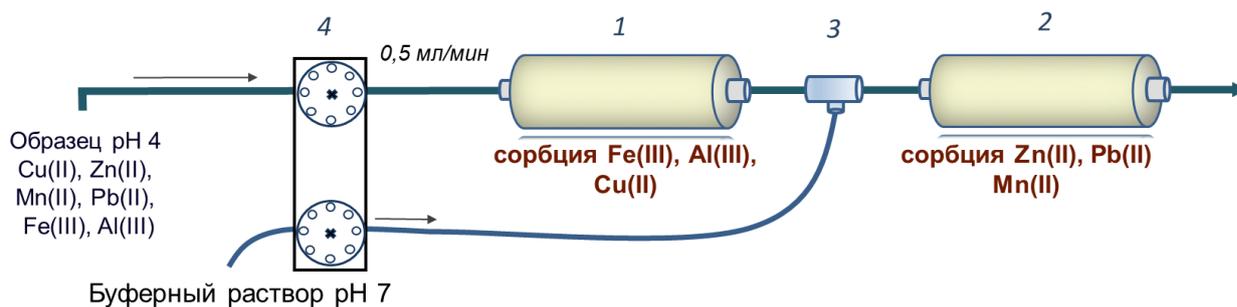


Рис. 28. Схема двухколоночного внутригруппового разделения ионов металлов в динамическом режиме: 1, 2 – колонки с сорбентом; 3 – тройник; 4 – перистальтический насос

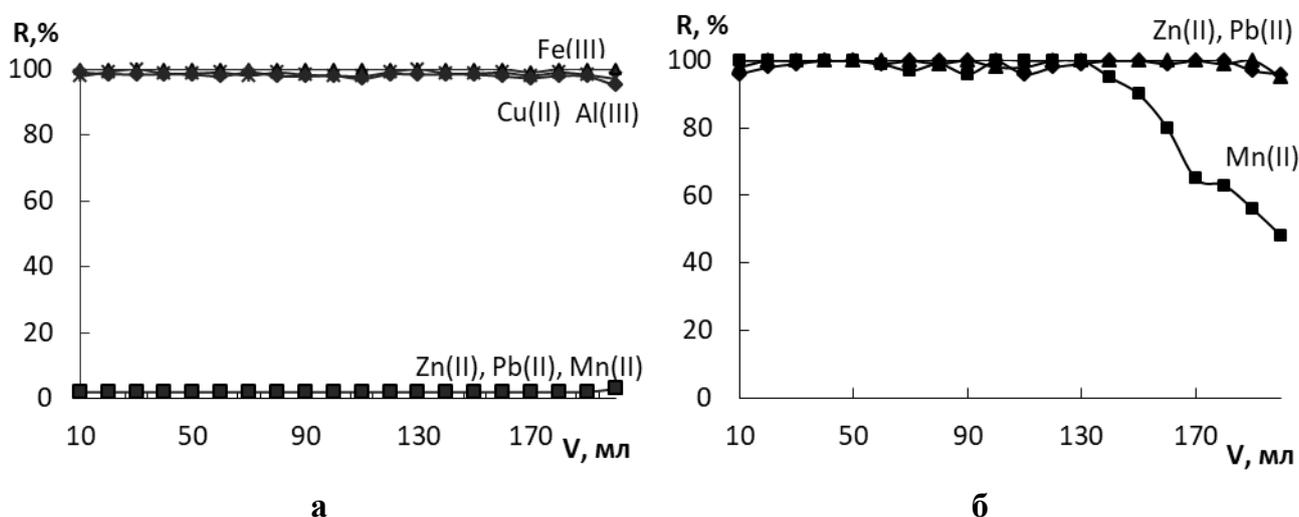


Рис. 29. Степень извлечения Cu(II), Fe(III), Al(III), Zn(II), Mn(II) и Pb(II) при рН 4 (а) и рН 7 (б) в зависимости от объема раствора, прошедшего через колонку 1 (а) и колонку 2 (б). Сорбент SiO₂-ПГМГ-Тайрон

Разработанные комбинированные методики сорбционно-АЭС-ИСП определения элементов с использованием двух последовательно соединенных колонок, содержащих различные сорбенты, использованы при определении цветных и тяжелых металлов в речных водах Красноярского края (табл. 22).

