

КИЇВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ТАРАСА ШЕВЧЕНКА

РЕВА ТЕТЯНА ДМИТРІВНА

УДК 543.063:543.31:543.73:543.77

**ОПТИМІЗАЦІЯ ВИБОРУ КРЕМНЕЗЕМНИХ АДСОРБЕНТІВ ДЛЯ
КОНЦЕНТРУВАННЯ ІОНІВ ОСНОВНИХ БІОТОКСИКАНТІВ У
КОМБІНОВАНИХ МЕТОДАХ АНАЛІЗУ**

02.00.02 – аналітична хімія

АВТОРЕФЕРАТ
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата хімічних наук

Київ – 2009

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка

Науковий керівник: член-кореспондент НАН України, доктор хімічних наук, професор
Зайцев Володимир Миколайович,
Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
завідувач кафедри аналітичної хімії

Офіційні опоненти: доктор хімічних наук, старший науковий співробітник
Самчук Анатолій Іванович,
Інститут геохімії, мінералогії та рудоутворення НАН України,
головний науковий співробітник відділу геохімії техногенних металів та аналітичної хімії

кандидат хімічних наук, старший науковий співробітник
Мілюкін Михайло Васильович,
Інститут колоїдної хімії та хімії води ім. А.В. Думанського НАН України,
старший науковий співробітник відділу аналітичної хімії

Захист відбудеться “ 18 ” травня 2009 р. о 14⁰⁰ год. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.001.03 Київського національного університету імені Тараса Шевченка за адресою: 01601, м. Київ, вул. Володимирська, 64, хімічний факультет, Велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці Київського національного університету імені Тараса Шевченка (м. Київ, вул. Володимирська, 58)

Автореферат розісланий “ ___ ” квітня 2009 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
доктор хімічних наук, професор

О.В. Іщенко

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. З метою покращення метрологічних характеристик аналітичних методик та надійності визначення вмісту мікрокомпонентів, у сучасній аналітичній практиці застосовують комбіновані підходи, що включають стадію концентрування аналіту. За цих умов межа визначення знижується пропорційно ступеню концентрування аналіту, а надійність визначення зростає завдяки селективності його вилучення, що призводить до зменшення впливу матричних компонентів розчину на аналітичний сигнал. Для концентрування іонів металів із розчинів часто застосовують адсорбенти, селективність дії яких забезпечується специфічністю взаємодії прищеплених на їх поверхні органічних лігандів. Серед відомих адсорбентів перспективним класом є гібридні органо-мінеральні композитні матеріали на основі хімічно-модифікованих кремнеземів із іммобілізованими комплексоутворюючими групами (КХМК). Їх застосування може забезпечити високі коефіцієнти концентрування ($n \cdot 10^3$ та вище), селективність вилучення та оберненість сорбційно-десорбційних процесів. Широке застосування КХМК в аналітичній практиці стримується їх недостатньою вивченістю, відсутністю відомостей про хіміко-аналітичні властивості та про ефективність застосування для вилучення мікрокількостей аналіту зі складних природних об'єктів. З огляду на це, актуальним видається розробка теоретичних засад для відбору адсорбентів, що є оптимальними для їх застосування при груповому чи селективному концентруванні мікрокількостей іонів біотоксикантів з фізіологічних рідин людини, природних водних об'єктів, у тому числі з високою мінералізацією.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційну роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії Київського національного університету імені Тараса Шевченка відповідно до науково-дослідної тематики кафедри аналітичної хімії «Комбіновані та гібридні методи аналізу із застосуванням адсорбентів, композиційних матеріалів та міцелярних екстрагентів» (номер державної реєстрації 0106U005891) та «Високодисперсні оксидні матеріали в адсорбції та екологічному каталізі» (номер державної реєстрації ДР 0101U002180).

Мета і задачі дослідження. З метою обґрунтованого вибору адсорбентів для концентрування іонів біотоксикантів з природних та біологічних рідин, вивчити хіміко-аналітичні властивості нового КХМК, що містить іммобілізовані групи похідного 2,6-піридиндикарбонової кислоти та ряду інших КХМК і порівняти їх за параметрами, що забезпечують ефективність їх аналітичного використання.

Досягнення цієї мети визначало вирішення наступних задач:

1. Отримати та дослідити хіміко-аналітичні властивості восьми КХМК, на поверхні яких іммобілізовані органічні ліганди, що здатні утворювати міцні комплекси з іонами перехідних та токсичних металів, а саме: похідні поліамінів; гетероциклічних амінів; комплексонів (включаючи фосфорорганічні); гідроксамової кислоти та фосфортіону;
2. Вивчити хімізм процесу адсорбції, визначити можливий склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК;
3. Дослідити хіміко-аналітичні властивості КХМК, а саме встановити:

- 3.1. Адсорбційні властивості обраних КХМК по відношенню до ряду токсичних та біологічно-активних металів: Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II); Cu(II), Ni(II); Fe(III) та Fe(II);
- 3.2. Ємність КХМК до вибраних металів та ефективність (повноту) їх вилучення;
- 3.3. Визначити оптимальні (тобто такі, що не призводять до руйнування адсорбенту та дозволяють досягти максимального ступеню концентрування) умови десорбції металів у розчин з метою їх визначення;
- 3.4. Встановити рівень впливу сторонніх іонів та макрокомпонентів розчину на ефективність вилучення аналіту тим чи іншим КХМК;
4. Вивчити можливість застосування запропонованих адсорбентів для пробопідготовки у визначенні токсичних металів у сечі людини, вмісту у питній та мінеральній воді домішок токсичних металів;
5. Розробити комбіновані методики контролю бюветної води на вміст іонів металів фотометричним, вольтамперометричним та атомно-абсорбційним методами.

Об'єкти дослідження: комбіновані методи визначення мікрокількостей іонів металів, що включають стадію їх концентрування на адсорбенті.

Предмет дослідження: кремнеземи з ковалентно іммобілізованими на їх поверхні лігандами, що здатні до утворення міцних комплексів з іонами Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} та Ni^{2+} з метою їх застосування як адсорбентів для концентрування та визначення іонів біотоксикантів у природних водних об'єктах та сечі людини.

Методи дослідження: вивчення адсорбційної рівноваги, ІЧ спектроскопія з Фур'є перетворенням, СДВ в УФ та видимому оптичному діапазоні, спектрофотометрія, атомно-абсорбційна спектрометрія з полуменевою атомізацією, інверсійна вольтамперометрія, рН- потенціометрія.

Наукова новизна одержаних результатів полягає у розвитку і реалізації науково-методичних засад застосування адсорбентів на основі кремнеземів для концентрування іонів біотоксикантів з багатокомпонентних природних та біологічних рідин.

З метою пошуку ефективних адсорбентів, придатних для селективного концентрування іонів біотоксикантів з природних водних об'єктів та біорідин, одержано та вивчено вісім адсорбентів на основі кремнеземів з ковалентно-іммобілізованими комплексоутворюючими групами, серед яких два синтезовано вперше. Для всіх досліджених КХМК виявлено Н чи L1 – тип ізотерм адсорбції металів, що свідчить про можливість їх застосування для концентрування іонів металів при їх низькому вмісті у розчині.

