

16
МОСКОВСКАЯ ГОСУДАРСТВЕННАЯ АКАДЕМИЯ ТОНКОЙ ХИМИЧЕСКОЙ
ТЕХНОЛОГИИ им. М.В. ЛОМОНОСОВА

РГБ ОД

17 ИЮН 2002

9 $\frac{04 - 14}{2016 - 9}$

На правах рукописи

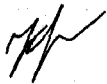
КОРОЛЁВА Елена Анатольевна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ КОБАЛЬТА, НИКЕЛЯ И КАДМИЯ
ПОЛИМЕРНЫМИ ХЕЛАТНЫМИ СОРБЕНТАМИ
И ИХ ОПРЕДЕЛЕНИЕ
В АБИОТИЧЕСКИХ И БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность 02.00.02 - «Аналитическая химия»

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Москва - 2002



Работа выполнена на кафедре химии Курского государственного педагогического университета.

Научные руководители:

заслуженный деятель науки РФ,
доктор химических наук, профессор **Н. Н. Басаргин**,
кандидат химических наук, профессор **В. Д. Салихов**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук, профессор **Иванов В.М.**,
доктор химических наук, профессор **Копылова-Валова В.Д.**

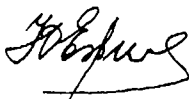
Ведущая организация - Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН

Защита диссертации состоится "22" мая 2002 года в 14⁰⁰ час. на заседании диссертационного совета Д.212.120.05 в Московской государственной академии тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова (МГАТХТ) по адресу: 117571, Москва, пр. Вернадского, 86.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МГАТХТ им. М.В. Ломоносова по адресу: 119831, Москва, ул. Пироговская, 1.

Автореферат разослан "18" апреля 2002 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
канд. хим. наук



Ю. А. Ефимова

14404-04

ВВОДНАЯ ЧАСТЬ

Актуальность темы

Для исследования состояния питания, клинической диагностики заболеваний различной этиологии, оценки степени загрязнения окружающей среды определение микроколичеств ионов тяжелых металлов и среди них Co, Ni, Cd в абиотических и биологических объектах в настоящее время очень актуально. Сложный состав объектов, наличие мешающей органической и минеральной матриц и на их фоне незначительных концентраций самих определяемых элементов затрудняет, а иногда делает невозможным получение надежных результатов. В связи с этим одним из перспективных путей решения этой проблемы является разработка комбинированных методов анализа, включающих стадию сорбционного концентрирования. Это позволяет уменьшить объем пробы, что, в частности, принципиально важно при анализе органов и тканей живых организмов, устранить полностью или значительно снизить влияние фоновых макрокомпонентов, повысить воспроизводимость и чувствительность анализа; сократить время пробоподготовки.

Для повышения чувствительности определения следовых количеств элементов, избирательного концентрирования, разделения и эффективного их извлечения широкое применение нашли полимерные сорбенты, содержащие в своей матрице хелатообразующие функционально-аналитические группы (ФАГ).

В связи с превалированием эмпирического подхода в области синтеза и применения полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС) одним из актуальных теоретических направлений является установление корреляций между структурными параметрами ПХС и их свойствами и составление на этой основе количественного прогноза некоторых важнейших аналитических и физико-химических характеристик сорбентов, осуществление целенаправленного синтеза, поиск и применение сорбентов в неорганическом анализе. Данному вопросу в работе уделено особое внимание.

Настоящая работа выполнена в продолжение исследований по Проекту №95-03-09126а Российского Фонда фундаментальных исследований Российской академии наук «Теоретические и экспериментальные исследования в области корреляций между физико-химическими свойствами органических полимерных сорбентов и аналитическими параметрами процесса сорбции микроэлементов. Разработка эффективных методов концентрирования и определения микроэлементов».

Цели работы

1. Систематическое изучение физико-химических и аналитических свойств ПХС – производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола.
2. Разработка новых способов концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) при анализе абиотических (вода) и биологических объектов (волосы, кровь) с использованием наиболее перспективного полимерного хелатообразующего сорбента.

Для реализации поставленных целей нами предусмотрена постановка и решение следующих экспериментальных и теоретических задач:

- изучение физико-химических и аналитических характеристик новых ПХС, процессов сорбции и десорбции Co(II), Ni(II) и Cd(II);
- установление количественных взаимосвязей между особенностями строения

хелатообразующих сорбентов и их свойствами, природой элементов и аналитическими параметрами сорбции;

- установление наиболее вероятной схемы комплексообразования изучаемых элементов с сорбентами;

- выбор оптимальных сорбционных систем, применение наиболее перспективных сорбентов для группового концентрирования и выделения Co(II) , Ni(II) , Cd(II) из биологических и абиотических объектов, разработка сорбционно-атомно-абсорбционной методики их определения.

Научная новизна

Нами систематически исследована сорбция микроколичеств Co(II) , Cd(II) , Ni(II) девятью новыми полимерными хелатообразующими сорбентами – производными полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола, содержащими различные заместители в 3' и 5'-положениях: определены оптимальные условия сорбции для каждой системы «элемент-сорбент» и аналитические характеристики процесса: интервал pH (pH_{opt}), в котором достигается максимальная степень сорбции (R); значение pH 50%-ной сорбции (pH_{50}); оптимальное время (τ_{opt}) и температура сорбции ($t^{\circ}\text{C}$); сорбционные емкости сорбентов по отношению к изучаемым элементам (SEC_{Me}); константы образования комплексов ($lg\beta$); коэффициенты распределения (D) элементов в системе «раствор-сорбент». Для пяти дизамененных сорбентов определены значения рК ионизации ($pK_{\text{ион}}$) кислотно-основных групп. Впервые на примере изученных систем «элемент-сорбент» были установлены и описаны математическими уравнениями корреляции: между константами Гаммета для заместителей (σ) и рК ионизации 2'-оксигруппы ($pK'_{\text{он}}$) ($pK'_{\text{он}} - \sigma$); константами Гаммета для заместителей и значением pH 50%-ной сорбции ($pH_{50} - \sigma$); рК ионизации 2'-оксигруппы и значением pH 50%-ной сорбции ($\Delta pK'_{\text{он}} - \Delta pH_{50}$); рК ионизации 2'-оксигруппы и константами образования комплексов ($pK'_{\text{он}} - lg\beta$). В работе охарактеризовано влияние гидролитических свойств ионов металлов и кислотно-основных свойств ПХС на значение pH максимального комплексообразования (pH_{max}) сорбентов с элементами. Впервые для данной группы сорбентов и их комплексов получены данные ИК-спектроскопического исследования, с учетом которых на основе комплекса данных обоснована вероятная схема комплексообразования. Определены оптимальные условия (pH , τ , $t^{\circ}\text{C}$) группового концентрирования и выделения Co(II) , Ni(II) и Cd(II) из проб воды, волос и крови человека; изучено влияние сопутствующих ионов и маскирующих веществ на сорбцию исследуемых элементов. На основе экспериментальных результатов показана перспективность использования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота для группового концентрирования Co(II) , Ni(II) и Cd(II) из абиотических и биологических объектов со сложным химическим составом.

Практическая значимость работы

В результате проведенных нами исследований разработаны эффективные методики концентрирования и выделения микроколичеств Co(II) , Cd(II) и Ni(II) с последующим АА-определением указанных элементов при анализе питьевой воды Центрального округа г. Курска, природных вод в черте и окрестностях г. Курска,

волос людей, проживающих на территории с минимальной степенью загрязненности и не имеющих профессиональных вредностей, и рабочих - маляров; образцов крови человека. Методики апробированы и внедрены в лаборатории отдела специальных экспертиз и исследований экспертно-криминалистического управления УВД Курской области и лаборатории хозяйственных и питьевых вод Муниципального унитарного предприятия «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» г. Курска.

На защиту выносятся

1. Результаты исследования физико-химических и аналитических свойств полимерных хелатных сорбентов с 2-окси-азо-2'-окси-функционально-аналитической группой и условий их взаимодействия с Co(II), Ni(II) и Cd(II).
2. Установленные количественные корреляции $\sigma - pK'_{он}$; $\sigma - pH_{50}$; $\Delta pK'_{он} - \Delta pH_{50}$; $pK'_{он} - lg\beta$.
3. Вероятные схемы реакций комплексообразования в процессе сорбции.
4. Новые методики предварительного концентрирования микроколичеств Co(II), Ni(II) и Cd(II) и последующего их определения в абиотических (питьевые и природные воды) и биологических объектах (кровь, волосы) атомно-абсорбционным методом.