Таблица 22. Результаты сорбционно-атомно-эмиссионного определения Fe, Al, Cu, Zn и Mn в речных водах (сорбция: V_{образца} = 200 мл, m_{сорб} = 0,1 г, v = 1,5 мл/мин; десорбция: 5 мл 1 М HNO₃, v = 1 мл/мин; n = 5, P = 0,95)

Элемент	Введено	Найдено	Введено	Найдено	Введено	Найдено
1	2	3	4	5	6	7
	р. Буйба		р. Ус		р. Енисей	
Fe	-	7,0 ± 0,2	-	8,7 ± 0,2	-	84 ± 2
	5	11,8 ± 0,3	5	13,5 ± 0,3	80	164 ± 2
Al	-	7,5 ± 0,2	-	7,0 ± 0,2	-	36 ± 1
	5	12,3 ± 0,3	5	12,1 ± 0,3	40	75 ± 2
	10	17,3 ± 0,4	10	17,2 ± 0,4		

1	2	3	4	5	6	7
	р. Буйба		р. Ус		р. Енисей	
Cu	-	2,2 ± 0,1	-	0,80 ± 0,05	-	0,6 ± 0,1
	2	4,1 ± 0,1	1	1,9 ± 0,1	1	1,5 ± 0,1
	4	6,3 ± 0,2	2	3,0 ± 0,1	2	2,5 ± 0,1
Zn	-	1,2 ± 0,1	-	5,0 ± 0,2	-	10,0 ± 0,3
	1	2,3 ± 0,1	5	10,1 ± 0,3	5	15,2 ± 0,3
	2	3,2 ± 0,1	10	14,9 ± 0,3	10	20,1 ± 0,4
Mn	-	0,13 ± 0,02	-	0,40 ± 0,05	-	6,0 ± 0,2
	1	1,1 ± 0,1	1	1,3 ± 0,1	5	11,3 ± 0,3
	2	2,1 ± 0,1	2	2,4 ± 0,1	10	16,1 ± 0,4

Разделение форм химических элементов Cr(VI)/Cr(III), As(V)/As(III), Se(VI)/Se(IV), Fe(III)/Fe(II), Cu(II)/Cu(I) и их последующее АЭС-ИСП и МС-ИСП определение. Различие в диапазонах pH количественного извлечения Cr(VI) и Cr(III), As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) сорбентами SiO₂-ПА; Fe(III) и Fe(II) сорбентом SiO₂-ПГМГ-Тайрон и Cu(II) и Cu(I) сорбентами SiO₂-ПГМГ-КупК и SiO₂-ПЭИ положено в основу разработки методик их сорбционного разделения с использованием двухколоночной системы и последующего определения методами МС-ИСП и АЭС-ИСП в десорбирующих растворах. Условия разделения форм химических элементов приведены в таблице 23.

Таблица 23. Условия разделения химических форм элементов с использованием двухколоночной системы