Встановлено, що адсорбція металів на КХМК відбувається за механізмом їх комплексоутворення із іммобілізованими лігандами. На поверхні КХМК утворюються іммобілізовані комплекси складу ML та ML_2 . Утворенням останніх пояснюється незадовільна десорбція металів з поверхні сорбентів у кислих розчинах.

Умови вилучення металів на PyCOONa-CX та інших досліджених КХМК корелюють із міцністю комплексів, що утворюють аналоги іммобілізованих лігандів у розчині. Це підтверджує комплексоутворюючий механізм адсорбції металів на КХМК та дає можливість передбачати їх хіміко-аналітичні властивості.

Практичне значення одержаних результатів. Вивчено адсорбційні властивості обраних КХМК відносно низки токсичних (Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+}), біологічно-активних (Zn^{2+} і Cu^{2+}) та матричних (Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , Na^+ , K^+) іонів. Показано, що для всіх вивчених КХМК, за виключенням ЕДТА–АЕ, сорбційна рівновага в системі іон купруму – адсорбент встановлюється впродовж 2–5 хв. Встановлено оптимальні умови (значення рН-розчину, вплив іонної сили) селективного концентрування та десорбції іонів металів на всіх КХМК. Виявлено, що всі досліджені КХМК задовольняють умовам їх застосування для концентрування іонів важких металів.

За значенням СОЄ, діапазоном області Генрі та спорідненістю до іонів Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} та Cu^{2+} оптимальним для селективного концентрування зазначених металів є використання наступних адсорбентів: PuCOONa-CX , ЕДТА–АЕ та ФТТА–СГ.

Встановлено придатність PuCOONa-CX для його багаторазового (не менше 5 циклів для Pb^{2+} і не менше 10 циклів для Cd^{2+}) використання у вигляді адсорбційного патрону при динамічному концентруванні іонів металів із наступним їх визначенням в елюаті.

Показано, що при застосуванні PuCOONa-CX коефіцієнти розподілу іонів біотоксикантів досягають значень $n \cdot 10^4$ г/мл, ступінь концентрування – до $0,5 \cdot 10^3$, коефіцієнти селективності до $n \cdot 10^4$, що робить його ефективним твердофазним екстрагентом для селективного концентрування іонів важких металів з розчинів з високим сольовим вмістом та з біорідин.

Доведено можливість застосування PuCOONa-CX на стадії пробопідготовки при визначенні вмісту Pb^{2+} у сечі людини та вмісту Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} у питній та мінеральній водах. Виявлено, що на одному грамі адсорбенту можна сконцентрувати до 100 мг іонів Hg^{2+} , до 90 мг іонів Pb^{2+} і до 31 мг іонів Cu^{2+} , при цьому лінійна залежність між ємністю адсорбенту та вмістом іону металу у розчині зберігається до 64, 66 та 15 мг/г, відповідно.

Розроблено комбіновані фотометричні, інверсійно-вольтамперометричні та атомно-абсорбційні методики контролю бюветної води на вміст іонів металів на рівні та нижче ГДК. Запропоновані методики можна застосовувати в контрольних заводських аналітичних лабораторіях, в санітарно-епідеміологічних службах та лабораторіях при аналізі бюветних та питних вод, а також сечі людини.

Особистий внесок здобувача полягає в аналізі даних літератури, проведенні експериментальних досліджень та розробці аналітичних методик. Постановку задачі досліджень здійснено науковим керівником за участю дисертанта. Обговорення та узагальнення результатів досліджень, формулювання загальних висновків відбувалося разом з науковим керівником, член-кореспондентом НАН України, д.х.н., професором Зайцевим В. М. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка). Дослідження умов сорбції іонів меркурію, купруму, кадмію, плюмбуму та цинку кремнеземом, модифікованим фосфінсульфідними групами було проведено разом із к.х.н., доцентом Зайцевою Г. М. (Національний медичний університет імені О. О. Богомольця) та д.х.н., професором Калібабчук В.О. (Національний медичний університет імені О. О. Богомольця). Синтез КХМК, поверхню якого модифіковано похідним 2,6-піридиндикарбонової кислоти, вивчення та обговорення його сорбційних властивостей, написання тексту патенту проведено разом із к.х.н., Алексєєвим С.О.

(Київський національний університет імені Тараса Шевченка), д.х.н., професором Калібабчук В.О. (Національний медичний університет імені О.О. Богомольця), к.х.н., доцентом Гождзінським С.М. (Національний медичний університет імені О.О. Богомольця), к.х.н., доцентом Зайцевою Г.М. (Національний медичний університет імені О.О. Богомольця). Вивчення сорбційної здатності кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами до іонів Zn^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} було здійснено разом із к.х.н., с.н.с. Трохименко О.М. (Київський національний університет імені Тараса Шевченка).

Апробація результатів дисертації. Головні результати роботи доповідались і обговорювались на: Міжнародній міждисциплінарній науково-практичній конференції «Сучасні проблеми науки та освіти» (30 квітня–9 травня 2005 р., м. Алушта, Автономна республіка Крим, Україна); міжнародному форумі «Аналитика и Аналитики» (червень, 2006., м. Воронеж, Росія).

Публікації. За матеріалами дисертації опубліковано 12 наукових робіт.

Обсяг та структура дисертації. Дисертаційну роботу викладено на 203 сторінках машинописного тексту, робота включає 37 таблиць, 47 рисунків; складається зі вступу, 6 розділів та загальних висновків, списку цитованої літератури, що нараховує 185 посилань та п'яти додатків.

ГОЛОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету та задачі дослідження, зазначено наукову новизну і практичне значення роботи.

У **першому** розділі подано огляд даних літератури про методи визначення та концентрування іонів металів, типи адсорбентів, що використовують з зазначеною метою. Систематизовано відомості про застосування органо-мінеральних адсорбентів для концентрування та розділення іонів токсичних та кольорових металів. На основі аналізу даних літератури визначено головні задачі та етапи виконання роботи.

У **другому** розділі охарактеризовано об'єкти та предмет дослідження, визначені умови приготування модельних розчинів та адсорбентів, методики дослідження їх хіміко-аналітичних властивостей та апаратура, методи контролю міжфазного розподілу катіонів металів.

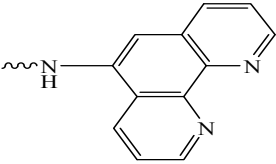
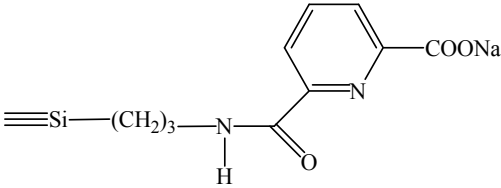
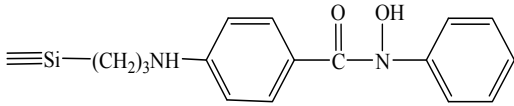
У **третьому** розділі описано методики одержання восьми КХМК (табл. 1), хіміко-аналітичні характеристики яких досліджуються у роботі. Зокрема, зазначається, що два з досліджених КХМК (а саме ФТТА–СГ та $PuCOONa-CX$) синтезовано та вивчено вперше. Досліджені КХМК розділені на два типи – такі, що одержано одностадійним методом ковалентної іммобілізації силіцій-органічних сполук на поверхні кремнезему (ДІЕН–АЕ та ЕДТА–АЕ), та такі, що отримано методом збирання аналітичного реагенту на поверхні кремнезему, попередньо модифікованого амінопропільними групами ($AP-SiO_2$). Умовні скорочення КХМК, формула іммобілізованого реагенту та концентрація закріплених груп, визначена з результатів функціонального та елементного аналізу, наведено у табл. 1.