Апробация работы

Результаты работы доложены на Всероссийских и Международных конференциях и съездах: 1-ой Российской научно-практической конференции «Актуальные проблемы медицинской экологии» (Орел, 14-18 апреля 1998 г.), на Московском семинаре по аналитической химии (Научный совет РАН по аналитической химии) (Москва, 21 декабря 1999 г.), IV Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2000» с международным участием (Краснодар, 17-23 сентября 2000 г.), Международной научной конференции «Образование в решении экологических проблем» (Курск, 18-21 сентября 2001 г.), Международной научной конференции (Астрахань, 26-29 ноября 2001 г.), научной конференции «III Черкесовские чтения» (Саратов, 1-2 марта 2002 г.), Всероссийской конференции «Актуальные проблемы аналитической химии» (Москва, 11-15 марта 2002 г.), а также отчетных научных конференциях Курского государственного педагогического университета.

Публикации

По материалам диссертации опубликовано 7 статей и 4 тезиса докладов.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, литературного обзора, четырех глав экспериментальной части, выводов, списка использованной литературы и приложений. Работа изложена на 170 страницах машинописного текста, содержит 59 рисунков, 49 таблиц, 266 литературных ссылок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Обзор литературы

Обсуждены возможности использования ионообменников, хелатообразующих сорбентов на основе полистирола и сополимеров стирола и дивинилбензола, а также

полистиролдивинилбензольных ионитов, импрегнированных органическими реагентами, для концентрирования Co(II) , Ni(II) и Cd(II) из объектов сложного состава. Показана перспективность поиска новых сорбционных систем и разработки отдельных вопросов теории действия сорбентов. Рассмотрены особенности ионного состояния Co(II) , Ni(II) , Cd(II) в абиотических и биологических объектах, их влияние на организм человека. Дана общая характеристика химического состава абиотических (воды) и биологических объектов (волосы, кровь).

Методика экспериментальных исследований

ПХС на основе сополимера стирола с дивинилбензолом макропористой структуры марки 15/100, содержащие 2-окси-азо-2'-окси-хелатообразующие группы, (табл. 1) были синтезированы в Центральной химической лаборатории ИГЕМ РАН и очищены по известной методике. В работе нами были использованы измельченные сорбенты в Н-форме.

Исследование физико-химических свойств ПХС включало изучение кислотно-основных свойств сорбентов ($pK_{\text{ион}}$); условий сорбции элементов: интервал pH ($pH_{\text{опт}}$), в котором достигается максимальная степень сорбции (R), оптимальные время ($\tau_{\text{опт}}$) и температура сорбции ($t^{\circ}\text{C}$); сорбционной емкости сорбентов по отношению к изучаемым элементам (СЕС_{Me}); коэффициентов распределения (D) элементов в системе «раствор-сорбент»; установление вероятных схем комплексообразования.

При изучении сорбционных процессов концентрацию элементов в анализируемых растворах определяли фотометрически на спектрофотометре СФ-46 с применением реагента 4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), методом атомной абсорбции на приборах «ААС-1N» (пламенная атомизация) и «Квант-З.ЭТА» (электротермическая атомизация). Значения pH растворов контролировали при помощи иономера И-130.

Кислотно-основные свойства ПХС исследовали методом потенциометрического титрования отдельных навесок, предварительно определив статическую емкость сорбентов по иону натрия (СЕС_{Na}). Расчет $pK_{\text{ион}}$ проводили по кривым титрования с использованием модифицированного уравнения Гендерсона-Гассельбаха.

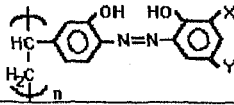
Сорбцию ионов металлов исследовали в статических условиях. Степень сорбции (R) элементов вычисляли, определяя после сорбции их концентрацию в фильтрате и (или) в элюате после десорбции минеральными кислотами. Величины $pH_{\text{опт}}$, pH_{50} сорбции устанавливали из графиков зависимости $R = f(pH)$; оптимальные время и температуру сорбции определяли при $pH_{\text{опт}}$, последовательно изменяя эти параметры. СЕС_{Me} устанавливали, анализируя содержание элементов в сорбенте и равновесном растворе после сорбции в оптимальных условиях. Оценку избирательности действия сорбентов проводили по экспериментальным данным о допустимом массовом избытке сопутствующих ионов и (или) маскирующих веществ в анализируемом растворе при условиях, оптимальных для группового концентрирования кобальта, никеля и кадмия ($R \geq 95\%$). Константы образования комплексов ($lg\beta$) вычисляли по результатам потенциометрического титрования сорбентов в присутствии солей исследуемых элементов. Значения коэффициентов распределения D для каждой из сорбционных систем находили из изотерм сорбции, представляющих собой

зависимость содержания сорбируемого иона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного иона в растворе.

ИК-спектры снимали после прессования ПХС или их комплексов с элементами с КВг на спектрометре Perkin Elmer 1760 (диапазон $4000 \text{ см}^{-1} - 400 \text{ см}^{-1}$, шаг 2 см^{-1}).

Таблица 1

Исследуемые сорбенты



№	Название сорбента	Заместители	
		-X	-У
1	полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензол	-	-
2	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлорбензол	-	-Cl
3	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-бензолсульфокислота	-	-SO ₃ H
4	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитробензол	-	-NO ₂
5	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-хлор, 3'-бензолсульфокислота	-SO ₃ H	-Cl
6	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота	-SO ₃ H	-SO ₃ H
7	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота	-SO ₃ H	-NO ₂
8	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-динитробензол	-NO ₂	-NO ₂
9	полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3'-карбокси, 5'-бензолсульфокислота	-COOH	-SO ₃ H

Кислотно-основные свойства сорбентов

На основании анализа данных потенциометрического титрования сорбентов 5-9 рассчитаны константы ионизации ($pK_{\text{ион}}$) кислотно-основных групп графически и по модифицированному уравнению Гендерсона-Гассельбаха (табл.2). В качестве примера нами взят сорбент 6 (рис. 1, 2).

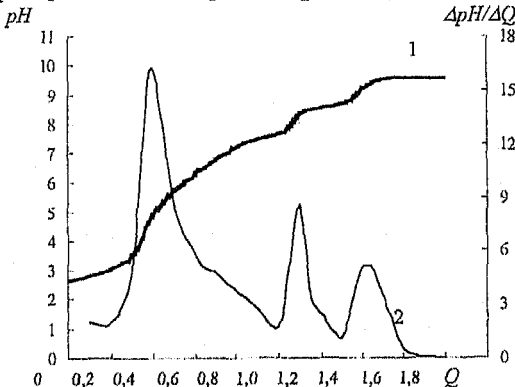


Рис. 1. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые титрования сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота

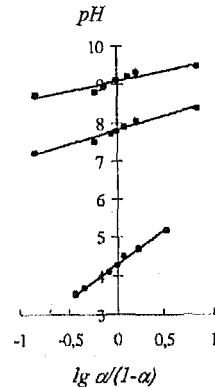


Рис. 2. Графическое определение $pK_{\text{ион}}$ сорбента сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-бензолдисульфокислота

рК ионизации ПХС

Сорбенты	Заместители		рК _n	m	рК расчетн.
	-X	-Y			
1*	-H	-H	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	4,54±0,05 8,29±0,04 9,83±0,04
2*	-H	-Cl	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	5,57±0,04 8,04±0,05 9,52±0,05
3*	-H	-SO ₃ H	pK ₁ , pK ₂ ** pK ₃ pK ₄	-	5,34±0,05 7,69±0,05 9,89±0,04
4*	-H	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃	-	5,77±0,04 7,39±0,04 8,94±0,05
5	-SO ₃ H	-Cl	pK ₁ , pK ₂ ** pK ₃ pK ₄	1,53 0,60 0,71	5,30±0,08 7,90±0,04 9,30±0,06
6	-SO ₃ H	-SO ₃ H	pK ₁ , pK ₂ , pK ₃ ** pK ₄ pK ₅	1,76 0,74 0,52	4,28±0,03 7,79±0,05 9,08±0,07
7	-SO ₃ H	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃ pK ₄	0,56 0,69 0,98 0,87	4,17±0,08 5,40±0,04 7,47±0,05 9,29±0,08
8	-NO ₂	-NO ₂	pK ₁ pK ₂ pK ₃	1,89 2,50 0,63	4,57±0,10 7,36±0,05 9,13±0,06
9	-COOH	-SO ₃ H	pK ₁ pK ₂ pK ₃ pK ₄ pK ₅	1,38 0,41 0,57 0,72 0,33	4,35±0,07 5,91±0,07 7,00±0,06 8,20±0,07 9,54±0,07

* - литературные данные.