Колонка 1		Колонка 2	
Сорбент	Условия концентрирования/Десорбции (Дес)	Сорбент	Условия концентрирования/Десорбции (Дес)
Cr(VI)		Cr(III)	
SiO ₂ -ПГМГ, SiO ₂ -ПДДА m _{сорб} = 0,1 г	pH 5, V _{образца} = 50 мл 1 мл/мин, Дес: 5 мл 2 М HNO ₃	SiO ₂ -ПГМГ-АрI SiO ₂ -ПДДА-АрI m _{сорб} = 0,1 г	pH 5, V _{образца} = 50 мл 90 °С, 1 мл/мин Дес: 5 мл 2 М HNO ₃ 90 °С
As(V)		As(III)	
SiO ₂ -ПГМГ, SiO ₂ -ПДДА m _{сорб} = 0,2 г	pH 5, V _{образца} = 200 мл 1 мл/мин, Дес: 5 мл 2 М HNO ₃	SiO ₂ -ПГМГ, SiO ₂ -ПДДА m _{сорб} = 0,2 г	Введение 0,5 мМ УТ через тройник pH 5, 1 мл/мин, Дес: 5 мл 2 М HNO ₃
Se(IV)		Se(VI)	
Серосодержащие кремнеземы, m _{сорб} = 0,1 г	pH 5, V _{образца} = 100 мл, 1 мл/мин Дес: 5 мл 0,25 М УТ 50 °С	SiO ₂ -ПГМГ, SiO ₂ -ПДДА, m _{сорб} = 0,1 г	pH 5, V _{образца} = 100 мл Дес: 5 мл 1 М HNO ₃
Fe(III)		Fe(II)	
SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон m _{сорб} = 0,1 г	pH 3, V _{образца} = 100 мл, 1,5 мл/мин, Дес: 10 мл 0,5 М HNO ₃	SiO ₂ -ПГМГ-Тайрон m _{сорб} = 0,1 г	Введение буферного раствора с pH 6, 1,5 мл/мин Дес: 10 мл 0,5 М HNO ₃
Cu(I)		Cu(II)	
SiO ₂ -ПГМГ-КупК m _{сорб} = 0,1 г	pH 4 V _{образца} = 100 мл, 0,6 мл/мин, Дес: 5 мл 0,5 М HNO ₃	SiO ₂ -ПЭИ m _{сорб} = 0,1 г	pH 6 V _{образца} = 100 мл, 0,6 мл/мин, Дес: 5 мл 0,5 М HNO ₃

Разработанные методики характеризуются простотой определения форм элементов. При разделении форм хрома не требуется применение дополнительных реагентов: сорбция Cr(VI) и Cr(III) происходит из раствора пробы с pH 5 (рис. 30). Аналогично происходит разделение форм мышьяка из пробы раствора с pH 5, однако для извлечения As(III) его необходимо перевести в анионную форму реакцией с унитиолом. Для разделения Fe(III) и Fe(II) применяется один и тот же сорбент, а разделение достигается изменением pH. Разделение Cu(I) и Cu(II), Se(IV) и Se(VI) осуществляется за счет применения сорбентов с разными функциональными группами. Кроме того, для десорбции различных форм одного химического элемента применяется один и тот же десорбирующий раствор, за исключением селена.

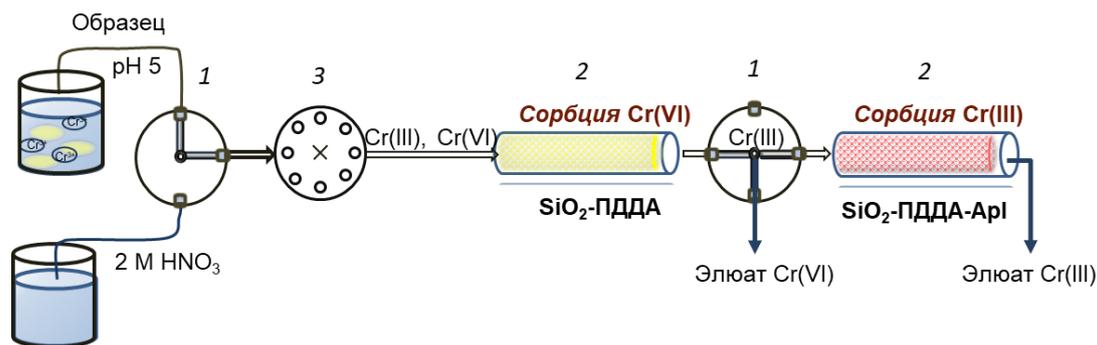


Рис. 30. Двухколоночная система разделения и определения форм хрома: 1 – двухходовой кран; 2 – колонки с сорбентом; 3 – перистальтический насос

Сорбция форм химических элементов сорбентами SiO₂-ПА осуществляется по анионообменному механизму, поэтому значительное влияние на извлечение Cr(VI), Se(VI), As(V) и As(III) в виде комплекса с унитиолом будут оказывать анионы природных вод. На примере As(V) и As(III) показано, что увеличение концентрации конкурирующих анионов в исходном растворе приводит к пропорциональному уменьшению объема раствора, при котором достигается количественное извлечение мышьяка, а уменьшение концентрации анионов – к его увеличению (рис. 31). Однозарядные анионы Cl⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻, H₂PO₄⁻, существующие в природных водах с pH 2,0–5,0, оказывают меньшее мешающее влияние на сорбцию Cr(VI), Se(VI), As(V) и As(III) в виде комплекса с унитиолом, чем двухзарядный анион SO₄²⁻.

