

На правах рукописи



Увайсова Саида Магомедзагировна

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ЦИНКА, КАДМИЯ И РТУТИ (II) ИЗ ПРИРОДНЫХ ВОД С
ПРИМЕНЕНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ НА
ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ РОДАНИНА**

1.4.2. Аналитическая химия (химические науки)

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Махачкала
2025

Работа выполнена на кафедре аналитической и фармацевтической химии химического факультета ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет», г. Махачкала

Научный руководитель: **Бабуев Магомед Абдурахманович**, кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры аналитической и фармацевтической химии ФГБОУ ВО «Дагестанский государственный университет»

Официальные оппоненты: **Проскурнин Михаил Алексеевич**, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Русанова Татьяна Юрьевна, доктор химических наук, доцент, заведующий кафедрой аналитической химии и химической экологии Института химии ФГБОУ ВО «Саратовский национальный исследовательский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет инженерных технологий»

Защита состоится «13» мая 2026 г. в 12:00 на заседании диссертационного совета 24.2.326.05 на базе ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119571, Москва, проспект Вернадского, д. 86 (аудитория М-116).

С текстом диссертации и автореферата можно ознакомиться в библиотеке ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» по адресу: 119454, Москва, пр. Вернадского, д. 78, и на сайте <https://www.mirea.ru/nauka-i-innovatsii/dissertation-tips/dissertatsionnyu-sovets-24-2-326-05/>.

Отзывы на автореферат направлять по адресу: 119571, г. Москва, пр. Вернадского, д. 86, ФГБОУ ВО «МИРЭА – Российский технологический университет» (Институт тонких химических технологий имени М.В. Ломоносова).

Автореферат диссертации разослан « ____ » _____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.2.326.05,
кандидат химических наук



Путин Алексей Юрьевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Наличие загрязняющих веществ, таких как ионы тяжелых металлов (ТМ), в объектах питьевого водоснабжения в последние годы представляют собой серьезную проблему из-за их опасного воздействия. В частности, повышенные концентрации ионов цинка, кадмия и ртути (II) могут негативно влиять на здоровье человека и природу из-за их высокой токсичности и кумулятивных свойств.

Содержание ТМ в различных водах строго регулируется природоохранными организациями. Для определения концентраций цинка, кадмия и ртути (II) на уровне ПДК в природной воде подходят методы АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС и ИВА. ЭТААС и ИВА характеризуются низкой производительностью и плохой воспроизводимостью. Метод ИВА чувствителен к состоянию электродов и характеризуется сложной пробоподготовкой, а у МС-ИСП наблюдается «эффект памяти для ртути» и чувствительность к матрице проб. Также методы МС-ИСП и АЭС-ИСП характеризуются очень высокой стоимостью.

К сожалению, не все региональные аналитические лаборатории обладают аппаратурной базой, способной определять концентрации токсичных металлов на уровне их ПДК в водах рыбохозяйственного назначения. Метод пламенной ААС считается более надежным и точным методом анализа, характеризуется высокой производительностью. Из-за низкой чувствительности возникают проблемы с определением следовых концентраций. В связи с этим, предварительное концентрирование аналитов является необходимым этапом для повышения чувствительности анализа и снижения влияния матричных эффектов. Следовательно, одной из основных задач аналитической химии остается создание новых или усовершенствование существующих методов разделения и концентрирования.

Сорбционные способы пробоподготовки, особенно с применением полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС), характеризуются избирательностью, доступностью, экономичностью и экспрессностью. Азосоединения на основе роданина содержат функционально-аналитические группы (ФАГ) с донорными атомами серы, кислорода и азота, способные образовать устойчивые хелатные комплексы с ионами цинка, кадмия и ртути (II).

Таким образом, создание и изучение новых полимерных сорбентов на основе азороданинов для концентрирования токсичных металлов в химическом анализе является актуальной научной задачей, решение которой способствует совершенствованию способов контроля загрязнения водных сред.

Диссертационное исследование выполнялось в рамках реализации гранта «У.М.Н.И.К.» ФГБУ «Фонд содействия инновациям» (№ 3499ГУ2/2014) с использованием научного оборудования ЦКП «Аналитическая спектроскопия» ФГБОУ ВО «ДГУ».

Степень разработанности темы. Определению тяжелых металлов в водных объектах рыбохозяйственного назначения различными современными методами, такими как АЭС-ИСП, МС-ИСП, ЭТААС и ИВА, посвящено достаточно много работ. Однако

перечисленные методы не лишены следующих недостатков: низкой производительности и плохой воспроизводимости, чувствительности к состоянию электродов и сложности пробоподготовки, очень высокой стоимости. Атомно-абсорбционный метод определения с пламенной атомизацией считается наиболее точным методом определения, но из-за высоких пределов обнаружения возникают сложности с определением следовых концентраций. В связи с этим для повышения чувствительности метода определения необходимо предварительное концентрирование. Большое количество работ посвящено сорбционным методам концентрирования тяжелых металлов с использованием сорбционных материалов неорганической и органической природы. У многих известных сорбентов имеются определенные недостатки, такие как низкие значения сорбционной емкости, длительность достижения равновесия в системе «сорбент-сорбат», низкая селективность к извлекаемым тяжелым металлам. Для концентрирования ионов цинка, кадмия и ртути (II) из больших объемов растворов сложного состава наиболее перспективны хелатообразующие сорбенты, содержащие функционально-аналитические группы (ФАГ) с донорными атомами серы, кислорода и азота. Несмотря на большое количество предложенных аналитических реагентов с вышеуказанными донорными атомами, в аналитической химии продолжает сохраняться потребность в новых сорбентах, которые бы отвечали современным требованиям к трудоемкости, селективности и эффективности.

Цель диссертационного исследования – разработка способа концентрирования микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) из природной воды с применением хелатообразующих агентов.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи**:

1. Синтез и исследование физико-химических и аналитических свойств полимерных хелатообразующих сорбентов на основе производных роданина.
2. Исследование сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) модифицированными сорбентами и выбор наиболее эффективного сорбента для концентрирования ТМ.
3. Разработка способа определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) в водных объектах с предварительным сорбционным концентрированием на хелатообразующих агентах класса роданинов.
4. Апробация способа определения ионов цинка, кадмия и ртути (II) в природных водах, в том числе рыбохозяйственного назначения, с применением модифицированного сорбента на основе сильноосновного анионита АРА-8п и п-КБАР.

Научная новизна.

1. Для концентрирования ионов цинка, кадмия и ртути (II) получены полимерные хелатообразующие сорбенты на основе производных роданина путем модификации ими поверхности анионитов АРА-8п и АН-31, а также сополимера стирола и дивинилбензола по схеме полимераналогичных превращений.
2. Установлены особенности сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) при варьировании pH, времени контакта фаз и концентрации сорбатов полученными полимерными сорбентами.

3. Рассчитаны количественные характеристики сорбции (сорбционные емкости, коэффициенты распределения).

Практическая значимость.

1. Полученные полимерные сорбенты на основе производных роданина предложены в качестве наполнителя к концентрирующему патрону для проточной пробоподготовки при определении аналитов 1-3 класса опасности, таких как ионы цинка, кадмия и ртути (II), на уровне ПДК загрязняющих веществ в воде водных объектов рыбохозяйственного назначения.

2. Разработан способ сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути (II) в природных водах с применением полимерного сорбента АРА-8п-п-КБАР с пределами обнаружения и определения ионов цинка, кадмия порядка $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ и ртути порядка $n \cdot 10^{-5}$ мг/дм³.

3. Разработанный способ позволит расширить возможности пламенных ААС при решении задач мониторинга ионов цинка, кадмия и ртути (II) в водных объектах, в том числе рыбохозяйственного назначения.

Положения, выносимые на защиту:

1. Созданы модифицированные сорбенты на полимерной основе и производных роданина, обладающие значениями сорбционной емкости по хелатообразующему агенту: ПАФАР на уровне 4 ммоль/г, АРА-8п-п-КБАР – 10 ммоль/г, АН-31-п-КБАР – 13 ммоль/г и позволяющие количественно и избирательно извлекать ионы цинка, кадмия и ртути (II) из водных сред.

2. Введение хелатообразующих лигандов в полимерные основы обеспечивает высокие значения сорбционной емкости в отношении ионов тяжелых металлов ПАФАР на уровне 0.7 ммоль/г, АРА-8п-п-КБАР – 3.0 ммоль/г, АН-31-п-КБАР – 2.8 ммоль/г и коэффициентов распределения ПАФАР на уровне $7.8 \cdot 10^3$ см³/г, АРА-8п-п-КБАР – $6.6 \cdot 10^3$ см³/г, АН-31-п-КБАР – $4.4 \cdot 10^3$ см³/г.

3. Способ сорбционного концентрирования и атомно-абсорбционного определения цинка, кадмия и ртути (II) в природных водах с применением полимерного сорбента АРА-8п-п-КБАР, который характеризуется пределами обнаружения и определения ионов цинка, кадмия порядка $n \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ и ртути порядка $n \cdot 10^{-5}$ мг/дм³.