** - значение рК относится к ионизации групп с близкими значениями рК_{ион}.

Интерпретация результатов потенциометрического титрования проведена по аналогии с соответствующими мономерными реагентами, монозамещенными ПХС исследуемой группы и ПХС, содержащими 2-амино-азо-2'-окси-ФАГ. Значения рК_{ион} сорбентов в интервале 7,36-8,29 соответствуют диссоциации 2'-оксигруппы (рК'он). Следует отметить, что с введением сульфогруппы в 3'-положение, рК'он дизамещенных сорбентов по сравнению с соответствующими монозамещенными аналогами понижается, как и следовало бы ожидать, исходя из эмпирического правила аддитивности влияния заместителей. Обратный эффект наблюдается при введении карбоксильной группы в 3'-положение (сорбент 9). По-видимому, данный факт можно объяснить тем, что у сорбента 9 атом кислорода 3'-карбоксильной группы участвует в образовании водородной связи с атомом водорода 2'-гидроксиогруппы. Впервые определены молярные доли ионных форм изученных сорбентов при различных значениях рН.

Оптимальные условия взаимодействия ПХС с исследуемыми элементами

Полученные данные по установлению оптимальных условий сорбции элементов ($pH_{опт}$, $\tau_{опт}$, $t^{\circ}C$), pH_{50} , $СЕС_{Me}$, D приведены в табл. 2. Сорбенты 1, 4, 7 и 8 способны в соответствующих оптимальных диапазонах pH извлекать кобальт, никель и кадмий со степенью сорбции $\geq 95\%$. Однако для групповой сорбции всех трех элементов пригодны сорбенты 4, 7 и 8, которые характеризуются перекрывающимися оптимальными интервалами значений pH. В ряду моно- и дизамещенных сорбентов по мере введения более электронакцепторных заместителей pH_{50} сорбции элементов смещается в кислую область.

Для достижения максимальной степени сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) (95 - 100%) время сорбции (при оптимальном pH) составляет 5-90 мин. при температуре $20^{\circ}C$ (табл. 3). Лучшими кинетическими характеристиками при $20^{\circ}C$ обладают сорбенты 7 и 8.

Повышение температуры способствует сокращению времени, необходимого для количественной сорбции. В дальнейших исследованиях групповую сорбцию элементов сорбентом 7 проводили при температуре $20 \pm 2^{\circ}C$ в течение установленного оптимального времени сорбции (30 мин.).

Таблица 3

Характеристика процесса хемосорбции Co(II), Ni(II) и Cd(II) полимерными хелатообразующими сорбентами ($t=20 \pm 2^{\circ}C$)

№ сорбента	Элемент	$pH_{опт}$	pH_{50}	Время сорбции, мин.	$D \cdot 10^3$, мл/г	$lg\beta$	$СЕС_{Me}$, мг/г	R , %
1	Co	6,9-9,3	5,65	15	1120	6,22	9	100
2		6,8-8,9	5,60	30	1110	6,11	11	100
3		7,5-9,0	5,44	30	21	5,91	18	95
4		6,7-9,4	5,35	5	109	5,79	11	99
5		7,0-9,0	5,48	30	17	5,92	10	94
6		6,5-9,1	5,40	45	5,2	5,75	12	83
7		6,6-8,7	5,17	5	106	5,31	16	99
8		6,4-9,3	4,89	5	1120	5,12	9	100
9		6,8-8,0	5,65	30	8,6	5,24	14	89
1	Ni	4,9-9,5	3,45	45	1150	6,89	7	99
2		4,9-9,1	3,22	45	22	6,73	9	95
3		4,0-9,2	2,93	60	11	6,48	18	91
4		4,8-9,0	2,77	15	27	6,25	10	96
5		4,5-8,6	2,83	30	15	6,64	10	93
6		4,2-8,4	2,75	45	17	6,49	11	94
7		3,9-8,5	2,58	15	105	6,11	15	99
8		3,9-8,5	2,51	10	1160	5,95	7	100
9		3,8-7,7	2,80	60	15	6,08	10	93
1	Cd	10,1-11,0	7,88	60	21	5,21	6	96
2		9,5-10,9	7,36	90	16	5,03	7	90
3		8,6-11,7	6,52	60	28	4,79	19	100
4		7,3-10,2	6,07	45	9,4	4,46	9	100
5		9,4-10,8	7,5	60	1090	4,87	12	92
6		8,6-11,4	7,12	30	13	4,83	11	100
7		6,6-9,9	5,95	30	1100	4,72	11	100
8		6,9-9,4	5,50	15	1200	4,65	6	100

Исследование изотерм сорбции позволило определить несколько важнейших количественных характеристик процесса сорбции: сорбционную емкость по ионам элементов, коэффициенты распределения и механизм сорбции. Для изученных систем «элемент-сорбент» характерны изотермы Лэнгмюровского типа (рис. 3), имеющие в области малых равновесных концентраций участок, близкий к линейному. На линейном участке изотермы коэффициент распределения является постоянной величиной, не зависящей от равновесной концентрации элемента в растворе. Значения коэффициентов распределения D , найденные из уравнения Лэнгмюра для линейных участков изотерм, при сорбции кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) приведены в табл. 2. Коэффициенты распределения всех трех элементов порядка $n \cdot 10^5 - n \cdot 10^6$ мл/г характерны для сорбентов 7 и 8. Необходимо отметить, что концентрации элементов, использованные в эксперименте для установления оптимальных условий сорбции, соответствуют линейным участкам изотерм, и коэффициенты распределения, а, следовательно, степени извлечения не зависели от равновесных концентраций ионов этих металлов в растворе. Наибольшими емкостями по отношению ко всем трем элементам характеризуются сорбенты 3 и 7.

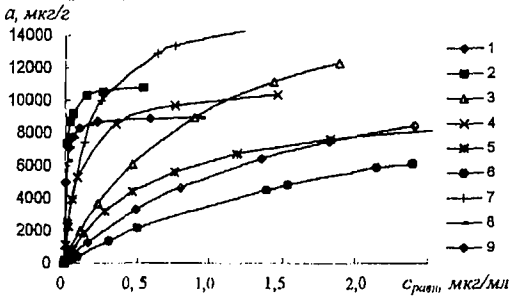


Рис. 3. Изотермы сорбции ионов кобальта на сорбентах 1-9 ($m(\text{сорбента})=20$ мг, $V(\text{раствора})=20$ мл, $t=20^\circ\text{C}$)

Исследование влияния заместителей на кислотно-основные свойства ПХС и некоторые аналитические характеристики процесса сорбции элементов

Введение заместителей во фрагмент сорбента, содержащий ФАГ, изменяет его кислотно-основные свойства и, как следствие, аналитические характеристики.

Корреляции между кислотно-основными свойствами ПХС и константами Гаммета

Объективными параметрами, с помощью которых можно количественно оценить влияние заместителей, являются константы ионизации сорбентов. В связи с отмеченным, нами сделана попытка установления и изучения корреляции между кислотно-основными свойствами сорбентов, содержащих 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ и константами Гаммета σ для моно- и дизамещенных сорбентов. Так как только одна (более кислая) из двух групп $-\text{OH}$, входящих в состав ФАГ сорбентов, образует валентную связь с ионом элемента, и, кроме того, именно она находится в том же бензольном кольце, что и заместители $-\text{X}$ и $-\text{Y}$, то ее pK ионизации (pK'_{OH}) заслуживают особого внимания.