З метою встановлення складу іммобілізованого шару, для КХМК, що були отримані методом збирання на поверхні, проводили порівняння результатів визначення концентрації закріплених груп за методами мультиелементного хімічного

аналізу, рН-метричного та аргентометричного титрування.

Таблиця 1

Перелік вивчених в роботі КХМК

№	Формула закріпленої сполуки	Умовне позначення	Концентрація закріплених груп, ммоль/г
1	$\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$	ДІЕН-АЕ	0,44
2		ФЕН-СГ	0,41
3	$\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	ІДК-СХ	0,18
4	$\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2-(\text{CH}_2)_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$	ЕДТА-АЕ	0,60
5	$\equiv\text{Si}(\text{CH}_2)_3-\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2$	АДФК-АЕ	0,20
6		PyCOONa-СХ	0,18
7		БФГА-СХ	0,12
8	$\equiv\text{Si}-(\text{CH}_2)_3-\text{NH}-\text{P}(\text{S})(\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2)_2$	ФТТА-СГ	0,44

Отримані дані порівняно із адсорбційними властивостями КХМК та їх спектроскопічними характеристиками. Це дало можливість встановити, що PyCOONa-СХ, АДФК-АЕ та ФТТА-СГ як і ті, що отримані одностадійною силанізацією є практично монофункціональними, а ІДК-СХ та БФГА-СХ є поліфункціональними адсорбентами.

Синтез КХМК, що містить на поверхні групи похідного 2,6-піридиндикарбонової кислоти, здійснювали шляхом ацелювання закріплених на поверхні АП-СХ амінопропільних груп. Суттєві зміни в природі прищеплених груп у процесі синтезу PyCOONa-СХ з амінокремнезему дозволяли контролювати проходження реакції методом ІЧ-спектроскопії.

У четвертому розділі вивчено адсорбційні властивості КХМК до ряду металів, а саме: кінетика сорбції, ізотерми адсорбції, проведено вивчення можливості багаторазового використання КХМК у сорбційно-десорбційних процесах на прикладі PyCOONa-СХ. На основі вивчення адсорбційної поведінки КХМК та їх спектро-

скопичних характеристик, зроблені припущення про хімізм адсорбції металів, склад комплексів на поверхні.

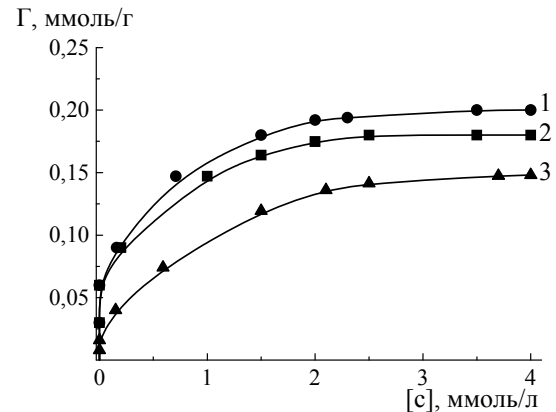
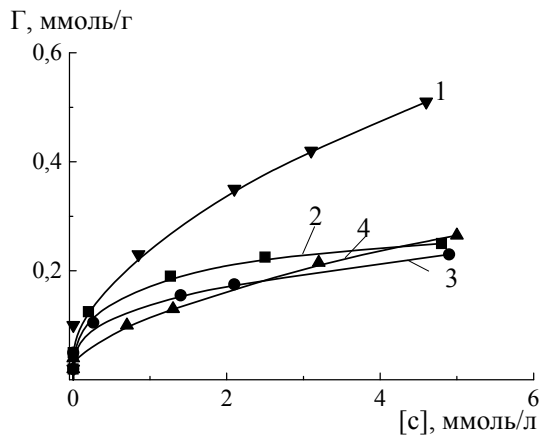


Рис. 1. Ізотерми адсорбції на ФТТА–СГ іонів металів: 1 – Cu^{2+} (рН=4,0), 2 – Pb^{2+} (рН=4,0), 3 – Cd^{2+} (рН=4,0), 4 – Hg^{2+} (рН=3,0), $m_{\text{сорб.}}=0,100$ г, $V=25$ мл, $T=298$ К.

Встановлено, що для всіх вивчених КХМК сорбційна рівновага в системі іон міді – адсорбент встановлюється впродовж 2 – 5 хв. Виключенням є ЕДТА-АЕ, на якому адсорбція міді збільшується протягом 10 хв. Ізотерми вивчалися за умов існування іонів у вигляді двохзарядних аквакатіонів (при $\text{pH} \leq 4,0$ та $C_M < 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Ізотерми сорбції більшості досліджених іонів належать до ізо терм L1– та N–типу (рис. 1-2), що вказує на високу спорідненість КХМК до аналіту.

Дані, наведені в табл. 2, що отримано обробкою ізо терм адсорбції, дозволяють порівняти вивчені КХМК за ефективністю вилучення металів та за ємністю, що надає можливість визначити межі їх використання. Найбільшу СОЄ до іонів Hg^{2+} має ЕДТА-АЕ, який дозволяє вилучати до 0,1 г іонів Hg^{2+} на одному грамі адсорбенту. За ефективністю вилучення мікрокількостей іонів Hg^{2+} згаданий КХМК також дуже ефективний і поступається лише ФТТА-СГ, маючи удвічі більшу ємність. З урахуванням значень ГДК по Hg^{2+} це означає, що 0,1 г будь якого адсорбенту достатньо для концентрування металу з 1000 л води. Вивчені КХМК стосовно іонів Pb^{2+} також мають ємність більшу, ніж достатньо для їх застосування з метою концентрування токсичних металів з природних об'єктів. Значення СОЄ знаходяться для іону Pb^{2+} в діапазоні 40–90 мг/г адсорбенту, а значення ЄГЕ – в діапазоні 6–65 мг/г, табл. 2.

Проте ефективність вилучення іонів Pb^{2+} на різних КХМК суттєво різняться. Найбільш ефективно іони Pb^{2+} вилучаються на ФТТА-СГ та PyCOONa-CX , а найгірше на АДФК-АЕ. Найбільшу СОЄ до іонів Cd^{2+} має ЕДТА-АЕ, який дозволяє вилучати до 0,03 г іонів Cd^{2+} на одному грамі цього адсорбенту. За ефективністю вилучення названих КХМК поступається лише ФТТА-СГ, проте має утричі більшу ємність, ніж останній. Інші вивчені КХМК значно менш інтенсивно вилучають іони

Cd^{2+} . З урахуванням ГДК для іонів Cd^{2+} 0,1 г будь якого адсорбенту достатньо для концентрування металу з 1000 л води. Найбільшу СОЄ до іонів Cu^{2+} (30 мг/г) мають ЕДТА–АЕ, ФЕН–СГ та ФТТА–СГ. Проте, останній КХМК має значно вужчу область Генрі (до 6 мг/г), ніж перші два (до 15 мг/г). За ефективністю вилучення найпридатнішими є ЕДТА–АЕ, ФТТА–СГ та PuCOONa-CX , інші сорбенти значно поступаються за цим параметром.