Публикации. По результатам проведенных исследований опубликовано 6 статей в рецензируемых научных изданиях, рекомендованных ВАК РФ, из них 2 статьи в изданиях, индексируемых в Scopus и Web of Science, а также 16 статей в сборниках трудов научных конференций.

Личный вклад автора состоял в поиске, изучении и систематизации литературных данных по теме исследования, в синтезе полимерных сорбентов на основе производных роданина, в выполнении всех экспериментальных исследований по сорбции цинка, кадмия и ртути (II) полученными сорбентами из модельных растворов и реальных образцов вод, в разработке способа концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств металлов в природных водах, в представлении результатов на конференциях, практической апробации результатов. Автором лично проведены исследования комплексообразования в растворах

спектрофотометрическим методом. Определение элементов вольтамперометрическим и атомно-абсорбционным методами осуществлялось с участием научного руководителя и соавторов публикаций. В обсуждении полученных результатов и подготовке их к публикации принимали участие соавторы статей и научный руководитель.

Соответствие паспорту специальности 1.4.2. Аналитическая химия. Диссертационная работа соответствует п. 2. «Методы химического анализа (химические, физико-химические, атомная и молекулярная спектроскопия, хроматография, рентгеновская спектроскопия, масс спектрометрия, ядерно-физические методы и др)», п. 8. «Методы маскирования, разделения и концентрирования», п. 12. «Анализ объектов окружающей среды» паспорта научной специальности 1.4.2. Аналитическая химия по отрасли «Химические науки».

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, аналитического обзора, экспериментальной части, результатов и их обсуждений, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 149 страницах машинописного текста, содержит 62 рисунка и 16 таблиц. Список литературы содержит 199 работ отечественных и зарубежных авторов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность диссертации, сформулированы цель и задачи, научная новизна и практическая значимость.

В литературном обзоре представлена общая информация о производных роданина и их применении. Приведены характеристики о матрицах, как основы, для получения сорбционных материалов и модификаторах. Систематизированы данные о сорбционных материалах (природные, неорганические, полимерные) для извлечения ионов тяжелых металлов.

Анализ источников литературы показал, что сорбционные методы находят широкое применение для концентрирования ионов ТМ. Также показана необходимость создания новых сорбентов путем введения в матрицу известных сорбционных материалов функционально-аналитических групп, способных селективно взаимодействовать с ионами цинка, кадмия и ртути (II) в водных растворах.

Обоснована необходимость применения сорбционного концентрирования тяжелых металлов при их определении в природных водах рыбохозяйственного назначения с применением атомно-абсорбционного спектрометра с пламенной атомизацией, а также методами, не обеспечивающими их прямое определение на уровне ПДК вредных веществ в водах рыбохозяйственного назначения.

Во **второй главе**, в экспериментальной части, перечислены материалы и реактивы, основное и вспомогательное оборудование, а также описана техника эксперимента.

Реактивы и материалы. Для получения полимерных сорбентов использованы производные роданина – о-фенолазороданин (о-ФАР) и п-карбоксибензолазороданин (п-КБАР). О-ФАР и п-КБАР были синтезированы по известным методикам. Раствор о-

фенолазороданина готовили растворением точной навески в 99 % этиловом спирте и раствор п-карбоксибензолазороданина – в 0.01 М растворе NaOH.

В качестве основы для получения сорбентов использовали сополимер стирола и дивинилбензола марки 30/100, полученный на базе ФГБУН «Институт элементарорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН», сильноосновный анионит АРА-8п (Cl⁻-форма) и слабоосновный анионит АН-31 (ОН⁻-форма) ГОСТ 20301-74. В качестве реальных объектов анализа выбраны питьевая вода г. Махачкалы и вода реки Сулак (водозабор на г. Махачкала).

Исходные растворы ТМ с концентрацией 1 мг/см³ готовили: растворением точной навески спектрально чистого цинка в соляной кислоте марки «о.с.ч.», кадмия готовили растворением точной навески Cd(NO₃)₂·4H₂O марки «х.ч.» в дистиллированной воде, ртути (II) готовили растворением точной навески Hg(NO₃)₂·H₂O марки «х.ч.» в дистиллированной воде с добавлением 6 М азотной кислоты по методике. Рабочие растворы готовили разбавлением исходных растворов дистиллированной водой в день использования. Для построения градуировочной зависимости для определения концентрации цинка использовали ГСО 7837-2000, кадмия – ГСО 7472-98, ртути (II) – ГСО 7879-2001.

Научное оборудование. Значения рН исследуемых растворов контролировали универсальным иономером «рН-150МИ» (ООО «Измерительная техника», Россия). Массу вещества измеряли на аналитических весах «НTR-220CE» (VIBRA, Япония). Контакт фаз осуществляли на перемешивающем устройстве «LS 220» (ЗАО «Лабораторное оборудование и приборы», Россия). Оптическую плотность растворов измеряли на спектрофотометре LEKI SS1207, (Mediora OY, Финляндия). Содержание ионов цинка, кадмия и ртути (II) в анализируемых растворах при установлении оптимальных условий сорбции определяли вольтамперометрическим методом на полярографе с электрохимическим датчиком «Модуль EM-04» (Вольта, Санкт-Петербург). При разработке способа концентрирования концентрации ионов цинка, кадмия и ртути (II) определяли на атомно-абсорбционном спектрометре ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Германия).

Спектрофотометрически исследованы оптимальные условия комплексообразования (рН, t , τ , C_{Me} , $C_{o-ФАР}$, $C_{п-КБАР}$) о-ФАР и п-КБАР с ионами цинка, кадмия и ртути (II), определили составы комплексов. В мерные колбы вводили раствор реагента и металла, доводили необходимое значение рН раствора и разбавляли дистиллированной водой до метки. Параллельно готовили растворы сравнения с определенной концентрацией реагента и необходимым значением рН. Измеряли оптическую плотность на спектрофотометре и определяли максимальное значение длины волны и оптимальные условия комплексообразования.

Контроль процесса модифицирования полимерных основ хелатообразующими агентами осуществляли спектрофотометрическим методом. Для выбора условий (рН, τ , $C_{o-ФАР}$, $C_{п-КБАР}$), при которых наблюдается максимальная сорбция реагентов, в емкость с навеской анионита вносили раствор реагента, доводили значение рН и перемешивали до

установления сорбционного равновесия. Определены сорбционные емкости анионитов по реагентам и исследована устойчивость полученных модифицированных сорбентов в различных реакционных средах. Содержание реагентов в водной фазе определяли по градуировочным зависимостям, построенным при максимальных длинах волн поглощения каждого реагента ($\lambda_{\text{п-КБАР}} = 420$ нм, $\lambda_{\text{о-ФАР}} = 400$ нм).

Полимерный хелатообразующий сорбент полистирол-азо-о-фенол-азо-роданин (ПАФАР) синтезировали по схеме полимераналогичных превращений. Синтез полимерного сорбента проводили азосочетанием диазополстирола с о-ФАР.

Полученные реагенты и сорбенты были исследованы различными методами: ИК-спектроскопия, ^1H ЯМР, ВЭЖХ-МС, сканирующим электронным микроскопом. Исследована зависимость изменения массы от температурной обработки, влажность и набухаемость сорбентов. Статическую емкость сорбентов по иону натрия (СЕС_{Na^+}) определили по стандартной методике.

Сорбцию ионов цинка, кадмия и ртути (II) изучали в статических условиях. Условия ($\text{pH}_{\text{опт}}$, время сорбции, концентрация металла в растворе), при которых наблюдается максимальная сорбция ионов металлов, определяли по зависимости степени их извлечения (R , %) от изучаемого параметра. В бюксы емкостью 100.0 см^3 вносили массу навески сорбента и 25.0 см^3 раствора металла определенной концентрации, доводили pH до необходимого значения и перемешивали на перемешивающем устройстве. Растворы фильтровали и определяли равновесные концентрации вольтамперометрическим методом. Сорбционную емкость сорбента (СЕС_{Me}) устанавливали по изотермам сорбции. Коэффициенты распределения D для каждой сорбционной системы вычисляли по изотермам сорбции.

Для изучения мешающего влияния макро- и микрокомпонентов ряда природных объектов проводили сорбцию с постоянной концентрацией исследуемых ионов металлов и переменным кратным массовым избытком сопутствующих элементов (1 : 1, 1 : 10, 1 : 50, 1 : 100, 1 : 500, 1 : 1000). Исследования проводили в условиях максимальной сорбции изучаемого иона. После концентрирования рассчитывали степень извлечения ионов изучаемых металлов. Десорбцию осуществляли путем перемешивания сорбента, содержащего сорбированные ионы элементов, растворами разных кислот различной концентрации.