Нами были установлены независимые корреляции $pK'_{\text{OH}} - \sigma_n$ для монозамещенных и $pK'_{\text{OH}} - \Sigma\sigma_{\text{OH}}$ для дизамещенных сорбентов, которые в общем виде описываются уравнением прямой

$$pK'on = pK'on^* + \rho\sigma_i, \quad (r);$$

где $pK'on^*$ - значение $pK'on$ для сорбентов, не содержащих заместителей в 5'-положении,

ρ - реакционная константа, характерная для данного ряда ПХС,

σ_i - константа Гаммета для заместителя i ,

r - коэффициент корреляции.

Уравнения корреляций между $pK'on$ хелатных сорбентов и константами Гаммета σ для заместителей были рассчитаны, как и для других корреляций, по методу наименьших квадратов (МНК).

Корреляции pK ионизации 2-гидроксогруппы (pK_{OH}) - σ_n и pK_{OH} - $\Sigma\sigma_{o+n}$ не установлены.

Уравнение корреляции для ряда монозамещенных сорбентов имеет вид

$$pK'on = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma_n \quad (|r| = 0,999).$$

При установлении корреляции в ряду дизамещенных ПХС и выводе математической зависимости $pK'on$ - σ_{o+n} для сорбента с сульфогруппой в о-положении к группе -ОН (полистирол-2-окси-азо-2'-окси,3'-бензолсульфокислота), рассчитанное по МНК значение $pK'on$ равно 8,11; в соответствующем корреляционном уравнении это значение выступает в качестве $pK'on^*$.

Уравнение корреляции для ряда дизамещенных сорбентов имеет вид

$$pK'on = 8,11 - 0,38 \cdot \sigma_{o+n}, \quad (|r| = 1,00).$$

В графическом виде корреляции представлены на рис. 4.

Корреляции между pH_{50} сорбции элементов и константами Гаммета

При наличии корреляции типа $pK'on$ - σ , можно предположить, что аналитические параметры сорбции (pH_{50}) также зависят от характера и количества заместителей, следовательно, возможно существование корреляции pH_{50} - σ .

Нами были установлены две независимые корреляции типа (pH_{50} - σ_n) - для моно- и (pH_{50} - $\Sigma\sigma_{o+n}$) для дизамещенных сорбентов.

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции кобальта (II) и константами Гаммета:

$$\text{для монозамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 5,67 - 0,39 \cdot \sigma_n \quad (|r|=0,992);$$

$$\text{для дизамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 5,63 - 0,27 \cdot \Sigma\sigma_{o+n} \quad (|r|=0,999).$$

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции никеля(II) и константами Гаммета:

$$\text{для монозамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 3,44 - 0,86 \cdot \sigma_n \quad (|r|=0,999);$$

$$\text{для дизамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 2,94 - 0,21 \cdot \Sigma\sigma_{o+n} \quad (|r|=0,997).$$

Уравнение корреляции между pH_{50} сорбции кадмия(II) и константами Гаммета:

$$\text{для монозамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 7,88 - 2,32 \cdot \sigma_n \quad (|r|=0,999);$$

$$\text{для дизамещенных ПХС} \quad pH_{50} = 8,27 - 1,37 \cdot \Sigma\sigma_{o+n} \quad (|r|=0,999).$$

В графическом виде корреляции представлены на рис. 5.

Корреляции между pH_{50} сорбции и $pK_{H_{2O}}$ ФАГ

Данные зависимости представляют наибольший практический и теоретический интерес, так как позволяют изучить влияние физико-химических (кислотно-основных) свойств ФАГ сорбентов ($pK'on$) на аналитические параметры сорбции. При установлении корреляций данного типа для практического использования удобнее представлять величины не в виде абсолютных величин $pK'on$ и pH_{50} , а в ви-

сорбента (pK'_{OH^*}) и pK'_{OH} его замещенного аналога; ΔpH_{50} - разность между величиной pH_{50} сорбции незамещенным сорбентом (pH_{50}^*) и pH_{50} сорбции соответствующим замещенным аналогом.

pK'_{OH^*} сорбента с сульфогруппой в о-положении и pH_{50}^* сорбции элементов определяли на основе выведенных нами корреляционных уравнений (см. выше): $pK'_{OH^*} = 8,11$; $pH_{50}^*(Co) = 5,63$; $pH_{50}^*(Ni) = 2,94$; $pH_{50}^*(Cd) = 8,27$.

Математически зависимости описываются уравнениями прямых: в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Co(II) монозамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = 2,20 \cdot \Delta pH_{50} + 0,026 \quad (|r| = 0,999);$$

в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Co(II) дизамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = 1,39 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0014 \quad (|r| = 0,999);$$

в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Ni(II) монозамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = 1,22 \cdot \Delta pH_{50} - 0,090 \quad (|r| = 0,999);$$

в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Ni(II) дизамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = 1,75 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0060 \quad (|r| = 0,999);$$

в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Cd(II) монозамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = -0,425 \cdot \Delta pH_{50} - 0,043 \quad (|r| = 0,999);$$

в системе $\Delta pK'_{OH}$ - ΔpH_{50} сорбции Cd(II) дизамещенными ПХС

$$\Delta pK'_{OH} = 0,275 \cdot \Delta pH_{50} + 0,021 \quad (|r| = 0,999).$$

Как видно из примера на рис. 6, увеличение кислотных свойств ($\Delta pK'_{OH}$) сорбентов приводит к сдвигу рН сорбции элементов в более кислую область (значение ΔpH_{50} увеличивается).

Данная зависимость позволяет подтвердить предположение об участии 2'-гидроксогруппы ФАГ моно- и дизамещенных сорбентов в образовании хелатного цикла.

На основе полученных корреляций возможно количественное прогнозирование свойств и осуществление целенаправленного синтеза и применения сорбентов в неорганическом анализе.

Корреляции между pK'_{OH} ФАГ и константами образования комплексов β

Сопоставление $\lg \beta$ с pK'_{OH} ФАГ сорбентов позволило нам установить корреляционные зависимости между этими величинами (табл.).

Уравнения корреляции между $\lg \beta$ комплекса и pK'_{OH} :

в системе «кобальт - монозамещенные ПХС» $\lg \beta = 0,49 \cdot pK'_{OH} + 2,16 \quad (|r| = 0,998)$;

«кобальт - дизамещенные ПХС» $\lg \beta = 1,41 \cdot pK'_{OH} - 5,22 \quad (|r| = 0,999)$;

в системе «никель - монозамещенные ПХС» $\lg \beta = 0,71 \cdot pK'_{OH} + 0,99 \quad (|r| = 0,999)$;

«никель - дизамещенные ПХС» $\lg \beta = 1,22 \cdot pK'_{OH} - 3,02 \quad (|r| = 0,999)$;

в системе «кадмий - монозамещенные ПХС» $\lg \beta = 0,82 \cdot pK'_{OH} - 1,54 \quad (|r| = 0,998)$;

«кадмий - дизамещенные ПХС» $\lg \beta = 0,35 \cdot pK'_{OH} - 2,12 \quad (|r| = 0,999)$

Графически корреляции представлены на рис. 6.

Корреляции типа $\lg \beta - pK'_{OH}$ показывают, что свойства изученных комплексных соединений находятся в количественной зависимости от природы ионов металлов и кислотно-основных свойств 2'-гидроксогрупп ФАГ сорбентов, обусловленных влиянием заместителей в 3'- и 5'-положениях. С увеличением кислотных свойств (понижением основности) реагентов прочность образуемых ими комплексных соединений с кобальтом (II) и никелем (II) и кадмием (II) уменьшается.