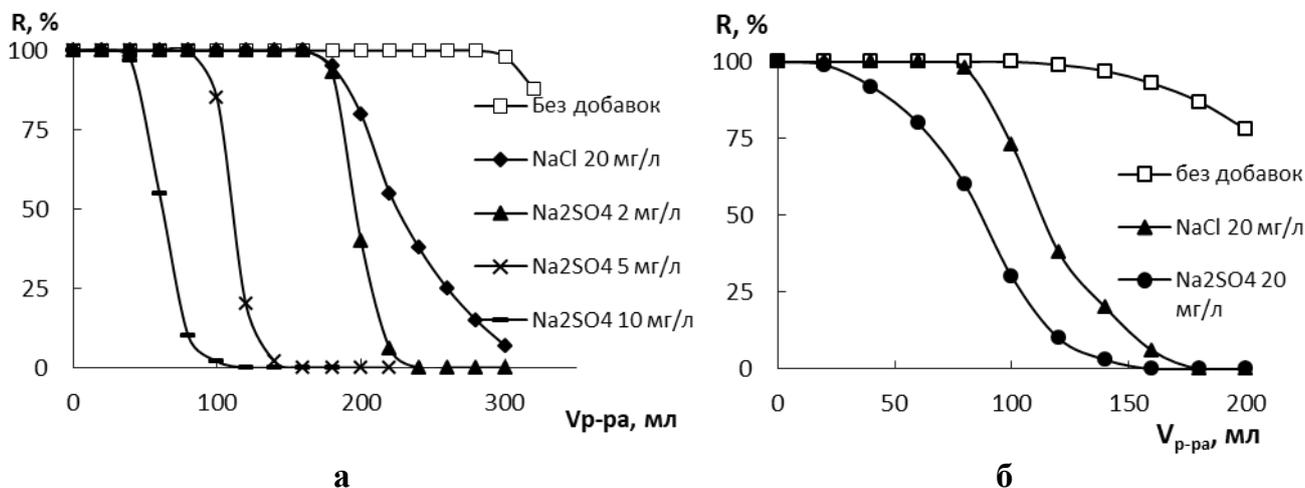


Рис. 31. Выходные кривые извлечения As(V) (а) и As(III) в виде комплекса с УТ (б) сорбентом SiO₂-ПДДА в присутствии хлорид и сульфат-ионов различной концентрации: C_{As(V)} = 1 мкг/мл; C_{As(III)} = 0,2 мкг/мл; As:УТ=1:20 (б); m_{сорб} = 0,2 г; pH 5; v = 1 мл/мин

Разработанные методики использованы при определении As(V) и As(III), Se(VI) и Se(IV) в шахтных водах, выведенного из эксплуатации комбината «Тувакобальт» (п. Хову-Аксы, Республика Тува), аржаанах и колодезных водах с. Сайлыг, расположенного в 5 км от комбината; Cr(VI) и Cr(III) в промывных и сточных водах участка пассивации нержавеющей стали гальванического производства ОАО «ЭНЕКО» (г. Минусинск, Россия); Fe(III) и Fe(II) в скважинных водах Красноярского края; Cu(I) и Cu(II) в модельных растворах. Правильность полученных результатов подтверждена анализом стандартных образцов состава природных вод, методом «введено-найдено» и сопоставлением с данными, полученными с использованием сертифицированной методики. Полученные результаты приведены в таблице 24.