В **третьей главе** приведены результаты спектрофотометрического исследования комплексообразования ионов цинка, кадмия и ртути (II) с о-ФАР и п-КБАР. Получены полимерные сорбенты на основе азороданинов. Изучена устойчивость сорбентов в различных средах. Реагенты и сорбенты изучены и охарактеризованы различными методами. Исследованы условия максимальной сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) полимерными сорбентами.

Основная цель состояла в выявлении особенностей сорбции ионов металлов на полимерных сорбентах, сопоставлении и интерпретации полученных данных, определении наиболее перспективного сорбента для концентрирования ионов металлов.

По известным методикам синтезированы производные роданина – о-ФАР и п-КБАР. О-ФАР представляет собой порошок красно-оранжевого цвета с температурой

плавления 167-169 °С. Приведенные характеристики согласуются с литературными данными. П-КБАР представляет собой мелкие иглы светло-желтого цвета, которые при нагревании до 200 °С темнеют.

На ИК-спектрах реагентов присутствуют полосы поглощения -ОН в фенолах, -Ar-COОН и -N=N- групп, в отличие от спектра роданина, которые свидетельствует об изменениях в структуре роданина, произошедших в результате азосочетания с о-аминофенолом и п-аминобензойной кислотой.

Полученные спектры ЯМР были сравнены со спектрами, полученными в программе-симуляторе по структурам реагентов и определены сигналы фрагментов, содержащих атомы водорода. Наличие сигналов, соответствующих фрагментам NH и OH о-ФАР, и NH и COОН п-КБАР, подтверждают предлагаемые структуры полученных реагентов. Методами ВЭЖХ-МС и УФ-спектроскопии подтверждена чистота синтезированных реагентов.

Структуры реагентов подтверждены исследованием поверхности сканирующим электронным микроскопом. В соответствии со спектром п-КБАР можем судить об игольчатой структуре кристаллов. Определение серы в составе п-КБАР и о-ФАР подтверждает азосочетание роданина с п-аминобензойной кислотой и о-аминофенолом.

Спектрофотометрическое определение комплексообразования ионов цинка, кадмия и ртути (II) с производными роданина

Исследована возможность комплексообразования производных роданина с ионами цинка, кадмия и ртути (II), определены условия комплексообразования о-ФАР с ионами металлов, составы комплексов.

Максимальное светопоглощение о-ФАР наблюдается при длине волны $\lambda_{\max R}=400$ нм при pH 1-12 и при длине волны $\lambda=420$ нм для п-КБАР в интервале pH 1-11, а при pH 12 и больше максимум смещается батохромно. Усиление окраски в сильнощелочных растворах может быть обусловлено образованием тиольного азотаутомера.

По дифференциальным спектрам поглощения установлено, что устойчивые комплексы с о-ФАР ионами цинка, кадмия и ртути (II) образуются при pH 9 и $\lambda_{\max Me-o-ФАР}=520$ нм. Контрастность реакций составляет 120 нм. Максимальное светопоглощение комплексов п-КБАР с ионами металлов наблюдается при длине волны $\lambda_{\max Me-p-КБАР}=500$ нм. Контрастность реакций составляет 80 нм. Комплексообразование реагентов с ионами металлов сопровождается батохромным эффектом.

Оптическая плотность о-ФАР и комплексов во времени уменьшается незначительно, что говорит об их устойчивости. При комнатной температуре реагент и комплексы устойчивы. По мере увеличения температуры оптическая плотность о-ФАР изменяется на 20%. Оптическая плотность комплекса с ионами цинка в интервале 20-80 °С практически не меняется. Устойчивость комплекса с ионами кадмия и ртути (II) изменяется незначительно в интервале до 50 °С, а выше 50 °С уменьшается оптическая плотность. Экспериментальные данные показывают, что уменьшение оптической плотности комплекса о-ФАР с ионами кадмия и ртути (II) происходит, возможно, в результате разрушений комплексов.

Состав комплекса о-ФАР с ионами исследуемых металлов изучена методом изомолярных серий и методом сдвига равновесия. Установлено, что ионы цинка, кадмия и ртути (II) взаимодействуют с о-ФАР в соотношении 1:2. Определены константы устойчивости и коэффициенты молярного поглощения комплексов о-ФАР с ионами металлов. По иону цинка составляют $K_{уст}=2.9 \cdot 10^5$ и $\varepsilon=3.3 \cdot 10^3$, по иону кадмия – $K_{уст}=2.9 \cdot 10^5$ и $\varepsilon=7.7 \cdot 10^2$ и по иону ртути (II) – $K_{уст}=1.0 \cdot 10^5$ и $\varepsilon=5.6 \cdot 10^2$.

При концентрациях ионов металлов и п-КБАР $C=1 \cdot 10^{-5}$ М значения оптической плотности растворов низкие. При концентрациях выше $1 \cdot 10^{-4}$ М п-КБАР и ионов металлов образуются нерастворимые окрашенные комплексы. В связи с этим дальнейшие исследования образования комплексов п-КБАР с ионами цинка, кадмия и ртути (II) в растворе спектрофотометрическим методом не проводились.

Получение сорбентов и их изучение

В статическом режиме изучена сорбция органических реагентов на АРА-8п и АН-31 в зависимости от значения рН, времени контакта фаз и концентрации реагентов. Результаты изучения влияния рН раствора на степень сорбции о-ФАР анионитами АРА-8п и АН-31 представлены на рис. 1. С увеличением рН раствора усиливается и степень сорбции. Максимальная сорбция реагента наблюдается в интервале значений рН 8-10. Дальнейшие исследования проводились при рН 9. Исследование условий сорбции п-КБАР, в состав молекулы которого входит карбоксильная группа, показывает, что он сорбируется анионитами в интервале значений рН, соответствующих диссоциации карбоксильной группы. Из рис. 2 видно, что максимальная степень сорбции реагента наблюдается при рН 5-9. Учитывая, что растворимость реагента выше в щелочной среде, последующие эксперименты проведены при рН 9.

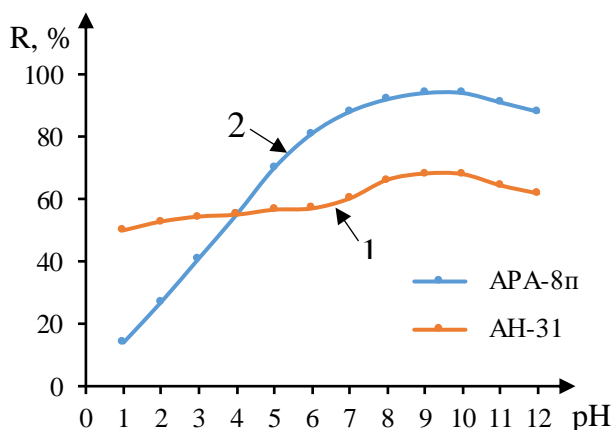


Рисунок 1. Зависимость степени сорбции от рН о-ФАР на АН-31 (1) и АРА-8п (2) при $t=20 \pm 2$ °С ($m_{АРА-8п}=0.050 \pm 0.001$ г, $m_{АН-31}=0.100 \pm 0.001$ г, $V=25.0$ см³, $C_{о-ФАР}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $n=3$, $P=0.95$)

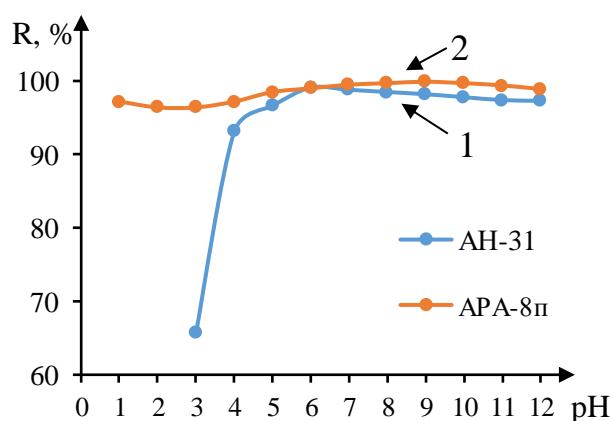


Рисунок 2. Зависимость степени сорбции от рН п-КБАР на АН-31 (1) и АРА-8п (2) при $t=20 \pm 2$ °С ($m_a=0.100 \pm 0.001$ г, $V=25.0$ см³, $C_{п-КБАР}=1 \cdot 10^{-4}$ М, $n=3$, $P=0.95$)

Максимальная степень сорбции п-КБАР на АРА-8п наблюдается после 10 мин контакта сорбента с сорбатом, а на АН-31 – после 30 мин; степень сорбции о-ФАР на

АН-31 и АРА-8п достигается после 30 мин. Это свидетельствует о достаточно быстром достижении равновесия в изучаемых системах.

Статические емкости АН-31 и АРА-8п, рассчитанные по изотермам сорбции о-ФАР (рис. 3), составили 0.05 ммоль/г и 0.16 ммоль/г и п-КБАР (рис. 4) 0.5 ммоль/г и 1.2 ммоль/г, соответственно. Рассчитанные значения коэффициентов распределения составляют для АРА-8п-о-ФАР – $D = 7.3 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$ и АН-31-о-ФАР – $D = 6.4 \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$, АРА-8п-п-КБАР $D = 10.7 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$ и АН-31-п-КБАР – $D = 2.4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$.