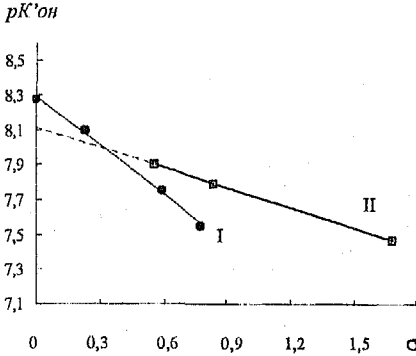


Рис. 4. Корреляции между кислотно-основными свойствами моно-(I) и дизамещенных (II) хелатообразующих сорбентов (pK'_{on}) и константами Гаммета σ

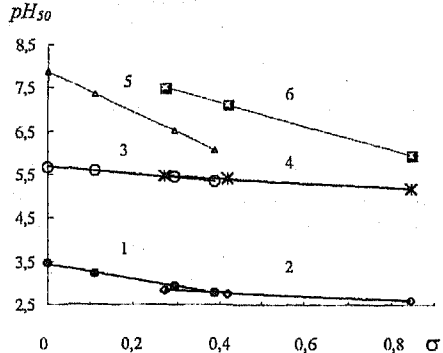


Рис. 5. Корреляции между константами Гаммета σ и pH_{50} сорбции для моно- и дизамещенных хелатообразующих сорбентов и pH_{50} сорбции никеля (1, 2), кобальта (3, 4) и кадмия (5, 6) соответственно

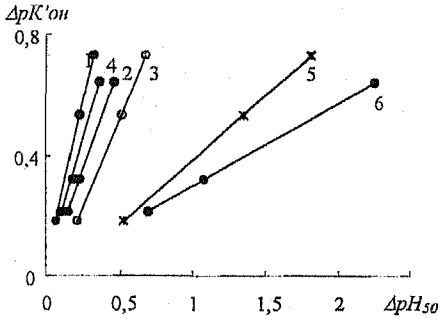


Рис. 6. Корреляции между кислотно-основными свойствами моно- и дизамещенных хелатообразующих сорбентов и pH_{50} сорбции кобальта (1, 2), никеля (3, 4) и кадмия (5, 6) соответственно

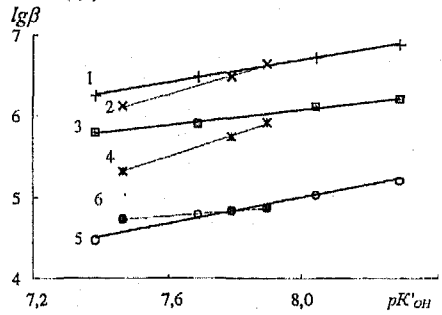


Рис. 7. Корреляция между $lg \beta$ комплексов никеля (1, 2), кобальта (3, 4) и кадмия (5, 6) и pK'_{on} моно- и дизамещенных сорбентов соответственно

Пример прогноза. Предположим, что нам требуется оценить pK'_{on} модельного сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-метилбензол. Используя выведенное нами уравнение корреляции $pK'_{on} = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma_n$ и табличное значение константы Гаммета для метильной группы ($\sigma = -0,17$), получаем, что для модельного сорбента $pK'_{on} = 8,30 - 0,94 \cdot (-0,17) = 8,46$. Величина ΔpH_{50} сорбции, например, кобальта будет равна $\Delta pH_{50} = ((8,30 - 8,46) - 0,026) / 2,20 = -0,085$; $pH_{50} = 5,63 - (-0,085) = 5,712$; логарифм константы образования, характеризующей устойчивость комплекса $lg \beta = 0,49 \cdot 8,46 + 2,16 = 6,31$.

Обоснование вероятной схемы комплексообразования

Учитывая гетерогенность исследуемых систем, полимерное строение сорбентов, химическую неоднородность функциональных групп и т.п. при изучении ПХС используется ограниченное количество методов исследования. Из-за отсутствия надежных прямых методов, выводы о вероятной структуре полихелатов, как правило, базируются на основе анализа комплекса данных.

В данной работе использовали аналогию действия мономерных органических реагентов и полимерных сорбентов, содержащих одинаковые ФАГ; сведения о числе ионов водорода (n), вытесняемых ионами металлов из ФАГ сорбентов при хелатообразовании; рН начала сорбции; данные по ионному состоянию ионов металлов и сорбентов в условиях сорбции; наличие корреляций между строением, свойствами ПХС и аналитическими параметрами сорбции; данные ИК-спектроскопии. Совокупность этих сведений дала возможность судить о природе реагирующих частиц при заданных условиях сорбции и предположить наиболее вероятную схему комплексообразования при сорбции.

Число ионов водорода (n), вытесняемых при комплексообразовании ионами элементов из ФАГ сорбентов, находили по величине тангенса угла наклона прямой, построенной в координатах $pH, \lg \frac{R}{100-R}$. Во всех реакциях комплексообразования кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) с ПХС вытесняется один ион водорода (табл.4).

ИК-спектроскопическими исследованиями установлено гипсохромное (Co, Ni) и батохромное (Cd) смещение полосы поглощения $3432 \div 3394 \text{ см}^{-1}$, соответствующей, по нашему предположению, валентным колебаниям 2-гидроксогруппы, в результате комплексообразования сорбентов с элементами. В спектрах комплексов по сравнению со спектрами сорбентов уменьшается интенсивность полосы поглощения в области $3250 \div 3200 \text{ см}^{-1}$, относящейся к валентным колебаниям 2'-гидроксогруппы.

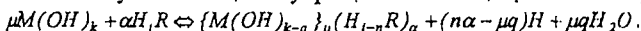
Таблица 4

Данные для обоснования вероятных схем комплексообразования			
Преобладающая ионная форма элемента	ФАГ ПХС	"	Предполагаемые схемы комплексообразования
Co^{2+}	H_2L	1	$\text{H}_2\text{L} + \text{Co}^{2+} = \text{CoHL}^+ + \text{H}^+$
Ni^{2+}	H_2L	1	$\text{H}_2\text{L} + \text{Ni}^{2+} = \text{NiHL}^+ + \text{H}^+$
CdOH^+	HL	1	$\text{HL} + \text{CdOH}^+ = (\text{CdOH})\text{L} + \text{H}^+$
	H_2L^{**}		$\text{H}_2\text{L} + \text{CdOH}^+ = (\text{CdOH})\text{HL} + \text{H}^+^{**}$

- для сорбентов 1-3, 5, 6.

** - для сорбентов 4,7,8.

Учитывая сходство процессов комплексообразования ионов металлов с мономерными органическими лигандами и ПХС, но, в то же время, принимая во внимание неидеальность и сложность систем «сорбент-элемент», предпринята попытка установления зависимости рН максимального комплексообразования (pH_{max}) от $pK_{\text{ион}}$ ФАГ сорбентов и $pK_{\text{гидролиза}}$ ($pK_{\text{г}}$) ионов металлов. В самом общем случае (с учетом процессов гидролиза ионов металла и протонирования ФАГ сорбента) схему комплексообразования можно представить в следующем виде (здесь и далее заряды ионов не указаны в целях упрощения записи; H_2R – ФАГ сорбента):



В такой системе максимальное образование комплекса наблюдается при концентрации ионов водорода (h) в растворе, определяемой из зависимости

$$(i\alpha - k\mu + \mu q - cn) \sum_{i=0}^m \sigma_i h^i \sum_{k=0}^l \eta_k h^{-k} - \alpha \sum_{i=0}^m i \sigma_i h^i \sum_{k=0}^l \eta_k h^{-k} + \mu \sum_{i=0}^m \sigma_i h^i \sum_{k=0}^l k \eta_k h^{-k} = 0.$$

При решении данного уравнения не учитывали значения $pK_{ион}$ кислотных групп, не участвующих в комплексообразовании.

Решение уравнения для описанных выше схем комплексообразования приводит к следующим значениям pH_{max} :

№ сорбента	кобальт		никель		кадмий	
	pH_{max}	интервал $pH_{опт}$	pH_{max}	интервал $pH_{опт}$	pH_{max}	интервал $pH_{опт}$
1	8,70	6,9-9,3	8,50	4,9-9,5	10,35	10,1-11,0
2	8,55	6,8-8,9	8,45	4,9-9,1	10,20	9,5-10,9
3	8,50	7,5-9,0	8,35	4,0-9,2	10,40	8,6-11,7
4	8,20	6,7-9,4	8,15	4,8-9,0	8,80	7,3-10,2
5	8,45	7,0-9,0	8,35	4,5-8,6	10,10	9,4-10,8
6	8,30	6,5-9,1	8,25	4,2-8,4	10,00	8,6-11,4
7	8,25	6,6-8,7	8,20	3,9-8,5	8,55	6,6-9,9
8	8,15	6,4-9,3	8,10	3,9-8,5	8,45	6,9-9,4

Для всех систем «элемент-сорбент» теоретически рассчитанное значение pH_{max} находится в экспериментально определенном интервале $pH_{опт}$. При указанных значениях pH ожидается максимальный выход хелата. Величина интервала $pH_{опт}$ и степень сорбции элемента в комплекс (R_{max}) зависят от величины константы устойчивости образующегося полихелата.