Таблица 24. Результаты АЭС-ИСП^а и МС-ИСП^б определения химических форм As, Cr, Se, Fe, Cu в водах различного вещественного состава ($n = 5$, $P = 0,95$)

Образец	$C_{\text{общ}}$	Введено	Найдено	Введено	Найдено
	As ^а , мг/л	$C_{\text{As(V)}}$, мг/л		$C_{\text{As(III)}}$, мг/л	
Шахтная вода (выход)	4,01 ± 0,12	-	3,66 ± 0,11	-	0,35 ± 0,04
		3	6,70 ± 0,18	1	1,33 ± 0,07
Шахтная вода (30 м от выхода)	3,58 ± 0,11	-	3,45 ± 0,10	-	0,18 ± 0,02
		3	6,42 ± 0,17	1	1,19 ± 0,07
	As ^б , мкг/л	$C_{\text{As(V)}}^{\text{б}}$, мкг/л		$C_{\text{As(III)}}^{\text{б}}$, мкг/л	
Аржаан	0,71 ± 0,07	-	0,33 ± 0,03	-	0,38 ± 0,03
		1	1,30 ± 0,09	1	1,40 ± 0,11
Колодезная вода, с. Сайлыг	4,32 ± 0,3	-	4,16 ± 0,26	-	0,15 ± 0,02
		3	7,20 ± 0,43	1	1,14 ± 0,12
		$C_{\text{Se(IV)}}^{\text{б}}$, мкг/л		$C_{\text{Se(VI)}}^{\text{б}}$, мкг/л	
Шахтная вода (выход)	-	-	0,55 ± 0,07	-	0,84 ± 0,09
		0,5	1,04 ± 0,11	1	1,83 ± 0,20
Шахтная вода (30 м от выхода)	-	-	0,40 ± 0,05	-	0,62 ± 0,08
		0,5	0,88 ± 0,09	1	1,60 ± 0,14
Колодезная вода, с. Сайлыг	-	-	0,38 ± 0,04	-	3,60 ± 0,27
		0,5	0,88 ± 0,09	5	8,6 ± 0,6
Минеральная вода	-	-	0,50 ± 0,06	-	9,5 ± 0,8
		0,5	1,05 ± 0,10	10	20,0 ± 1,2
	Cr ^а , мг/л	$C_{\text{Cr(VI)}}$, мг/л		$C_{\text{Cr(III)}}$, мг/л	
Промывная вода 1	26 ± 1	-	15,4 ± 0,5		10,1 ± 0,4
Промывная вода 2	9,9 ± 0,3	-	5,4 ± 0,2		4,6 ± 0,3
Промывная вода 3	5,5 ± 0,2	-	0,88 ± 0,04		4,5 ± 0,2
Сточная вода	1,93 ± 0,07	-	0,96 ± 0,04	-	0,97 ± 0,05
	Fe ^а , мг/л	$C_{\text{Fe(III)}}$, мг/л		$C_{\text{Fe(II)}}$, мг/л	
Скважинная вода, 0,5 ч после отбора	0,335±0,006	-	0,010± 0,001		0,329 ± 0,006
		-	0,228± 0,004		0,110 ± 0,006
	Cu ^а , мг/л	$C_{\text{Cu(I)}}$, мг/л		$C_{\text{Cu(II)}}$, мг/л	
Модельный раствор	1,96 ± 0,06	1	0,78 ± 0,05	1	1,2 ± 0,1
	5,5 ± 0,1	0,5	0,44 ± 0,04	5	5,0±0,2

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 больших 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 слабых и высокосолевых растворов возрастает. Сорбционная емкость сорбентов SiO_2 -ПА по отношению к сульфопроизводным органическим реагентам 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 SiO_2 -ПБ < SiO_2 -ПДДГ < SiO_2 -ПГМГ < SiO_2 -ПДДА < SiO_2 -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(I) , Pt(IV) , 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 уменьшается, а время установления сорбционного равновесия увеличивается в ряду сорбентов на основе $\text{SiO}_2 \sim \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 - \text{TiO}_2$, модифицированных одним и тем же реагентом. С увеличением поверхностной концентрации реагента время установления сорбционного равновесия уменьшается, а диапазон рН 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 визуальной 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 двухколочной системы концентрирования и их последующего АЭС-ИСП и МС-ИСП определения в десорбирующих растворах.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях

Статьях:

1. 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 Communications*. 2009. V. 19, №5. P. 167-169.
2. 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.
3. 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 высших учебных заведений. Химия и химическая технология*. 2009. Т. 52, №7. С. 32-36
4. 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.
5. **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.
6. **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. Естественные и сельскохозяйственные науки*. 2013. Т. 2. С. 110-116.
7. Losev V.N., **S.L. Didukh**, Trofimchuk A.K., Zaporozhets O.A. 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.
8. **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.
9. **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
10. Лосев В.Н., **Дидух С.Л.**, Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и нитрозо-Р-солью, для концентрирования и определения кобальта // *Журнал аналитической химии*. 2015. Т. 70, №6. С. 594-601.
11. **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.