Таблиця 2

Максимальна сорбційна обмінна ємність (СОЄ, мг/г), ємність в області Генрі (ЄГЕ, мг/г) та ефективність вилучення іонів в області Генрі*

КХМК, (C_{Lig} , ммоль/г)	Cd^{2+}			Hg^{2+}			Pb^{2+}			Fe^{3+}			Cu^{2+}		
	СОЄ ЄГЕ tg α			СОЄ ЄГЕ tg α			СОЄ ЄГЕ tg α			СОЄ ЄГЕ tg α			СОЄ ЄГЕ tg α		
ДІЕН-АЕ (0,44)	—			70	38	0,35	89	66	0,80	—			13	10	0,80
ЕДТА-АЕ (0,60)	31	16	1,25	108	64	1,07	—			—			31	16	1,25
PuCOONa - СХ (0,19)	9	4	0,12	—			37	19	0,90	—			13	6	0,90
ІДК-СХ (0,18)	—			—			—			6	3	0,22	5	2	0,14
АДФК-АЕ (0,25)	—			46	28	0,7	46	39	0,19	—			8	6	0,15
БФГА-СХ (0,18)	—			—			—			5	3	0,60	6	4	0,60
ФЕН-СГ (0,41)	20	10	0,25	80	46	0,46	—			—			26	15	0,23
ФТТА-СГ (0,44)	10	6	>2	40	20	>2	41	6	>2	—			27	6	>2

* ефективність визначали як тангенс кута нахилу прямолінійної ділянки ізотерми в області Генрі.

При аналітичному застосуванні адсорбентів виникає питання про можливість їх багаторазового використання, тобто про оберненість сорбційно-десорбційних процесів. У цьому дослідженні з'ясували можливість багаторазового використання вперше одержаного КХМК PuCOONa-CX у сорбційно-десорбційних циклах його взаємодії з іонами металів. Зазначений адсорбент містить гідролітично-вразливий амідний зв'язок, який може руйнуватися у водних розчинах кислот. Стабільність адсорбенту визначали як функцію його ємності від кількості виконаних адсорбційно-десорбційних циклів, що здійснювали з одним зразком вказаного КХМК у динамічному режимі. Динамічну адсорбційну ємність визначали для іонів Pb^{2+} та Cd^{2+} . Як видно з рисунку 3, в умовах досліду повна динамічна адсорбційна ємність патрону за іонами Cd^{2+} (А) не змінюється навіть після 10 сорбційно-десорбційних циклів. Вибрані умови забезпечують також кількісну десорбцію (Е) адсорбованих іонів у концентрат (значення А та Е співпадають у межах похибки). Після регенерації адсорбційний патрон повністю відновлює свої властивості. Умови десорбції іонів Pb^{2+} з поверхні PuCOONa-CX різняться від умов для іонів Cd^{2+} . З огляду на це, досліджуваний сорбент не погіршував свої сорбційні властивості для

іонів Pb^{2+} лише впродовж чотирьох циклів “сорбція-десорбція”. Починаючи з п’ятого циклу сорбційна ємність колонки з $PuCOONa-CX$ дещо зменшується. Для десятого циклу COE патрону становить вже 50 % від початкової ємності. Зменшення стабільності адсорбційного патрону у серії сорбційно-десорбційних досліджень іонів Pb^{2+} , порівняно з іонами Cd^{2+} , можна пояснити тим, що десорбція іонів Pb^{2+} відбувається у більш жорстких умовах (при $pH=1,0$), ніж іонів Cd^{2+} (при $pH=3,0$). Висока кислотність десорбційного розчину призводить до руйнування закріпленого ліганду за рахунок кислотного гідролізу.

Незважаючи на зниження COE адсорбенту після його повторного використання, умови адсорбції металу, значення pH та селективність залишаються незмінними, як і повнота його десорбції у концентрат. Це свідчить про можливість багаторазового (принаймні десятикратного) використання $PuCOONa-CX$ у сорбційно-десорбційних процесах при адекватній регенерації адсорбенту. Незмінність умов адсорбції та десорбції при багаторазовому використанні концентраційних патронів на основі КХМК підтверджує висновки про хемосорбцію іонів металів за рахунок їх комплексоутворення із закріпленими лігандами.

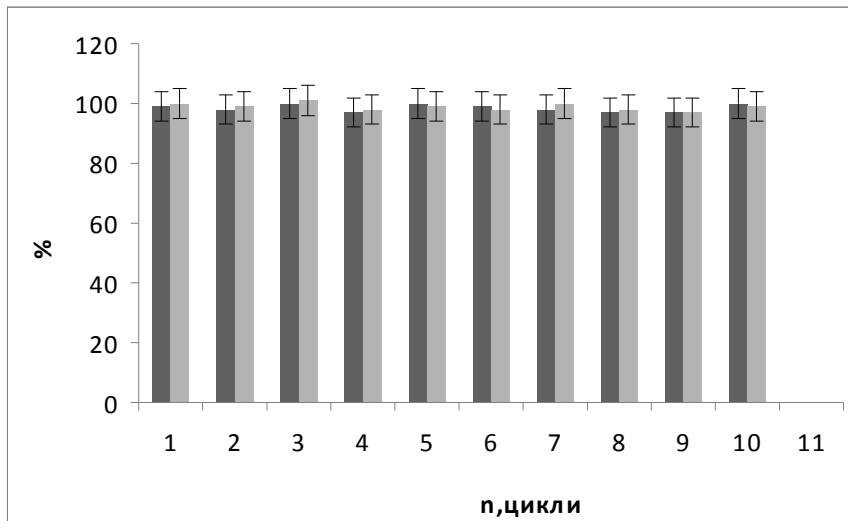


Рис. 3. Відносна повна динамічна адсорбційна ємність (А) патрону з $PuCOONa-CX$ до іонів Cd^{2+} та повнота десорбції металу (Е) у 10 циклах сорбції-десорбції.