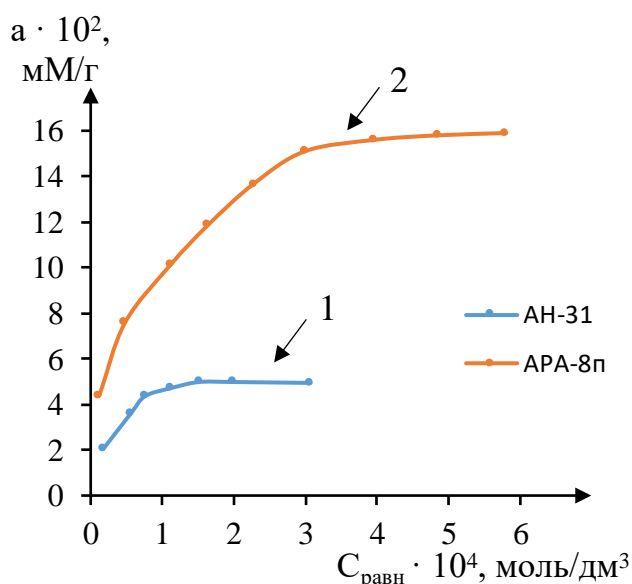


Рисунок 3. Изотерма сорбции о-ФАР АН-31 (1) и АРА-8п (2) при pH 9 и $t=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ($m_{\text{АН-31}}=0.100 \pm 0.001 \text{ г}$, $m_{\text{АРА-8п}}=0.050 \pm 0.001 \text{ г}$, $V=25.0 \text{ см}^3$, $\tau=30 \text{ мин}$, $n=3$, $P=0.95$)

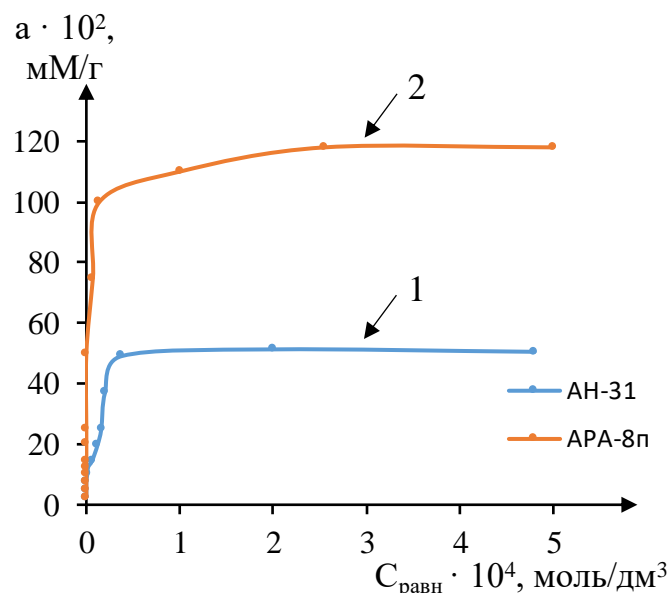


Рисунок 4. Изотерма сорбции п-КБАР АН-31 (1) и АРА-8п (2) при pH 9.0 и $t=20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ ($m_a=0.100 \pm 0.001 \text{ г}$, $V=25.0 \text{ см}^3$, $\tau=30 \text{ мин}$, $n=3$, $P=0.95$)

Исходя из форм начальных участков изотерм сорбции реагентов анионитами АН-31 и АРА-8п (рис. 3-4) можно сделать вывод, что полученные изотермы относятся к I типу по классификации ИЮПАК (изотерма Ленгмюра). Изотермы I типа характеризуют мономолекулярную адсорбцию на микропористых адсорбентах с однородной поверхностью.

Исследована устойчивость модифицированных сорбентов в различных реакционных средах. В качестве элюентов были выбраны растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaCl, NaOH, этиловый спирт различных концентраций, так как они могут быть потенциальными десорбентами для тяжелых металлов с модифицированных сорбентов. Наиболее стабильным является сорбент на основе анионита АРА-8п и п-КБАР. С сорбента на основе анионита АН-31 и п-КБАР растворы HCl, HNO₃, H₂SO₄ и NaCl существенно не десорбируют модификатор. Растворы NaOH с концентрацией 1 М десорбируют п-КБАР с анионита АН-31 на 70 %, а при концентрации 2 М и более наблюдается 100 % десорбция. О-ФАР десорбируется действием различных концентраций HCl и NaOH с сорбента на основе АН-31 и о-ФАР в пределах 30 %, а при действии NaCl варьирует от 4-6 %. Максимальная степень десорбции реагента с

сорбента на основе АРА-8п и о-ФАР достигает при действии HCl – 4 %, NaOH – 11 % и NaCl – 5 %. Этиловый спирт практически не десорбирует о-ФАР, так как с сорбента на основе АРА-8п реагент десорбируется на 0.5%, а на основе АН-31 – 5%.

По полученным результатам, а именно сорбционной емкости, коэффициенту распределения и устойчивости в различных средах, для дальнейшего изучения сорбции ионов исследуемых металлов выбраны модифицированные сорбенты на основе анионита АРА-8п и п-КБАР (АРА-8п-п-КБАР) и анионита АН-31 и п-КБАР (АН-31-п-КБАР). На основе сополимера стирола и дивинилбензола марки 30/100 и о-ФАР, для исследований сорбции ионов металлов, синтезирован сорбент по схеме полимераналогичных превращений: нитрование, восстановление, диазотирование и азосочетание диазополистирола с о-ФАР. ПАФАР представляет собой гранулы темно-коричневого цвета.

Для установления структуры полимерных сорбентов получены ИК-спектры. Изменилась интенсивность линий спектра ПАФАР и более интенсивны линии -N=N- группы по сравнению со спектром о-ФАР. В спектрах сорбентов АРА-8п-п-КБАР (рис. 5) и АН-31-п-КБАР (рис. 6) обнаружены полосы поглощения для групп, идентичных полосам поглощения спектра п-КБАР. Изменение интенсивности полос поглощения на ИК-спектрах модифицированных сорбентов АН-31-п-КБАР в области 1376 см^{-1} и АРА-8п-п-КБАР в области 1372 см^{-1} по сравнению со спектрами исходных анионитов, соответствующие в том числе, поглощению карбоксильной группы, свидетельствует об образовании новых сорбентов через образование ионной связи.

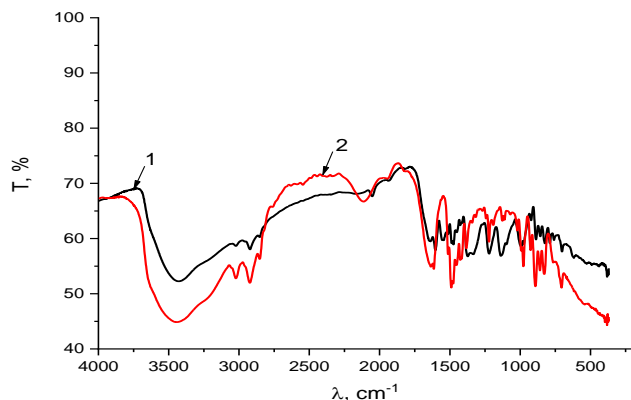


Рис. 5. ИК-спектры модифицированного сорбента АРА-8п-п-КБАР (1) и анионита АРА-8п (2)

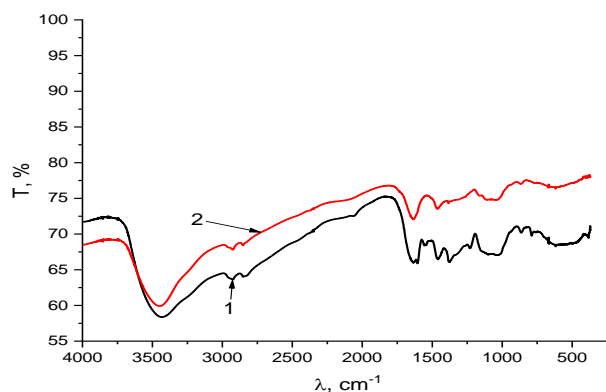


Рис. 6. ИК-спектры модифицированного сорбента АН-31-п-КБАР (1) и анионита АН-31 (2)

Как показывают результаты термогравиметрического исследования полученные сорбенты АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР устойчивы до $90\text{ }^{\circ}\text{C}$. В интервале температур $90 - 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается изменение массы на уровне $14 - 19\%$, вероятно за счет потери влаги. При температуре выше $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ существенно уменьшается масса в результате разрушения сорбента. Масса синтезированного сорбента ПАФАР практически не меняется до $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. В интервале $200 - 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ изменения массы происходит на 19% .

Все полученные сорбционные материалы удерживают значительное количество воды (табл. 1), что должно обеспечивать хорошую доступность их внутреннего пространства для сорбируемых веществ и высокую скорость кинетики сорбции.