12. **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.

13. **Дидух С.Л.**, Мазняк Н.В., Лосев В.Н. Сорбционно-фотометрическое и тест-определение палладия с использованием кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и нитрозо-R-солью // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82, №9. С. 22-25.

14. **Дидух С.Л.**, Лосев В.Н., Мухина А.Н., Максимов Н.Г., Трофимчук А.К. Сорбционно-фотометрическое определение железа с использованием кремнезема с функциональными группами нитрозо-R-соли и нитрозо-N-соли // Журнал аналитической химии. 2017. Т. 72, №1. С. 50-56.

15. **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

16. **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.

17. **Didukh S.**, Losev V., Borodina E., Maksimov N., Trofimchuk A., Zaporozets 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 pages.

18. **Дидух С.Л.**, Лосев В.Н., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Неорганические оксиды с иммобилизованными Феррозином и Ференом С для сорбционно-спектроскопического определения железа(II) // Журнал аналитической химии. 2018. Т. 73, №3. С. 189-197.

19. Лосев В.Н., Метелица С.И., **Дидух С.Л.**, Кашкевич А.И., Трофимчук А.К., Сирьк 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.

20. **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.

21. Сирьк О.О., Лосев В.Н., **Дидух С.Л.**, Елсуфьев Е.В., Трофимчук А.К. Модификация поверхности кремнезема и целлюлозы гидроклоридом полигексаметиленгуанидина и ее определение. // Методы и объекты химического анализа. 2018. Т. 13, №2. С. 71-78.

22. **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.

23. **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.

24. **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. Article ID 1467631. 13 pages.

25. **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

26. **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.

27. 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. ArtID. 124383.

28. **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.

29. 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. ArtID. 338824

30. 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.

31. Losev V., **Didukh-Shadrina S.**, Orobyeva A., Borodina E., El'suf'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.

32. 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.

Патентах:

1. 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.

2. Патент РФ. № 2374639 С1 Способ определения железа(II) / Лосев В.Н., **Дидух С.Л.**, Трофимчук А.К. / Опубликовано 27.11.2009, Бюл. № 33.

3. 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.

4. 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.
5. 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.
6. Патент РФ. № 2456592 С1 Способ определения кобальта(II) / Лосев В.Н., **Дидух С.Л.**, Сорокина А.Н. // Опубликовано 20.07.2012, Бюл. № 20.
7. Евразийский патент № 020420 Способ определения кобальта(II) / Лосев В.Н., **Дидух С.Л.**, Сорокина А.Н. // от 28.11.2014.
8. Патент РФ. № 2555483 С1. Способ определения железа(II)/ **Дидух С.Л.**, Сорокина А.Н., Лосев В.Н. // Опубликовано 10.07.2015, Бюл. № 19.
9. Патент РФ. № 2557980 С1 Способ определения железа(II)/ **Дидух С.Л.**, Сорокина А.Н., Лосев В.Н. // Опубликовано 27.07.2015, Бюл. № 21.
10. Патент РФ. № 2563984 Способ определения железа(III) и железа(II) / **Дидух С.Л.**, Лосев В.Н. // Опубликовано 27.09.2015 Бюл. № 27.
11. Патент РФ. № 2599011 Способ определения палладия(II) / **Дидух С.Л.**, Лосев В.Н. // Опубликовано 10.10.2016, Бюл. № 28.
12. Патент РФ. № 2755633 С1 Способ определения железа(III) / **Дидух-Шадрина С.Л.**, Буйко О.В., Лосев В.Н. // Опубликовано 17.09.2021, Бюл. № 26.
13. Патент РФ № 2768614 Способ определения меди (I)/ **Дидух-Шадрина С.Л.**, Лосев В.Н. // Опубликовано 24.03.2022, Бюл. № 9.