Відповідність між значеннями COE та концентрацією іммобілізованого ліганду (табл. 3), кореляція спорідненості адсорбентів з рядами стабільності аналогічних до закріплених лігандів у розчині свідчить про хімічний характер адсорбції металів на поверхні КХМК за рахунок їх взаємодії із закріпленими лігандами за комплексоутворюючим механізмом. Із співвідношення концентрації закріпленого ліганду до максимальної сорбційної ємності за металом було встановлено склад іммобілізованих комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов надлишку металу у розчині. Виявилось, що він залежить як від природи закріпленого ліганду, так і від природи металу. Наприклад, сорбційна ємність ЕДТА-АЕ мало залежить від природи металу: всі вивчені метали утворюють на поверхні ЕДТА-АЕ комплекси одного складу (1:1). Це узгоджується із властивостями іммобілізованого ліганду у розчині. Порівнюючи концентрацію закріплених груп піридиндикарбонової кислоти та максимальну сорбційну ємність $PuCOONa-CX$ до іонів металів, можна припустити, що за умов надлишку металу у розчині, на поверхні цього КХМК також утворюються комплекси складу $M:L=1:1$. Навіть при надлишку металу у розчині не всі іммобілізовані ліганди утворюють комплекси еквімолярного складу. Деякі іммобілізовані комплекси не перебувають

Відповідність між значеннями COE та концентрацією іммобілізованого ліганду (табл. 3), кореляція спорідненості адсорбентів з рядами стабільності аналогічних до закріплених лігандів у розчині свідчить про хімічний характер адсорбції металів на поверхні КХМК за рахунок їх взаємодії із закріпленими лігандами за комплексоутворюючим механізмом. Із співвідношення

ються, а залишаються складу ML_2 і навіть ML_3 .

Електронні спектри дифузного відбиття деяких КХМК, після їх обробки іонами металів підтверджують висновок про комплексоутворюючий механізм адсорбції металів на поверхні. Зокрема, при взаємодії ФЕН–СГ з іонами Fe^{3+} , сорбент забарвлюється у червоний колір, зі смугою поглинання при 19400см^{-1} . У присутності іонів Fe^{3+} БФГА–СХ забарвлюється у фіолетовий колір і в спектрі зразка з'являється смуга при 19000 см^{-1} . Хімізм адсорбції підтверджено ЕПР спектрами Cu-вмісних зразків.

У п'ятому розділі наведено результати досліджень хіміко-аналітичних властивостей КХМК в умовах низького вмісту іонів металів в розчині. Вивчено вплив розведення на повноту вилучення іонів, залежність адсорбційних властивостей КХМК від кислотності розчину, можливість використання адсорбентів в якості адсорбційного патрону при динамічному концентруванні мікродомішок. Знайдено умови ефективного концентрування та кількісного елюювання металів.

З метою вивчення можливості використання досліджуваних КХМК в методиках динамічного концентрування, було визначено вплив розведення та швидкості пропускання розчину на повноту вилучення (А) адсорбентом аналіту. Для цього, в умовах надлишку ліганду ($C_L \gg C_M$), через патрон з КХМК зі сталою швидкістю пропускали різні об'єми (V) розчинів, що містили однакову кількість речовини ($\nu_{Cu} = 20\text{ }\mu\text{моль}$) чи пропускали фіксований об'єм розчину, змінюючи швидкість (R, мл/хв) його пропускання. Межі застосування КХМК для динамічного концентрування металів визначали із залежності $A = f(R, V)$. Для вивчених КХМК не спостерігається помітного послаблення вилучення металів при всіх досліджених швидкостях пропускання розчину. За умов більше ніж 1000-кратного розбавлення розчину, не спостерігається істотного погіршення ступеню вилучення іонів Cu^{2+} на $PuCOONa\text{--}СХ$. Дещо сильніше від об'єму розчину залежить ступінь вилучення іонів Cu^{2+} на ІДК–СХ: з розчину із концентрацією Cu^{2+} в $20\text{ }\mu\text{моль/л}$ вилучається лише 75 % цих іонів. Отриманні дані свідчать про перспективність використання $PuCOONa\text{--}СХ$ для концентрування металів із зазначених (до 2000 мл) об'ємів розчинів.

За умов, що адсорбція металів на КХМК відбувається за комплексоутворюючим механізмом, вона, у відповідності до схеми (1), буде визначатися міцністю комплексів, що утворюються на поверхні, та кислотністю розчину:



Тому аналіз залежності умов адсорбції металів на КХМК від рН дає можливість визначити селективність дії адсорбенту до того чи іншого металу. Як приклад, на рис. 4-5 наведено залежності ступеню вилучення металів в статичних умовах (Γ , %) на ЕДТА–АЕ та $PuCOONa\text{--}СХ$ від рН. Як видно з рис. 4-5 для усіх адсорбентів спостерігається загальна залежність – послаблення вилучення металів з підвищенням кислотності суспензії. Іншою загальною особливістю всіх залежностей є те, що в певному діапазоні кислотності спостерігається кількісне вилучення кожного з досліджених металів, а при інших умовах досягається їх повна десорбція. Наприклад, ЕДТА–АЕ кількісно вилучає іони Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} та Ni^{2+} за умов, коли $pH \geq 2,0$. Інші вивчені метали при $pH \leq 2,0$ не вилучаються. При $pH = 6,0$ на ЕДТА–АЕ

кількісно вилучаються майже всі вивчені іони. Така поведінка ЕДТА–АЕ добре корелює із значеннями констант стабільності комплексів ЕДТА із зазначеними металами. Особливістю ЕДТА–АЕ є те, що у досліджуваному інтервалі кислотності не досягаються умови кількісної адсорбції іонів Pb^{2+} , рис. 4. Діапазон кислотності, в якому адсорбційні властивості $PuCOONa-CX$ змінюються, є таким же широким, як і для ЕДТА–АЕ (від 1,0 до 5,5), рис. 5.

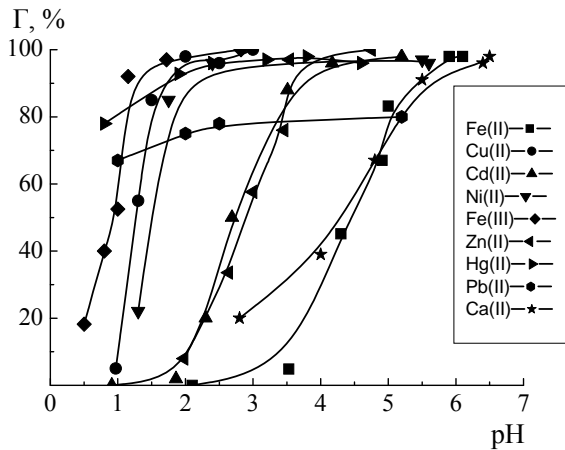


Рис. 4. Залежність ступеню вилучення іонів металів на ЕДТА–АЕ від рН розчину.

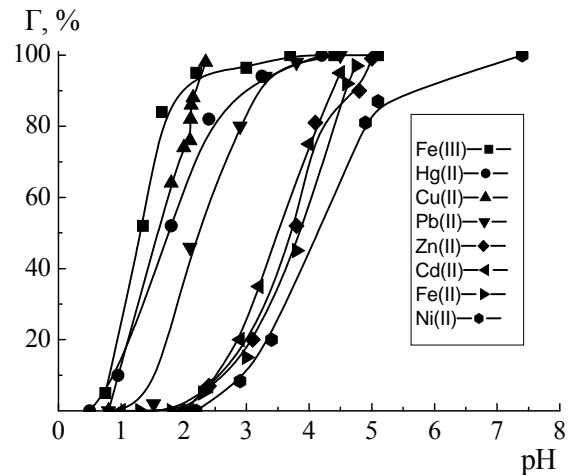


Рис. 5. Залежність ступеню вилучення іонів металів на $PuCOONa-CX$ від рН розчину.