Групповое концентрирование кобальта, никеля и кадмия

Аналитическая ценность исследованных ПХС определялась по следующим показателям: оптимальный диапазон значений pH сорбции ($pH_{опт}$), степень сорбции ($R\%$), сорбционная емкость сорбентов (CEC_{Me}), время (τ) и температура сорбции (t) коэффициенты распределения (D) по отношению к изучаемым элементам; учитывалась также доступность исходных продуктов синтеза. На основании приведенных результатов приходим к выводу, что наиболее перспективным является сорбент полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро-, 3'-бензолсульфокислота, обладающий оптимальным сочетанием аналитических характеристик. Кобальт извлекается этим сорбентом за 5 мин. при pH 6,6-8,7 ($R_{max}=99\%$), $CEC_{Co^{2+}} = 16$ мг/г, $D = 1,06 \cdot 10^5$. Количественная сорбция никеля ($R_{max}=99\%$) достигается при pH 3,9-8,5 в течение 15 мин., $CEC_{Ni^{2+}} = 15$ мг/г, $D = 1,05 \cdot 10^5$; кадмия - при pH 6,6-9,9 в течение 30 мин., $CEC_{Cd^{2+}} = 11$ мг/г, $D = 1,1 \cdot 10^6$. Все три элемента данный сорбент извлекает за 30 мин. при температуре 20°C в диапазоне pH 6,8-7,8 ($R_{max}=95-99\%$). Сорбент полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 3', 5'-динитробензол количественно сорбирует элементы за более короткий промежуток времени (5-15 мин.), однако он обладает небольшой сорбционной емкостью, а его синтез более дорог и трудоемок. Остальные сорбенты или не обес-

печивают полноты сорбции, или обладают недостаточной для практического использования сорбционной емкостью и низкими кинетическими характеристиками.

Таким образом, исследование серии хелатообразующих сорбентов - производных полистирол-2-окси-азо-2'-окси-бензола – показало, что на практике перспективно использование сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси-5'-нитро,3'-бензолсульфокислота с целью избирательного извлечения следовых количеств суммы Co (II), Ni(II) и Cd(II).

Результаты по исследованию избирательности действия этого сорбента по отношению Co(II), Ni(II) и Cd(II) в присутствии различных макрокомпонентов показали, что количественной сорбции не мешает присутствие кратных массовых количеств сопутствующих элементов (в отдельных случаях в присутствии маскирующих веществ): K^+ , Na^+ , $NO_3^- \cdot n \cdot 10^5$; $NH_4^+ \cdot n \cdot 10^4$; Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} , $H_2PO_4^-$, SO_4^{2-} , $Cl^- \cdot n \cdot 10^3$; Zn^{2+} , Pb^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , F, CO_3^{2-} , $HPO_4^{2-} \cdot n \cdot 10^2$; $Mn^{2+} \cdot n \cdot 10$.

С целью повышения эффективности использования сорбента изучена зависимость степени десорбции от кислотности среды и природы элюента. Количественная групповая десорбция кобальта(II), никеля(II) и кадмия(II) происходит при элюировании их из концентрата 10 мл раствора HNO_3 (2 моль/л) или 5 мл раствора HNO_3 (4 моль/л), или 20 мл раствора HCl (2 моль/л), или 5 мл раствора HCl (4 моль/л), или 10 мл раствора H_2SO_4 (2 моль/л), или 5 мл раствора H_2SO_4 (4 моль/л). Степень десорбции в этих случаях составляет 98-100%. Сорбент не теряет своей эффективности после пятикратного проведения циклов сорбции-десорбции, что дает возможность его повторного применения.

Разработка и практическое применение нового способа концентрирования кобальта, никеля и кадмия сорбентом полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота и их последующего определения АА-методом

Новая комплексная методика группового предварительного концентрирования элементов Co(II), Ni(II) и Cd(II) с последующим определением их в элюате атомно-абсорбционным методом включала следующие этапы:

- 1) отбор проб и переведение определяемых элементов в лабильные катионные формы;
- 2) групповое концентрирование и выделение элементов из проб в виде устойчивых комплексов с ФАГ сорбента в оптимальных для групповой сорбции условиях (рН, время сорбции, температура раствора, масса сорбента и объем раствора для сорбции, наличие сопутствующих ионов и веществ, маскирующих мешающие элементы);
- 3) десорбцию элементов;
- 4) атомно-абсорбционное определение кобальта, никеля и кадмия в элюатах.

Выбранные для исследования объекты (питьевые и природные воды, волосы, кровь) представляют собой сложные по составу системы, содержащие помимо минеральных макрокомпонентов различные органические соединения. На основе известных приемов пробоподготовки и с использованием полученных нами экспериментальных данных разработаны собственные рекомендации.

Подбор маскирующих веществ проводили в соответствии с литературными данными об их применении при изучении комплексообразования соответствующих ионов металлов с мономерными органическими лигандами.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия в природных и промышленных сточных водах

Для определения общих концентраций Co(II) , Ni(II) , Cd(II) 250 мл воды помещают в коническую колбу, добавляют 1 мл концентрированного раствора HNO_3 и кипятят анализируемую жидкость в течение 10 мин. В случае анализа сточных вод после охлаждения пробу дополнительно фильтруют от механических примесей (если в этом есть необходимость). Для маскирования избытка ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} добавляют 0,05 г дигидрофосфата натрия; Fe^{3+} , Al^{3+} , Cr^{3+} – 5 мл 0,1%-ного раствора фторида натрия. К пробе добавляют 400 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину рН 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре 10 мл раствора HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия в крови

1 мл цельной крови переносят в центрифужную пробирку, замораживают при $t = -20^\circ\text{C}$, затем проводят оттаивание при $t = 20^\circ\text{C}$. Операцию замораживание-оттаивание повторяют трижды. Образовавшийся гомогенат доводят водой до объема 10 мл и центрифугируют. Осадок отделяют от раствора декантацией. К раствору добавляют 1 мл 0,2% раствора аскорбиновой кислоты. К осадку приливают 0,5 мл концентрированной азотной кислоты и нагревают на водяной бане в течение 1 часа. Смесь охлаждают, добавляют 0,25 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты и смешивают с первым раствором. В объединенный раствор добавляют 1 мл 1%-ного раствора глицерина и 7 мл 1%-ного раствора тиомочевины и доводят водой до 25 мл. К пробе добавляют 100 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину рН 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре раствором HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции.

Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия в волосах

Отбирают 30-50 проб по 0,3-0,5 г неокрашенных человеческих волос с затылочной части головы, близко к корням. Волосы промывают эфиром 4-5 часов, трижды меняя эфир, затем высушивают до постоянной массы при температуре 60-70°C и измельчают. Навески волос в высушенном состоянии (по 0,2 г) объединяют в общую пробу и тщательно перемешивают. Из общей пробы навеску 0,3-0,5 г помещают в фарфоровую чашку, куда добавляют 5 мл HNO_3 (конц.), и оставляют на 10-12 часов. После этого смесь нагревают на песчаной бане ($t=100^\circ\text{C}$) около 3 часов до получения влажных солей. Затем в анализируемую пробу добавляют 2,5 мл 60%-ного

Таблица 5

Результаты АА-определения кобальта, никеля и кадмия в питьевых, природных и сточных водах с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота ($V = 250$ мл, $n = 10$; $P = 0,95$)