Таблица 1. Влажность и набухаемость исследуемых сорбентов ($t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

Сорбент	Влажность, %	S_r	Набухаемость, %	S_r
ПАФАР	4.53 ± 0.03	0.003	33.0 ± 0.2	0.002
АН-31-п-КБАР	8.89 ± 0.02	0.001	79.4 ± 0.1	0.001
АРА-8п-п-КБАР	9.83 ± 0.03	0.001	44.4 ± 0.1	0.001

Статическая емкость сорбента по иону натрия, характеризующая количество ФАГ в ммоль/г сорбента, является важным параметром при исследовании кислотно-основных свойств полимерных хелатообразующих сорбентов (ПХС). SEC_{Na^+} составила для ПАФАР 3.87 ммоль/г, для АН-31-п-КБАР – 13.3 ммоль/г и для АРА-8п-п-КБАР – 9.7 ммоль/г. Как показывают результаты эксперимента, хелатные сорбенты АН-31-п-КБАР и АРА-8п-п-КБАР обладают повышенными значениями полной статической обменной емкости по сравнению с широко распространенными сорбентами. Полученные данные указывают на наличие достаточно большого количества ФАГ.

Исследование условий сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) полимерными сорбентами

Интервалы pH_{opt} сорбции цинка, кадмия и ртути (II) с изучаемыми сорбентами приведены в табл. 2. Количественная сорбция ионов цинка ПАФАР (рис. 7) протекает в интервале значений pH 8-10, кадмия – 5-10. Дальнейшие исследования проводили при pH 9. Максимальная сорбция ионов цинка и кадмия АРА-8п-п-КБАР (рис. 8) наблюдается при pH 9-10. Дальнейшие исследования сорбции исследуемых ионов проводили при pH 9. Для ионов цинка значением кислотности среды (рис. 9), при котором наблюдается максимальное извлечение АН-31-п-КБАР, является pH 10, а для ионов кадмия – при pH 8-9. Дальнейшие исследования сорбции исследуемых ионов цинка проводили при pH 10 и ионов кадмия при pH 9.

Степень извлечения ионов ртути (II) (рис. 7-9) полимерными сорбентами практически не зависит от pH . В связи с тем, что при pH выше 4 может протекать реакция гидролиза ионов ртути (II), дальнейшие исследования сорбции ионов ртути (II) ПАФАР, АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР проводили при pH 2.

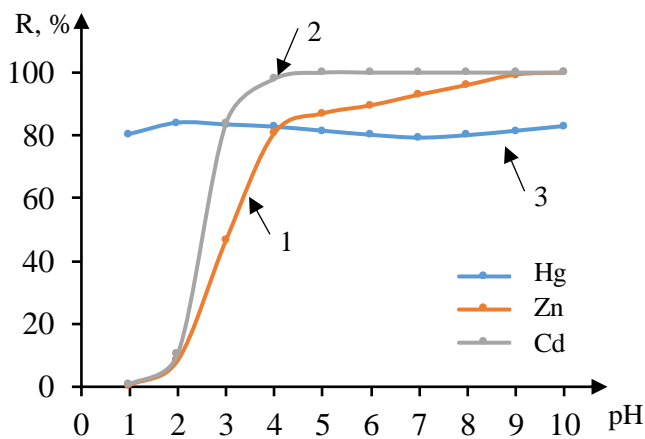


Рисунок 7. Зависимость степени извлечения ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути (II) (3) ПАФАР от рН при $t=20\pm 2$ °С ($m_c=0.050-0.100$ г (погрешность ± 0.001 г), $V=25.0$ см³, $C_{Zn}=1\cdot 10^{-1}$ мг/см³, $C_{Cd}=1\cdot 10^{-1}$ мг/см³, $C_{Hg}=2\cdot 10^{-1}$ мг/см³, $n=3$, $P=0.95$)

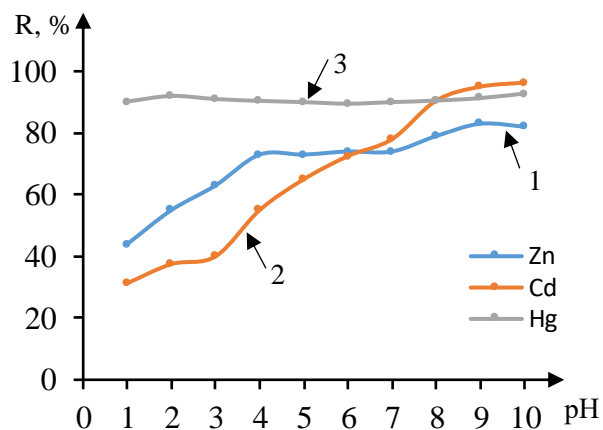


Рисунок 8. Зависимость степени извлечения ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути (II) (3) АРА-8п-п-КБАР от рН при $t=20\pm 2$ °С ($m_c=0.020-0.050$ г (погрешность ± 0.001 г), $V=25.0$ см³, $C_{Zn}=8\cdot 10^{-3}$ мг/см³, $C_{Cd}=8\cdot 10^{-3}$ мг/см³, $C_{Hg}=2\cdot 10^{-1}$ мг/см³, $n=3$, $P=0.95$)

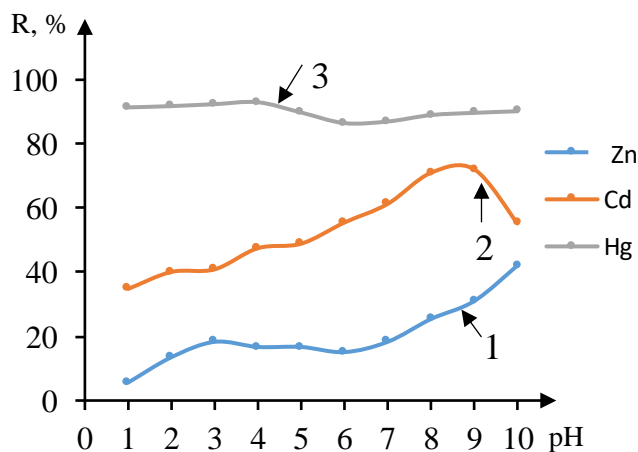


Рисунок 9. Зависимость степени извлечения ионов цинка (1), кадмия (2) и ртути (II) (3) АН-31-п-КБАР от рН при $t=20\pm 2$ °С ($m_c=0.020\pm 0.001$ г, $V=25.0$ см³, $C_{Zn}=8\cdot 10^{-3}$ мг/см³, $C_{Cd}=8\cdot 10^{-3}$ мг/см³, $C_{Hg}=2\cdot 10^{-1}$ мг/см³, $n=3$, $P=0.95$)

Исследование кинетики сорбции металлов показало, что для изучаемых сорбентов характерна сравнительно высокая скорость сорбции рассматриваемых ионов элементов. Для достижения максимальной степени извлечения исследуемых ионов металлов достаточно 30 мин контакта сорбата с сорбентом (табл. 2).

Значения $СЕС_{Me}$ (мг/г и ммоль/г) и коэффициента распределения, рассчитанные по изотермам сорбции (рис. 10-13) приведены в табл. 2. Данные свидетельствуют о достаточно высоких емкостях сорбентов по исследуемым ионам.

Таблица 2. Оптимальные условия сорбции ионов исследуемых металлов ($t=20\pm 2$ °С)

Название сорбента	Полистирол-азо-о-фенол-азо-роданин		
	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Hg^{2+}
Интервал рН _{опт}	8-10	5-10	2-4
$\tau_{опт}$, МИН	30	30	30
$СЕС_{Me}$	МГ/Г	6.7	133
	ММОЛЬ/Г	0.1	0.06
$D\cdot 10^{-3}$	СМ ³ /Г	7.3	7.8

Название сорбента		АРА-8п-п-КБАР		
Me ⁿ⁺		Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
Интервал pH _{опт}		9-10	9-10	1-3
τ _{опт} , МИН		30	30	30
СЕС _{Ме}	МГ/Г	171	100	593
	ММОЛЬ/Г	2.63	0.9	2.95
D·10 ⁻³	СМ ³ /Г	1.5	2	6.6
Название сорбента		АН-31-п-КБАР		
Me ⁿ⁺		Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
Интервал pH _{опт}		10	8-9	1-4
τ _{опт} , МИН		30	30	30
СЕС _{Ме}	МГ/Г	70	54	560
	ММОЛЬ/Г	1.08	0.48	2.78
D·10 ⁻³	СМ ³ /Г	1.2	2	4.4

Для определения характера взаимодействия адсорбат-адсорбент изотермы сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) полимерными сорбентами ПАФАР (рис. 10-11), АРА-8п-п-КБАР (рис. 12) и АН-31-п-КБАР (рис. 13) описаны в соответствии с классификацией ИЮПАК. Исходя из форм начальных участков изотерм сорбции можно сделать вывод, что полученные изотермы соответствуют I типу, характеризующиеся мономолекулярной адсорбцией на микропористых материалах. Этот тип изотерм имеет вид кривой с насыщением и указывает на сильное взаимодействие адсорбата с адсорбентом.