Проте зазначені КХМК різняться за селективністю та повнотою вилучення металів. Наприклад, на $PuCOONa-CX$ у вивченому діапазоні кислотності вдається досягти повної десорбції всіх досліджених металів, чого не вдається на ЕДТА–АЕ. Іони Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} вилучаються на $PuCOONa-CX$ приблизно за однакових умов, у діапазоні $pH=1-2$. Інші вивчені метали, окрім іонів Pb^{2+} , починають вилучатися лише при $pH > 2$, що дозволяє застосовувати $PuCOONa-CX$ для селективного концентрування іонів Cu^{2+} та Hg^{2+} з кислих розчинів. Ще однією особливістю $PuCOONa-CX$ є значна спорідненість до іонів Pb^{2+} . На цьому адсорбенті його вдається кількісно вилучати з розчину при $pH \geq 3,3$, рис.5. Як і слід було очікувати для КХМК, що містить іммобілізований сірковмісний ліганд, селективність вилучення на ньому металів суттєво відрізняється від всіх інших досліджуваних КХМК. Повне вилучення іонів Hg^{2+} та Pb^{2+} на ФТТА–СГ спостерігається при $pH \leq 2,0$, тоді як решта іонів за цих умов залишаються у розчині.

З метою порівняння сорбційних властивостей КХМК часто застосовують значення pH , при якому спостерігається 50 %-ва адсорбція ($pH_{1/2}$). Із даних табл.3 видно, що для ЕДТА–АЕ різниця $pH_{1/2}$ для іонів Cu^{2+} , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} настільки незначна, що розділити ці іони на вказаному КХМК практично неможливо. Отже, ЕДТА–АЕ у хімічному аналізі може бути використаний переважно для групового вилучення і концентрування катіонів з рідкої фази. За числовими значеннями $pH_{1/2}$ для $PuCOONa-CX$ досліджувані катіони важких металів можна розділити на дві групи, які відрізняються досить значною різницею $pH_{1/2}$, що становить майже дві одиниці. До першої групи належать катіони Cu^{2+} та Fe^{3+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} , які сорбуються з сильноокислих розчинів ($pH_{1/2}$ знаходиться в інтервалі від 1,2 до 2,0). До другої групи

належать іони (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} та Ni^{2+}), що сорбуються зі слабкокислого середовища. Ці результати дозволяють зробити висновок про можливість групового концентрування на поверхні цього КХМК іонів Cu^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} при значеннях рН від 1,0 до 3,0. У таких межах рН практично не спостерігається сорбція іонів другої групи: Fe^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} . З огляду на це, можна розділити на $PuCOONa-CX$ зазначені вище групи іонів.

Таблиця 3

Кислотність розчинів, при яких спостерігається повне (pH_{100}) та половинне ($pH_{1/2}$) вилучення металів на вивчених адсорбентах

метал	$PuCOONa-CX$		БФГА-СХ		ДІЕН-АЕ		ЕДТА-АЕ		ФТТА-СГ		ФЕН-СГ		АДФК-СХ	
	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}	$pH_{1/2}$	pH_{100}
Zn^{2+}	2,9	4,8			-	-	2,9	3,9	4,2**	5,5			4,5	*
Cd^{2+}	3,5	4,8	4,8	5,5	3,8	4,2	2,7	4,0	-	-	3,0	5,0	4,0	5,8
Hg^{2+}	1,8	3,6			3,2	4,0	*	2,0	0,8	1,3	0,5	2,0	*	4,0
Ni^{2+}	4,2	*	5,0	5,5	5,8	7,0**	1,5	2,2	-	-	1,2	2,5	-	-
Fe^{2+}	3,8	4,8	4,4	5,0	*	*	4,3	5,0	5,0	*	2,5	4,0	5,5	*
Fe^{3+}	1,6	2,4	2,0	3,5	2,5	3,5	1,0	1,5	3,3	*	3,3	5,0	2,5	3,7
Cu^{2+}	1,1	3,5	2,9	4,0	0,8	1,5	1,2	2,0	2,3	4,0	1,8	3,0	2,5	3,7
Pb^{2+}	2,2	4,0			2,0	4,0	-	-	1,0	2,0	4,7	5,5	3,0	4,0

*- Не досягається, ** - апроксимація

На рис. 6 проведено зіставлення констант комплексоутворення 2,6-піридиндикарбонової кислоти у водному розчині і значення рН, при якому спостерігається 50%-ве вилучення металу з розчину на $PuCOONa-CX$. Як видно із згаданого рисунку, для більшості вивчених металів спостерігається кореляція між міцністю комплексу в розчині та значенням $pH_{1/2}$, що підтверджує запропонований хімізм адсорбції та дозволяє прогнозувати сорбційні властивості цього КХМК.

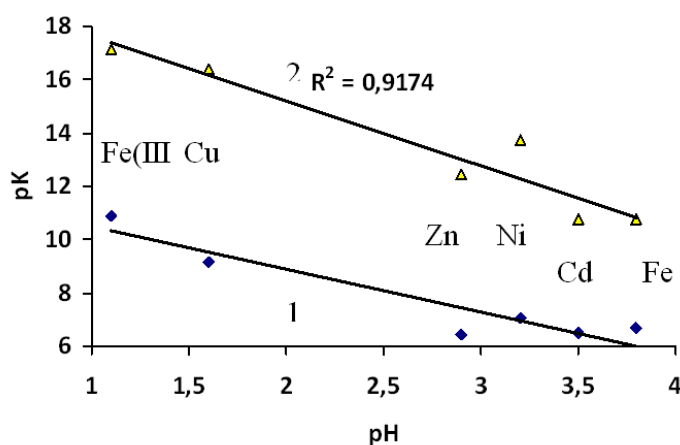


Рис. 6. Кореляція між значеннями констант комплексоутворення (pK_n) 2,6-піридиндикарбонової кислоти з іонами Cu^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} та величиною $pH_{1/2}$ на $PuCOONa-CX$: 1) K_1 , 2) β_2

тверда фаза-розчин (Dg) від рН. В координатах $Lg Dg-pH$ залежність лінеаризується і коефіцієнт нахилу прямої вказує на мольне співвідношення $M:L$ в

комплексу в розчині та значенням $pH_{1/2}$, що підтверджує запропонований хімізм адсорбції та дозволяє прогнозувати сорбційні властивості цього КХМК.

Деяку різницю у властивостях лігандів, іммобілізованих на поверхні $PuCOONa-CX$ можна пояснити різною будовою зазначених сполук – іммобілізований ліганд є моноамідом піридиндикарбонової кислоти і, тому, може мати вищу, у порівнянні з кислотою, спорідненість до низькозарядних катіонів.