Элемент	Питьевая вода Центрального округа г. Курска			р. Сейм, по течению выше г. Курска (пос. Лебяжье)			р. Сейм, по течению ниже г. Курска (пос. Анахино)		
	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
кобальт	0	24,7±0,8	0,04	0	19,6±0,3	0,02	0	35,8±0,5	0,02
	12,0	36,1±0,5	0,02	10,0	29,6±0,3	0,01	17,0	52,6±0,5	0,01
	25,0	49,8±0,5	0,01	20,0	39,6±0,2	0,01	35,0	70,6±0,4	0,01
никель	0	111,8±1,1	0,01	0	11,3±0,2	0,03	0	20,4±0,2	0,02
	50,0	161,9±1,1	0,01	5,0	16,3±0,2	0,02	10,0	30,4±0,2	0,01
				10,0	21,3±0,2	0,01	20,0	40,3±0,2	0,01
кадмий	0	2,8±0,1	0,05	0	3,8±0,1	0,04	0	7,6±0,2	0,03
	1,5	4,3±0,1	0,04	2,0	5,7±0,2	0,04	4,0	11,6±0,1	0,02
	3,0	5,8±0,1	0,03	4,0	7,7±0,2	0,03	8,0	15,6±0,1	0,01

Таблица 6

Результаты АА-определения кобальта, никеля и кадмия в волосах с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота ($m = 0,5$ г; $n = 10$; $P = 0,95$)

Элемент	Волосы взрослых людей, не имеющих профессиональных вредностей и проживающих в районах с минимальным уровнем загрязненности атмосферного воздуха			Волосы детей, проживающих в районах с минимальным уровнем загрязненности атмосферного воздуха			Волосы рабочих-маляров со стажем работы 10-15 лет		
	Введено, мкг/г	Найдено, мкг/г	S_r	Введено, мкг/г	Найдено, мкг/г	S_r	Введено, мкг/г	Найдено, мкг/г	S_r
кобальт	0	0,12±0,01	0,09	0	0,008±0,001	0,1	0	2,61±0,03	0,02
	0,06	0,19±0,01	0,05	0,005	0,014±0,001	0,1	1,30	3,92±0,02	0,01
	0,13	0,25±0,01	0,05	0,010	0,018±0,001	0,1	2,60	5,21±0,02	0,01
никель	0	1,15±0,03	0,03	0	0,86±0,02	0,03	0	2,92±0,02	0,01
	0,60	1,75±0,02	0,02	0,40	1,25±0,01	0,02	1,50	4,42±0,02	0,01
	1,20	2,25±0,02	0,01	0,80	1,66±0,02	0,02	3,00	5,93±0,02	0,01
кадмий	0	0,58±0,01	0,02	0	0,19±0,01	0,08	0	7,24±0,03	0,01
	0,30	0,88±0,01	0,02	0,10	0,29±0,01	0,04	3,60	10,92±0,04	0,01
	0,50	1,08±0,01	0,01	0,20	0,39±0,01	0,04	7,20	14,45±0,04	0,04

раствора H_2O_2 , 1 мл 58%-ного раствора $HClO_4$ и разлагают 20 мин. при температуре $150^{\circ}C$, затем упаривают практически досуха. Остаток растворяют в воде, доводя объем до 10 мл. Для маскирования избытка Al^{3+} , Cr^{3+} добавляют 0,25 мл 0,1%-ного раствора NaF ; Fe^{5+} – 0,5 мл 0,2%-ного раствора аскорбиновой кислоты; Cu^{2+} – 0,5 мл 0,1%-ного раствора тиомочевины. К пробе добавляют 50 мг сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-сульфокислота в Н-форме, устанавливают оптимальную для сорбции величину рН 6,8-7,8 добавлением раствора гидроксида натрия (0,01 моль/л) и перемешивают в течение 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают на фильтре «синяя лента», промывают 2-3 раза дистиллированной водой. Десорбируют элементы, промывая сорбент на фильтре раствором HNO_3 (4 моль/л). Параллельно проводят холостой опыт. Определение концентраций элементов проводят методом атомной абсорбции.

Для построения калибровочных графиков алиquotы стандартных растворов элементов пропускали через весь ход анализа, включая сорбцию на ПХС. Правильность полученных результатов проверена методом «введено-найдено» с применением стандартных растворов и использованием всех вышеописанных процедур, а также сравнением с результатами АА-определения с электротермической атомизацией (ЭТААС) без предварительного концентрирования элементов.

Разработанная методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения кобальта, никеля и кадмия была использована при анализе как абиотических (питьевые и природные воды), так и биологических объектов (волосы и кровь).

Нами были исследованы питьевая вода Центрального округа г. Курска и природные воды реки Сейм на участках выше и ниже по течению г. Курска. Результаты анализа приведены в табл. 5.

Отмечено превышения уровня ПДК по никелю для питьевой воды. В остальных образцах содержания всех исследуемых металлов ниже уровней ПДК.

Результаты исследования биологических объектов приведены в табл. 6, 7.

Таблица 7

Результаты АА-определения кобальта, никеля и кадмия в крови с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси,5'-нитро,3'-бензолсульфокислота
($V = 1\text{мл}$; $n = 5$; $P = 0,95$)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
Образец 1			
кобальт	0	18,4±1,4	0,06
	10,0	28,0±2,0	0,06
	20,0	38,2±2,4	0,05
никель	0	27,4±1,9	0,06
	15,0	42,8±2,4	0,04
	30,0	57,6±2,9	0,04
кадмий	0	1,24±0,14	0,09
	0,60	1,88±0,16	0,07
	1,20	2,32±0,28	0,10
Образец 2			
кобальт	0	16,4±1,4	0,07
	10,0	26,1±1,9	0,06
	20,0	36,6±2,4	0,05
никель	0	29,4±1,8	0,05
	15,0	44,8±2,3	0,04
	30,0	59,6±2,8	0,04
кадмий	0	1,53±0,15	0,07
	0,70	2,29±0,15	0,06
	1,50	3,00±0,23	0,06

Правильность определения Co(II) , Ni(II) и Cd(II) с предварительным концентрированием на сорбенте полистирол-2-окси-азо-2'-окси-3'-нитробензол-5'-сульфокислота проверяли методом «введено-найдено» на реальных объектах.

Выводы

1. Обобщены литературные сведения по применению ионообменников и хелатообразующих сорбентов на основе сополимеров стирола и дивинилбензола для концентрирования кобальта, никеля и кадмия при анализе объектов окружающей среды. Показаны преимущества использования хелатообразующих сорбентов, содержащих привитые комплексообразующие группы (ФАГ). Обоснована необходимость поиска новых ПХС для концентрирования и выделения Co , Ni и Cd при анализе объектов окружающей среды со сложным химическим составом.
2. Систематически изучены физико-химические и аналитические свойства новой группы сорбентов, производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксиазобензола. Определены оптимальные условия сорбции Co(II) , Ni(II) , Cd(II) на девяти полимерных хелатообразующих сорбентах. Кобальт(II) количественно извлекается этими сорбентами за 5-45 мин. при pH 6,4-9,3; $\text{СЕСС}^{\text{Co}^{2+}} = 9-18$ мг/г. Количественная сорбция никеля достигается при pH 3,8-9,2 в течение 15-60 мин., $\text{СЕСNi}^{2+} = 7-18$ мг/г; кадмия - при pH 6,6-11,7 в течение 15-90 мин, $\text{СЕСCd}^{2+} = 7-19$ мг/г. Коэффициенты распределения в оптимальных условиях сорбции достигают значений $n \cdot 10^3 - n \cdot 10^6$. Изучена избирательность действия сорбентов по отношению к Co(II) , Ni(II) и Cd(II) с последующим атомно-абсорбционным определением на фоне значительных количеств сопутствующих ионов или (и) маскирующих веществ. Построены изотермы сорбции.
3. Графически и расчетным способом определены константы ионизации кислотных групп сорбентов. Интерпретация результатов потенциометрического титрования проведена по аналогии с соответствующими мономерными реагентами и ПХС, содержащими 2-амино-азо-2'-окси- и 2-окси, 3-карбоксо-ФАГ. Значения $\text{pK}_{\text{инт}}$ сорбентов в интервале 7,36 - 8,29 соответствуют диссоциации 2'-гидроксогруппы. Впервые определены формы существования изученных сорбентов, а также распределение их мольных долей в растворе при заданном pH .
4. Определено число ионов водорода, вытесненных из ФАГ сорбентов при хелатообразовании. Обосновано предположение о вероятной схеме комплексообразования при хемосорбции в изученных системах «элемент-сорбент».
6. Впервые получены данные ИК-спектроскопии и для исследуемой группы сорбентов и их комплексов с исследуемыми элементами. Подтверждено участие 2-окси-азо-2'-окси-ФАГ в комплексообразовании.
7. Теоретически рассчитаны значения pH_{max} образования хелатных комплексов ПХС с исследуемыми элементами и проведено их сопоставление с экспериментально найденными величинами $\text{pH}_{\text{опт}}$. Теоретически обоснована и экспериментально подтверждена возможность прогнозирования значения pH_{max} хелатообразования, исходя из величин ступенчатых констант гидролиза и констант диссоциации ФАГ сорбентов на основе сведений о схеме комплексообразования.
8. Впервые для изученных систем установлены и описаны следующие корреляции ($|\rho| = 0,99 - 1,00$):
 - 1) между кислотно-основными свойствами (pK'_{OH}) и константами Гаммета (σ);

$pK'_{OH} = 8,30 - 0,94 \cdot \sigma_n$ (для монозамещенных сорбентов);

$pK'_{OH} = 8,11 - 0,38 \cdot \sigma_{o+n}$ (для дизамещенных сорбентов).