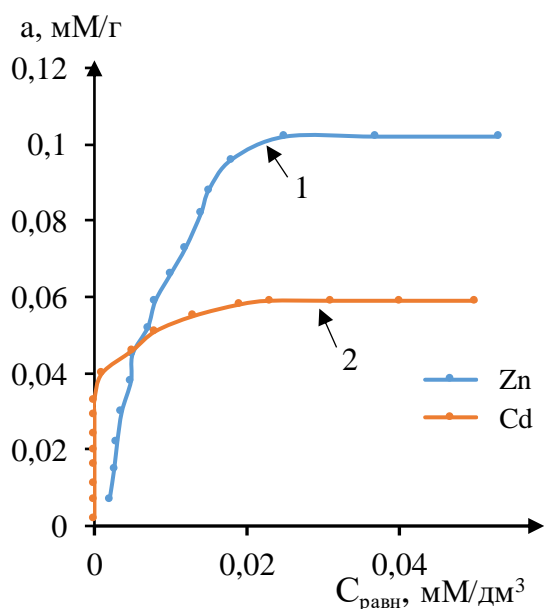


Рисунок 10. Изотерма сорбции ионов цинка (1) и кадмия (2) ПАФАР ($m_c=0.100\pm 0.001$ г, pH 9, $\tau=30$ мин, $V_{p-pa}=25.0$ см³, $t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

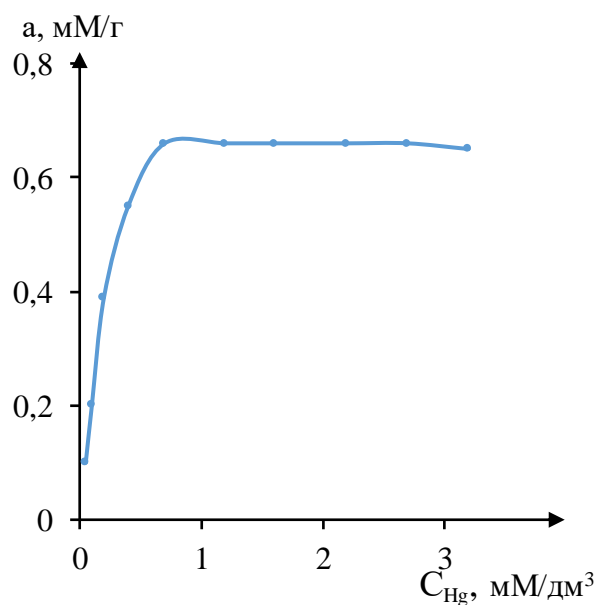


Рисунок 11. Изотерма сорбции ионов ртути (II) ПАФАР ($m_c=0.050\pm 0.001$ г, pH 2, $\tau=30$ мин, $V_{p-pa}=25.0$ см³, $t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

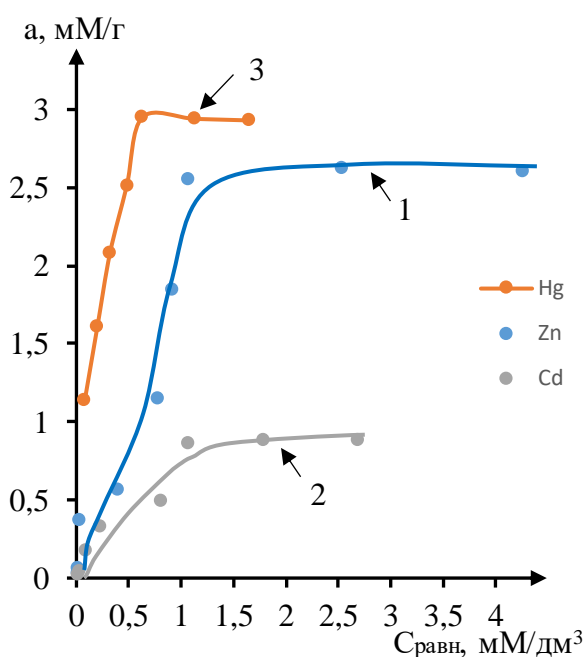


Рисунок 12. Изотерма сорбции ионов цинка (1, $m_c=0.050\pm 0.001$ г, pH 9), кадмия (2, $m_c=0.050\pm 0.001$ г, pH 9) и ртути (II) (3, $m_c=0.020\pm 0.001$ г, pH 2) АРА-8п-п-КБАР ($\tau=30$ мин, $V_{p-pa}=25.0$ см³, $t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

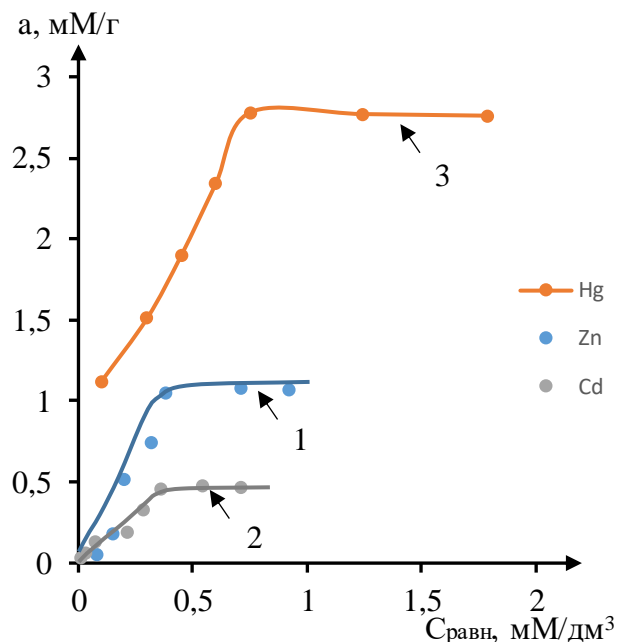


Рисунок 13. Изотерма сорбции ионов цинка (1, $m_c=0.020\pm 0.001$ г, pH 10), кадмия (2, $m_c=0.020\pm 0.001$ г, pH 9) и ртути (II) (3, $m_c=0.020\pm 0.001$ г, pH 2) АН-31-п-КБАР ($\tau=30$ мин, $V_{p-pa}=25.0$ см³, $t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

Для каждой системы «сорбент-элемент» рассчитаны по графическим зависимостям константы уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха и Темкина. При сравнении констант детерминированности видно, что для описания адсорбции ионов кадмия и ртути (II) ПАФАР предпочтительна модель Ленгмюра, ионов цинка – модель Фрейндлиха. Для описания изотермы адсорбции ионов цинка и ртути (II) АРА-8п-п-КБАР предпочтительна модель Ленгмюра, ионов кадмия – модель Фрейндлиха. Изотермы сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) АН-31-п-КБАР соответствуют модели Фрейндлиха.

Для получения данных о природе образующихся связей между сорбируемым ионом и сорбентом, равновесные данные были обработаны с помощью модели изотермы Дубинина-Радушкевича и рассчитаны значения свободной энергии адсорбции (табл. 3).

Таблица 3. Значения средней свободной энергии адсорбции ($t=20\pm 2$ °С, $n=3$, $P=0.95$)

Сорбент	Zn ²⁺	Cd ²⁺	Hg ²⁺
АРА-8п-п-КБАР	8.22	8.70	11.95
АН-31-п-КБАР	6.25	9.13	10.66
ПАФАР	9.71	19.61	8.39

Рассчитанные значения свободной энергии адсорбции цинка, кадмия и ртути (II) сорбентом АРА-8п-п-КБАР, кадмия и ртути (II) сорбентом АН-31-п-КБАР, цинка и ртути (II) сорбентом ПАФАР указывают на то, что адсорбция протекает с образованием устойчивых химических связей, идентичных по энергии с ионными связями.

Рассчитанное значение $E_{Zn}=6.25$ кДж/моль для ионов цинка сорбентом АН-31-п-КБАР указывает на образование слабых химических связей, а $E_{Cd}=19.61$ кДж/моль сорбентом ПАФАР указывает на химические механизмы адсорбции и близки к процессу ионного обмена.

Полученные результаты избирательности действия полимерных хелатообразующих сорбентов ПАФАР, АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР по отношению к ионам цинка, кадмия и ртути (II) в присутствии макро- и микрокомпонентов вод показывают, что сорбенты обладают достаточно высокой избирательностью к ионам сорбируемых металлов.

Экспериментально установлено, что количественная десорбция ионов цинка и кадмия достигается промыванием концентрата 10.0 см^3 2 М раствора соляной кислоты с ПАФАР и 10.0 см^3 4 М раствора соляной кислоты с сорбентов АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР, а ионы ртути (II) количественно десорбируются с полимерного сорбента ПАФАР 10.0 см^3 1 М раствора серной кислоты и с сорбентов АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР – 10.0 см^3 3 М раствора азотной кислоты. Установлено, что 2 М и 4 М растворы соляной кислоты, 1 М раствор серной кислоты и 3 М раствор азотной кислоты не разрушают изучаемые сорбенты и не десорбируют модификатор.