Про склад комплексів, що утворюються на поверхні КХМК за умов, якщо $C_L \gg C_M$, можна судити із залежності коефіцієнту розподілу

імобілізованому комплексі, якщо його утворення описується схемою (1). Нами була проведена обробка кривих залежності повноти вилучення металів на КХМК в залежності від рН розчину. Деякі результати такої обробки наведено на рис. 7. Як видно з наведених даних, криві добре апроксимуються лінійними відрізками. У більшості випадків значення тангенсів кутів нахилу цих відрізків мали значення, близькі до одиниці чи двійки, що підтверджує комплексоутворюючий хімізм адсорбції і дає можливість встановити склад комплексів, які утворюються на поверхні КХМК за умов їх аналітичного використання ($C_L \gg C_M$).

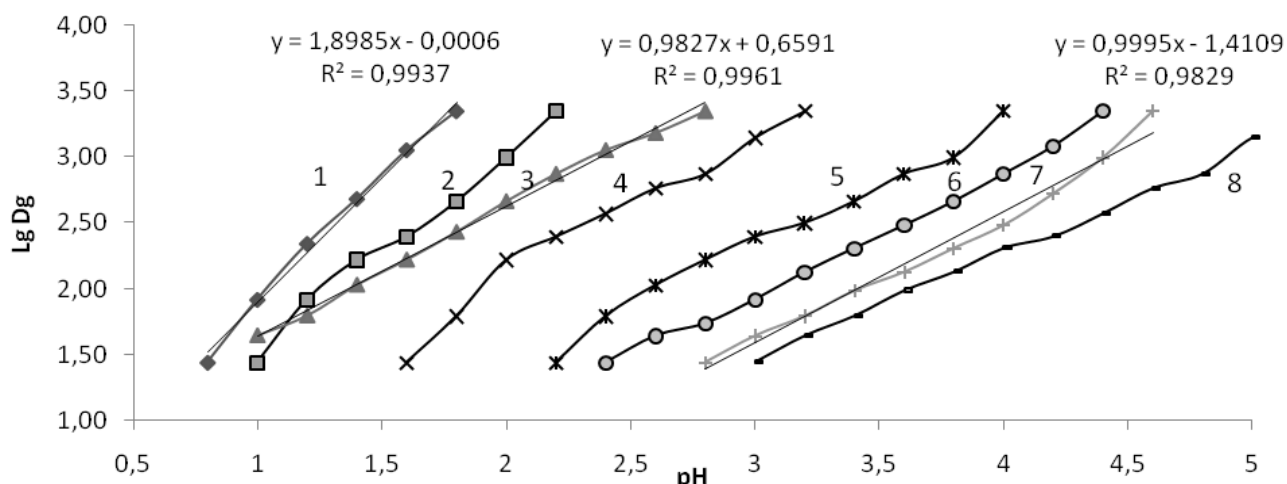


Рис. 7. Залежність $Lg Dg$ від рН на $PyCOONa-CX$: 1) Cu^{2+} , 2) Fe^{3+} , 3) Hg^{2+} , 4) Pb^{2+} , 5) Zn^{2+} , 6) Cd^{2+} , 7) Fe^{2+} , 8) Ni^{2+} .

Як видно з рис.7, на поверхні $PyCOONa-CX$ у більшості випадків утворюються комплекси еквімолярного складу. Лише іони Cu^{2+} та Fe^{3+} утворюють комплекси складу ML_2 . Не дивно, що саме комплекси такого складу руйнуються лише у сильноокислому середовищі, тоді як менш стійкі еквімолярного складу не утримують (метал в фазі адсорбенту вже при $pH < 2,5$).

Крім селективності, перспективність застосування адсорбенту в аналітичній хімії, особливо для концентрування металів з розведених розчинів, визначається ефективністю їх вилучення. Кількісною мірою ефективності вилучення є коефіцієнти розподілу тверда фаза/розчин (Dg). Як видно з рис. 7, значення коефіцієнтів розподілу на КХМК залежать від природи металу та кислотності розчину. Як і очікувалося виходячи з природи іммобілізованих лігандів, вивчені КХМК забезпечують високі коефіцієнти розподілу (до 10^4 мл/г), що забезпечують концентрування цільових іонів з необхідною ефективністю.

Нами були встановлені рівні впливу сторонніх компонентів на ефективність вилучення іонів біотоксикантів. Було показано, що для всіх вивчених КХМК не спостерігається суттєвого впливу іонів макрокомпонентів розчину на ефективність вилучення іонів біотоксикантів. Єдине суттєве погіршення якості аналізу спостерігається для випадку застосування ФТТА-СГ при визначенні вмісту іонів Pb^{2+} . У цьому випадку вдається визначити лише 60% від введеної кількості іонів Pb^{2+} в залежності від їх природи та концентрації. Дослідження впливу іонів, що заважають, на вилучення іонів біотоксикантів вивчали для двох вперше отриманих КХМК: $PyCOONa-CX$ та ФТТА-СГ. Результати дослідження присутності сильно та

потенційновпливаючих іонів на ефективність вилучення іонів біотоксикантів наведено в табл. 4.

Таблиця 4

Визначення меркурію, купруму, кадмію та плумбуму після їх концентрування на PuCOONa-CX у присутності супутніх іонів ($m_{\text{сорб.}}=0,2$ г, $V=25-100$ мл, $V_{\text{ел}}=5$ мл, вихідний вміст Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} – 10 мкг)

Метал	Супутній метал	pH	Мольний надмір супутнього металу (кратність ГДК)	Умови десорбції, pH	Знайдено металу, мкг
Cu^{2+}	Hg^{2+}	2,0	1 (1200)	0,1- 0,5	9,8
	Fe^{3+}		1 (1)		9,7
	Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+}		10 (18-130)		10,2
Cd^{2+}	Fe^{3+}	5,0	10^2 (15)	2,5	9,5
	Cu^{2+} , Hg^{2+}		10^2 (2-1600)		9,4
Hg^{2+}	Fe^{3+}	3,5	3 (1)	1,0	9,9
	Cd^{2+}		10 (300)		10,0
	Pb^{2+}		1 (40)		9,9
	Cu^{2+}		10 (1)		9,7
Pb^{2+}	Hg^{2+}	4	1 (400)		10,3
	Fe^{3+}		10 (3)		9,4
	Cu^{2+}		10 (1)		9,6
	Cd^{2+}		1 (30)		10,1

Для дослідження були вибрані розчини, які за вмістом металу, що визначається, значно (за виключенням іонів Cu^{2+}) перевищують значення ГДК. Тим не менше на PuCOONa-CX вдається проводити 5-20 кратне концентрування іонів Cu^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} та Pb^{2+} у присутності 1-10 кратних мольних надлишків сильновпливаючих домішок, та до 100-кратних потенційновпливаючих.

Можливість концентрування іонів біотоксикантів у присутності значних надлишків схожих за властивостями іонів, що заважають, пояснюється тим, що за умов використання КХМК не досягається їх максимальна сорбційна ємність в діапазоні Генрі. Зменшити вплив сторонніх іонів на якість визначення допомагає також можливість варіювання умов сорбції та десорбції.

У шостому розділі наведено дані з апробації запропонованих методик на реальних об'єктах. Запропоновано методики концентрування важких металів та наступного їх визначення у розчинах концентратів вольтамперометричним, атомно-абсорбційним та фотометричним методами.