- 2) между кислотно-основными свойствами ФАГ (pK'_{OH}) сорбентов (соответственно моно- и дизамещенных) и pH_{50} сорбции:

кобальта $\Delta pK'_{OH} = 2,20 \cdot \Delta pH_{50} + 0,026$; $\Delta pK'_{OH} = 1,39 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0014$;

никеля $\Delta pK'_{OH} = 1,22 \cdot \Delta pH_{50} - 0,090$; $\Delta pK'_{OH} = 1,75 \cdot \Delta pH_{50} + 0,0060$;

кадмия $\Delta pK'_{OH} = 0,425 \cdot \Delta pH_{50} - 0,043$; $\Delta pK'_{OH} = 0,275 \cdot \Delta pH_{50} + 0,021$.

- 3) между константами Гаммета и pH_{50} сорбции (для моно- и дизамещенные ПХС соответственно):

кобальта $pH_{50} = 5,67 - 0,39 \cdot \sigma_n$; $pH_{50} = 5,63 - 0,27 \cdot \Sigma \sigma_{o+n}$;

никеля $pH_{50} = 3,44 - 0,86 \cdot \sigma_n$; $pH_{50} = 2,94 - 0,21 \cdot \Sigma \sigma_{o+n}$;

кадмия $pH_{50} = 7,88 - 2,32 \cdot \sigma_n$; $pH_{50} = 8,27 - 1,37 \cdot \Sigma \sigma_{o+n}$.

- 4) между pK'_{OH} ФАГ (моно- и дизамещенных ПХС соответственно) и константами образования комплексов β :

кобальта $lg\beta = 0,49 \cdot pK'_{OH} + 2,16$; $lg\beta = 1,41 \cdot pK'_{OH} - 5,22$;

никеля $lg\beta = 1,22 \cdot pK'_{OH} - 3,02$; $lg\beta = 0,71 \cdot pK'_{OH} + 0,99$;

кадмия $lg\beta = 0,82 \cdot pK'_{OH} - 1,54$; $lg\beta = 0,35 \cdot pK'_{OH} - 2,12$.

Корреляции позволяют проводить количественный прогноз физико-химических и аналитических характеристик сорбентов (pK'_{OH} , pH_{50} , $lg\beta$). На их основе можно осуществлять направленный выбор наиболее перспективных ПХС и синтез сорбентов с заранее заданными свойствами для использования в аналитической практике.

9. На основании сопоставления оптимальных условий сорбции, степени извлечения элементов, коэффициентов распределения, сорбционной емкости сорбентов, данных по избирательности аналитического действия по отношению к $Co(II)$, $Ni(II)$ и $Cd(II)$ в присутствии сопутствующих элементов, возможности количественной десорбции малыми объемами минеральных кислот и доступности исходных продуктов синтеза показана перспективность практического применения сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота. Все три элемента данный сорбент извлекает за 30 мин. при температуре $20^{\circ}C$ в диапазоне pH 6,8-7,8 ($R=95-99\%$).

10. Разработан новый эффективный комплексный сорбционно-атомно-абсорбционный метод определения микроколичеств кобальта, никеля и кадмия в питьевой и природных водах, образцов крови, волос людей с использованием сорбента полистирол-2-окси-азо-2'-окси, 5'-нитро, 3'-бензолсульфокислота. Новый метод позволяет определять указанные элементы в питьевой и природной воде, крови и волосах человека на уровне $n \cdot 10^{-6}$ - $n \cdot 10^{-3}$ %, снижая предел обнаружения элементов и устраняя влияние сопутствующих макрокомпонентов. Метод прост в выполнении, характеризуется хорошей воспроизводимостью ($S_r = 0,02-0,1$), обеспечивает правильные результаты, что подтверждено методом «введено-найденно» при анализе реальных объектов и сравнением с данными, полученными методом ЭТААС. Новые методики анализа вод, крови волос апробированы на реальных объектах и внедрены (акты внедрения) в лаборатории отдела специальных экспертиз и исследований экспертно-криминалистического управления УВД Курской области и лаборатории хозяйственных и питьевых вод Муниципального унитарного предприятия «Производственное управление водопроводно-канализационного хозяйства» г. Курска.

Основные результаты диссертации опубликованы в следующих работах

1. Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Определение констант ионизации полимерных хелатообразующих сорбентов – производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола - методом потенциометрического титрования // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – Вып. 1. – С.123-127.
2. Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Корреляции между кислотно-основными свойствами полимерных хелатообразующих сорбентов – замещенных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола и характеристиками сорбции (pH_{50}) ионов кобальта, никеля и кадмия // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология. – 2002. – Вып. 2. – С.87-91.
3. Басаргин Н.Н., Дорофеев Д.Н., Королёва Е.А., Розовский Ю.Г. Использование метода потенциометрического титрования для исследования кислотно - основных свойств полимерных хелатных сорбентов // Перспективные методы исследования физико-химических свойств веществ / Межвуз. сб. науч. трудов. – Курск, 2001. – С. 57-62.
4. Басаргин Н.Н., Королева Е.А., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Исследование сорбционных свойств производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола по отношению к иону кадмия (II) // Там же. - С. 62-67.
5. Басаргин Н.Н., Салихов В.Д., Королёва Е.А., Розовский Ю.Г. Выбор оптимальных условий концентрирования никеля с помощью полимерных хелатных сорбентов и его определение в объектах окружающей среды // Образование в решении экологических проблем / Материалы международной научной конференции – Курск, 2001. – С.145-147.
6. Королёва Е.А., Басаргин Н.Н., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Выбор оптимальных условий концентрирования кобальта с помощью полимерных хелатных сорбентов – производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола – и его определение в объектах окружающей среды // Там же. – С.151-155.
7. Салихов В.Д., Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Розовский Ю.Г. Концентрирование и определение кобальта, никеля и кадмия в природных и сточных водах // «Экоаналитика-2000» / Материалы IV Всероссийской конференции с международным участием по анализу объектов окружающей среды. – Краснодар, 2000. – С. 59.
8. Салихов В.Д., Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Розовский Ю.Г. Контроль за содержанием кобальта, никеля, кадмия в природных и сточных водах с использованием полимерных хелатных сорбентов // Материалы (статьи, краткие сообщения и тезисы докладов) VI Всероссийской научно-практической конференции. - Белгород, 2000. – С.124-125.
9. Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Салихов В.Д., Розовский Ю.Г. Концентрирование $Co(II)$, $Ni(II)$, $Cd(II)$, полимерными хелатными сорбентами // Концентрирование в аналитической химии / Материалы Международной научной конференции. – Астрахань, 2001. – С.24.
10. Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Розовский Ю.Г. Исследование процесса сорбции Cd^{4+} на полимерных хелатообразующих сорбентах - производных полистирол-2-окси-азо-2'-оксибензола // «III Черкесовские чтения» / Сборник научных статей. – Саратов, 2002. – С. 130-132.
11. Басаргин Н.Н., Королёва Е.А., Дорофеев Д.Н., Розовский Ю.Г. Использование сорбционного концентрирования в исследовании микроэлементного состава биосубстратов // Актуальные проблемы аналитической химии / Тезисы докладов. – Т.2. – Москва, 2002. – С.41-42.

Подписано в печать 2.04.02 г. т. 100 з. 699.
Лаборатория оперативной полиграфии КГПУ.