Возможность многократного использования полимерного сорбента АРА-8п-п-КБАР определяли по количеству циклов количественной сорбции-десорбции ионов изучаемых металлов. В качестве элюентов использовали 4 М раствор HCl для ионов цинка и кадмия и 3 М раствор HNO₃ для ионов ртути (II). Результаты исследования показали, что полимерный сорбент АРА-8п-п-КБАР может быть использован более 10 циклов сорбции-десорбции.

Полученные полимерные сорбенты обладают высокими значениями сорбционной емкости и коэффициентов распределения в отношении ионов цинка, кадмия и ртути (II). Для концентрирования цинка, кадмия и ртути (II) был выбран сорбент АРА-8п-п-КБАР.

Четвертая глава посвящена разработке способа определения ионов цинка, кадмия и ртути (II) в водных растворах методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Проверку правильности определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) после концентрирования проводили с помощью модельных растворов методом введено – найдено (табл. 4).

Таблица 4. Правильность сорбционного-атомно-абсорбционного определения цинка, кадмия и ртути (II) в модельных растворах ($t=20\pm 2$ °C, $n=5$, $P=0.95$)

Определяемый Элемент	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	S _r
-------------------------	---------------------------------	---------------------------------	----------------

Zn	10.0	10 ± 1	0.07
	20.0	20 ± 2	0.07
Cd	10.0	9.5 ± 0.4	0.03
	20.0	20.1 ± 1.1	0.04
Hg	0.075	0.07 ± 0.02	0.2
	0.150	0.14 ± 0.02	0.1

Объектами анализа на содержание цинка, кадмия и ртути (II) в данной работе являются водопроводная вода (г. Махачкала) и вода реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу).

Предлагаемый способ концентрирования цинка, кадмия и ртути (II) модифицированным полимерным сорбентом АРА-8п-п-КБАР, с последующей десорбцией и определением их в элюате методом атомно-абсорбционной спектроскопии, включает в себя следующие этапы:

- пробоподготовка образцов, обеспечивающая переведение цинка, кадмия и ртути в катионные формы;
- сорбционное концентрирование катионов цинка, кадмия и ртути (II);
- десорбция ионов цинка, кадмия и ртути (II) раствором минеральной кислоты;
- определение содержания цинка, кадмия и ртути (II) в элюате методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Способ сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути (II). К 2.0 дм³ отфильтрованной от механических примесей анализируемой воды добавляли 12.0 см³ разбавленной H₂SO₄ (1:1) и 2.000±0.001 г (NH₄)₂S₂O₈ для разрушения комплексов цинка, кадмия и ртути (II) с органическими примесями, содержащимися в воде. Пробу кипятили с обратным холодильником 10–15 мин и отстаивали в течение 1 ч. Избыток кислоты нейтрализовали добавлением 10%-ного раствора аммиака до pH 2 – 2.5.

Для концентрирования ионов цинка и кадмия в пробе воды объемом 1.0 дм³ создавали pH 9, вносили 0.100±0.001 г сорбента в колонку со стекловатой и пропускали анализируемую воду со скоростью 10 см³/мин при температуре 20 ± 2 °С. Колонку промывали бидистиллированной водой и десорбировали ионы цинка и кадмия 10.0 см³ 4 М раствора HCl. Элюент пропускали со скоростью 0.5 см³/мин.

Для извлечения ионов ртути (II) в пробе воды объемом 1.0 дм³ создавали pH 2, вносили 0.100±0.001 г сорбента в колонку со стекловатой и пропускали анализируемую воду со скоростью 10 см³/мин при температуре 20 ± 2 °С. Колонку промывали бидистиллированной водой и десорбировали ионы ртути (II) 25.0 см³ 3 М раствора HNO₃. Элюент пропускали со скоростью 0.5 см³/мин.

Содержание определяемых компонентов контролировали методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных условиях анализа рассматриваемых

элементов. Для построения градуировочной зависимости ионов цинка и кадмия использовали растворы, приготовленные на 4 М HCl, а для ионов ртути (II) – растворы, приготовленные на 3 М HNO₃.

Параллельно проводили холостой опыт. Для исключения влияния примесей Zn²⁺ и Cd²⁺, возможно находящихся в сорбенте, стекловате и кислоте, в колонку со стекловатой вводили 0.100±0.001 г используемого сорбента и пропускали 10.0 см³ 4 М раствора HCl. Для исключения влияния примесей Hg²⁺ в колонку со стекловатой вводили 0.100±0.001 г используемого сорбента и пропускали 25.0 см³ 3 М раствора HNO₃. В элюате определяли содержание концентрируемых элементов методом ААС.

Правильность нового комплексного способа определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) показана на реальных объектах методами добавок и варьирования пробы.

Разработанный способ применен для концентрирования и атомно-абсорбционного определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) в водопроводной воде (г. Махачкала) и в воде реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу) (табл. 5).

Таблица 5. Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения цинка, кадмия и ртути (II) в водопроводной воде г. Махачкалы и в воде реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу) (t=20±2 °C, n=5, P=0.95)

Определяемый Элемент	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³	S _r
Водопроводная вода г. Махачкала			
Zn	0	3.6 ± 0.3	0.07
	10.0	14 ± 1	0.05
	20.0	24 ± 2	0.07
Cd	0	<1.5	
	10.0	10 ± 1	0.06
	20.0	21 ± 2	0.07
Hg	0	<0.02	
	0.075	0.075 ± 0.02	0.21
	0.150	0.17 ± 0.03	0.14
Вода реки Сулак (водозабор на г. Махачкалу)			
Zn	0	7.9 ± 0.7	0.08
	10.0	17.1 ± 1.4	0.07
	20.0	26 ± 2	0.07
Cd	0	<1.5	
	10.0	11.3 ± 0.4	0.03
	20.0	22.9 ± 0.3	0.01
Hg	0	<0.02	
	0.075	0.075 ± 0.021	0.2
	0.150	0.15 ± 0.02	0.1

Как видно из результатов эксперимента, разработанный способ сорбционно-атомно-абсорбционного определения ионов цинка, кадмия и ртути (II) характеризуется хорошей воспроизводимостью. Относительное стандартное отклонение при определении цинка и кадмия в водах после предварительного концентрирования на сорбенте АРА-8п-п-КБАР составило 0.01-0.07 и ртути (II) – 0.1-0.21. Предел обнаружения ионов цинка составил $7.5 \cdot 10^{-4}$ мг/дм³, кадмия – $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³ и ртути – $1.2 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³, а предел определения концентрации ионов цинка составил $1 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, кадмия – $1.5 \cdot 10^{-3}$ мг/дм³, ртути (II) – $2 \cdot 10^{-5}$ мг/дм³.

Предложенные способы расширят ассортимент методов определения следовых концентраций цинка, кадмия и ртути (II) в различных водах. Способы нетрудоемки в выполнении и характеризуются хорошей воспроизводимостью.

Разработанный комплексный способ сорбционно-атомно-абсорбционного определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) в питьевых и природных водах апробирован в отделе гидрохимических и лабораторных анализов Филиала «Дагводресурсы» Федерального государственного бюджетного водохозяйственного учреждения «Центррегионводхоз». Апробация показала, что комбинированный способ определения прост в исполнении, требует применения доступных для лабораторий приборов и реагентов и характеризуется приемлемыми метрологическими характеристиками.

ВЫВОДЫ

1. Спектрофотометрическим методом оценена возможность использования производных роданина в качестве комплексообразующих реагентов на ионы цинка, кадмия и ртути (II). Синтезирован полимерный хелатообразующий сорбент ПАФАР на основе сополимера стирола и дивинилбензола марки 30/100 и о-ФАР. Получены новые полимерные сорбенты модификацией сильноосновного анионита АРА-8п и слабоосновного анионита АН-31 о-ФАР и п-КБАР. Сорбенты обладают высокими значениями сорбционной емкости по иммобилизованному реагенту: ПАФАР – 3.87 ммоль/г, АРА-8п-п-КБАР – 9.7 ммоль/г, АН-31-п-КБАР – 13.3 ммоль/г и позволяют количественно и избирательно извлекать ионы цинка, кадмия и ртути (II) из водных сред.

2. Установлены количественные характеристики физико-химических и аналитических свойств полимерных хелатообразующих сорбентов по отношению к ионам цинка, кадмия и ртути (II). Коэффициенты распределения составляют: ПАФАР по Zn^{2+} – $7.3 \cdot 10^3$ см³/г, по Cd^{2+} – $7.8 \cdot 10^3$ см³/г, по Hg^{2+} – $2 \cdot 10^3$ см³/г; АРА-8п-п-КБАР по Zn^{2+} – $1.5 \cdot 10^3$ см³/г, по Cd^{2+} – $2 \cdot 10^3$ см³/г, по Hg^{2+} – $6.6 \cdot 10^3$ см³/г; АН-31-п-КБАР по Zn^{2+} – $1.2 \cdot 10^3$ см³/г, по Cd^{2+} – $2 \cdot 10^3$ см³/г, по Hg^{2+} – $4.4 \cdot 10^3$ см³/г. Сорбционные емкости составляют: ПАФАР по Zn^{2+} – 0.1 ммоль/г, по Cd^{2+} – 0.06 ммоль/г, по Hg^{2+} – 0.66 ммоль/г; АРА-8п-п-КБАР по Zn^{2+} – 2.63 ммоль/г, по Cd^{2+} – 0.9 ммоль/г, по Hg^{2+} – 2.95 ммоль/г; АН-31-п-КБАР по Zn^{2+} – 1.08 ммоль/г, по Cd^{2+} – 0.48 ммоль/г, по Hg^{2+} – 2.78 ммоль/г. На сорбентах АРА-8п-п-КБАР и АН-31-п-КБАР значения коэффициентов

распределения находятся в корреляционной зависимости от радиуса сорбируемого иона. Для максимальной сорбции ионов цинка, кадмия и ртути (II) полимерными сорбентами достаточно 30 минут контакта сорбата с сорбентом. Количественная десорбция ионов цинка и кадмия достигается промыванием концентратов раствором соляной кислоты, а ионов ртути (II) – раствором азотной кислоты.

3. Разработан комбинированный способ атомно-абсорбционного определения микроколичеств цинка, кадмия и ртути (II) в концентрате, полученном из большого объема пробы ($V=1000.0 \text{ см}^3$) со сложным фоновым составом, характеризующийся хорошей воспроизводимостью ($S_r(\text{Zn})=0.066$, $S_r(\text{Cd})=0.044$, $S_r(\text{Hg})=0.168$) и правильностью ($\xi(\text{Zn})=1.037$, $\xi(\text{Cd})=1.011$, $\xi(\text{Hg})=0.683$). Предел обнаружения ионов цинка составил $7.5 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$, кадмия – $1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$ и ртути – $1.2 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$, а предел определения концентрации ионов цинка составил $1 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$, кадмия – $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ мг/дм}^3$, ртути (II) – $2 \cdot 10^{-5} \text{ мг/дм}^3$. Способ апробирован на реальных объектах в отделе гидрохимических и лабораторных анализов Филиала «Дагводресурсы» Федерального государственного бюджетного водохозяйственного учреждения «Центррегионводхоз».

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов цинка, кадмия и ртути (II) полимерным модифицированным сорбентом на основе высокоосновного анионита АРА-8п и производного роданина / С.М. Увайсова, М.А. Бабуев, У.М. Дамыров // **Журнал аналитической химии.** – 2023. – Т. 78. – №. 5. – С. 420-426. (Импакт-фактор РИНЦ: 1,238).
2. **Увайсова, С.М.** Определение условий модификации анионитов АН-31 и АРА-8п иммобилизацией 5-(4-карбоксифенил-азо)-роданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // **Сорбционные и хроматографические процессы.** – 2019. – Т. 19. – №. 3. – С. 916-923. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,761).
3. **Увайсова, С.М.** Исследование кислотно-основных свойств полимерных сорбентов на основе производных роданина / С.М. Увайсова, М.А. Бабуев // **Аналитика.** – 2025. – Т.15. – № 2. – С. 148-155. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,259).
4. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов ртути (II) полимерным модифицированным сорбентом на основе низкоосновного анионита АН-31 / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // **Вестник ВГУ, Серия: Химия. Биология. Фармация.** – 2021. – №. 2. – С. 20-26. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,453).
5. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов кадмия модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31 и п-карбокситбензолазороданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // **Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки.** – 2019. – Т. 14. – №. 3. – С. 101-105. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,238).
6. **Увайсова, С.М.** Исследование условий взаимодействия полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина с ионами цинка и кадмия / Бабуев М.А., Увайсова С.М. // **Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского**

государственного аграрного университета. – 2016. – №. 118. – С. 1086-1096. (Импакт-фактор РИНЦ: 0,542).

7. **Расулова, С.М.** Изучение оптимальных условий взаимодействия Zn (II) с о-фенолазороданином / Расулова С.М. // Аналитическая химия: Материалы XXI Международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2014». Москва. – 2014.

8. **Расулова, С.М.** Синтез и идентификация полимерного хелатообразующего сорбента – полистирол-азо-о-фенол-азо-роданин / Расулова С.М., Бабуев М.А. // V международная научно-практическая конференция: «Научные перспективы XXI века. Достижения и перспективы нового столетия». Международный научный институт «Educatio» Ежемесячный научный журнал. – 2014. – №.5. – С.146-149.

9. **Расулова, С.М.** Синтез и идентификация полимерного хелатообразующего сорбента – полистирол-азо-о-фенол-азо-роданин / Расулова С.М., Бабуев М.А. // Труды XVIII Международного Форума по проблемам науки, техники и образования. Москва: Академия наук о Земле. – 2014. – С. 112-113.

10. **Расулова, С.М.** Синтез и идентификация полимерного хелатообразующего сорбента – полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина / Расулова С.М. // Аналитическая химия: Материалы XXII Международной молодежной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов–2015». Москва. – 2015.

11. **Увайсова, С.М.** Исследование условий взаимодействия полистирол-азо-о-фенолазороданина с ионами цинка и кадмия / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Инновации в науке. – 2016. – №. 57-2. – С. 151-156.

12. **Увайсова, С.М.** Синтез и исследование полимерного сорбента полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Материалы Молодежного научного форума «Наука и молодежь – факторы становления инновационного общества» в рамках Фестиваля науки Юга России, посвященного 85-летию ДГУ. Махачкала: Издательство ДГУ. – 2016. – С. 152-154.

13. **Увайсова, С.М.** Изучение оптимальных условий взаимодействия Zn (II), Cd (II) и Hg (II) с о-фенолазороданином / Увайсова С.М. // Аналитическая химия: Материалы XXVI Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2019». Москва: Издательство «Перо». – 2019. – С. 92.

14. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов кадмия модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31 и п-карбокситбензолазороданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Химическая наука и образование, проблемы и перспективы развития. Сборник материалов Международной конференции, приуроченной к международному году периодической таблицы химических элементов. Махачкала: АЛЕФ. – 2019. – С. 26-30.

15. **Увайсова, С.М.** Определение условий извлечения ионов цинка модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31 и п-карбокситбензолазороданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Современные достижения и проблемы химической науки и образования. Материалы Российской научно-практической конференции с международным участием. Махачкала: Издательство ДГУ. – 2019. – С. 32-34.

16. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов ртути (II) полимерным хелатообразующим сорбентом на основе стирола и дивинилбензола и производного роданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Аналитическая химия: Материалы XXVII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2020». Москва. – 2020.
17. **Увайсова, С.М.** Концентрирование ионов цинка модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31 и производного роданина / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Материалы Международной научно-практической конференции «Экология и природопользование». Назрань: ООО «КЕП». – 2020. – С. 62-67.
18. **Увайсова, С.М.** Исследование условий взаимодействия полистирол-азо-о-фенол-азо-роданина с ионами ртути (II) / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Сборник материалов Всероссийской (с международным участием) научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Шаг в науку - 2021». Нальчик: Редакционно-издательский отдел КБНЦ РАН. – 2021. – С. 46-49.
19. **Увайсова, С.М.** Полимерный хелатообразующий сорбент для очистки вод от ионов цинка, кадмия и ртути (II) / Увайсова С.М. // Сборник статей и тезисов по итогам реализации проекта «Эковолонтерство: научный подход, краеведение и образование». Махачкала: АЛЕФ. – 2021. – С. 77-81.
20. **Увайсова, С.М.** Определение условий получения модифицированных сорбентов на основе анионитов АН-31 и АРА-8п / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Аналитическая химия: Материалы XXVIII Международной научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов 2021». Москва: Издательство «Перо». – 2021. – С. 90.
21. **Увайсова, С.М.** Исследование условий концентрирования ионов ртути (II) модифицированным сорбентом на основе анионита АН-31 / Увайсова С.М., Бабуев М.А. // Материалы VI Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». – 2021. – С. 69.
22. **Увайсова, С.М.** Определение ионов цинка, кадмия и ртути (II) модифицированным сорбентом на основе анионита АРА-8п и производного роданина / С.М. Увайсова, М.А. Бабуев, У.М. Дамыров // Материалы IV Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии с международным участием. – 2023. – С. 92.

Увайсова Саида Магомедзагировна

Концентрирование цинка, кадмия и ртути (II) из природных вод с применением полимерных хелатообразующих сорбентов на основе производных роданина

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Подписано в печать __.__.2026 г.

Формат 60×84 ¹/₁₆. Бумага офсетная. Печать цифровая.

Уч.-изд. л. 1,0. Тираж 100 экз. Заказ № _____