Хоча всі досліджені КХМК задовольняють умовам їх застосування для концентрування іонів важких металів, їм притаманні деякі недоліки. Оптимізація вибору КХМК для розробки методик концентрування іонів біотоксикантів ґрунтувалася на наступних отриманих нами даних: 1) ФЕН–СГ та БФГА–СХ, не маючи аналітичних переваг перед іншими сорбентами, поступаються іншим за складністю синтезу; 2) ЕДТА–АЕ непридатний для селективного концентрування,

некількісно вилучає іони Pb^{2+} та має найгірші масообмінні характеристики; 3) на ФТТА–СГ не вдається досягти повної десорбції деяких іонів у концентрат; 4) ДІЕН–АЕ має високу ефективність щодо вилучення іонів Cu^{2+} , проте неефективно вилучає іони Pb^{2+} та Cd^{2+} .

За значенням СОЄ, діапазоном області Генрі та спорідненістю до іонів Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} і Cu^{2+} найбільш оптимальним є використання $PuCOONa-CX$, тому саме цьому КХМК було надано основну увагу про розробці аналітичних методик.

Аналітичні характеристики методик визначення було перевірено при визначеннях низки іонів біотоксикантів у модельних розчинах, бюветній та фасованій воді, у біологічній рідині (сечі людини). Враховуючи високі масообмінні властивості $PuCOONa-CX$ було використана схема динамічного концентрування цільової групи металів на адсорбційному патроні з $PuCOONa-CX$ із наступним визначенням іонів у концентраті фотометричним, вольтамперометричним та атомно-абсорбційним методами.

З метою вивчення можливості концентрування іонів кадмію з високомінералізованих вод використано мінеральні води «Поляна подільська» та «Оболонська мінеральна» виробництва ЗАТ «Оболонь». Метод полягає у твердофазній екстракції іонів Cd^{2+} на $PuCOONa-CX$ з наступним визначенням вмісту іонів Cd^{2+} в елюаті фотометрично. Запропонована схема аналізу дозволяє досягти 100-кратного концентрування іонів кадмію. Результати наведено в табл.5.

Таблиця 5

Сорбційно-фотометричне визначення Cd^{2+} у модельних розчинах після його концентрування на $PuCOONa-CX$

($m_{\text{сорб.}}=1$ г, $V=500$ мл, $\lambda=510$ нм, $d = 0,5$ см, $h = 40$ мм, $pH=5,5$, $R_1=5$, $R_2=1$ мл/хв.)

Тип води, супутні іони (мг/л)	Введено, мкг	Знайдено, мкг
Дистильована вода	10	9,7±0,4
“Поляна подільська”, HCO_3^- (300-600); SO_4^{2-} (<100); Cl^- (<100); Ca^{2+} (<25); Mg^{2+} (<25); Na^+ , K^+ (150-300), Ag^+ 0,2	20	19,0 ± 1,2
	10	9,4 ± 0,4
	2,0	1,0 ± 0,6
“Оболонська мінеральна” HCO_3^- (200-450); SO_4^{2-} (<50); Cl^- (<60); Ca^{2+} (20-80); Mg^{2+} (15-30); Na^+ , K^+ (30-100)	10	9,7± 0,4
	5	4,7± 0,5

Як видно із згаданої таблиці, вплив матричних компонентів мінеральної води на визначення іонів Cd^{2+} з використанням $PuCOONa-CX$ є незначним. Рівняння ГТ має вигляд: $\Delta A=(0,011\pm 0,002)\cdot C(\text{мкг/л})+(0,004\pm 0,003)$, ($r=0,98$). Межа виявлення Cd^{2+} становить 2 мкг/л.

Враховуючи можливість досягнення 500-кратного концентрування іонів біотоксикантів у динамічному режимі на адсорбційному патроні з $PuCOONa-CX$, була запропонована проста сорбційно-фотометрична методика моніторингу забруднення бюветної води іонами Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} та Zn^{2+} , що полягала у кислотному елююванні забруднень у концентрат і їх наступним фотометричним визначенням з

4-(2-Піридилазо)резорцином. Для досягнення групового концентрування всіх цільових металів, їх концентрування проводили при $\text{pH}=5,5$. Умови елюювання визначали на модельних розчинах, рис. 8.

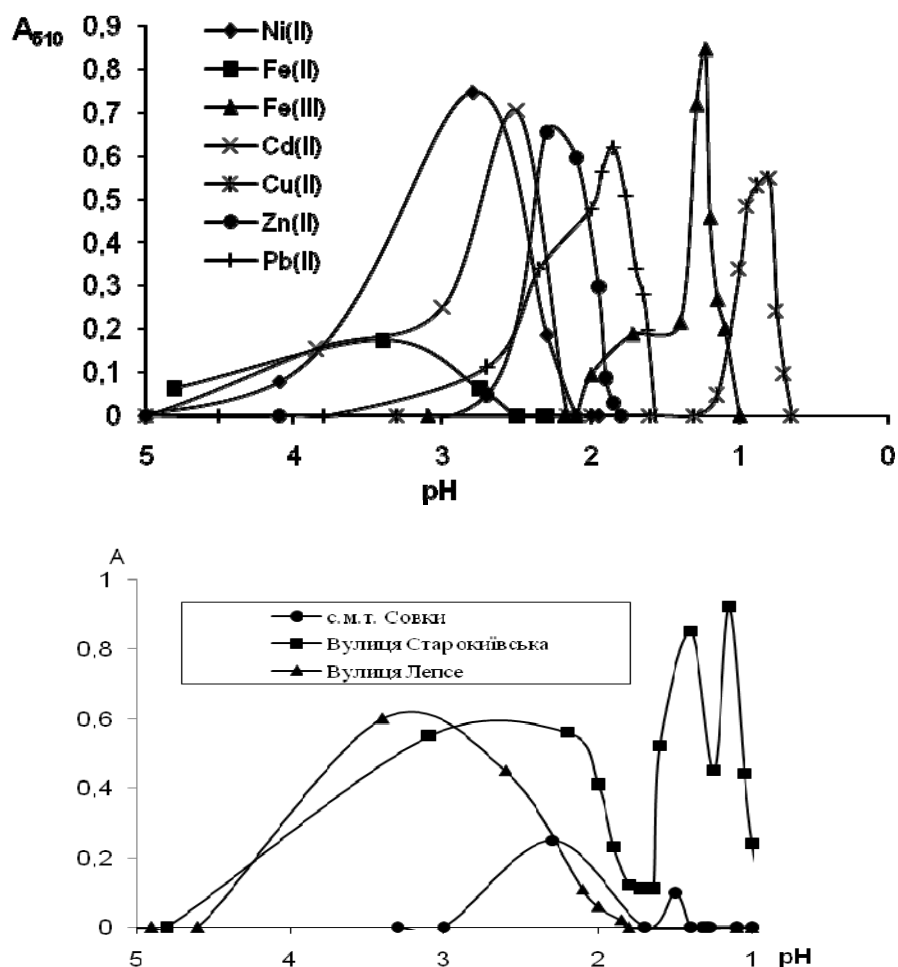


Рис. 8. Діаграми градієнтного елюювання іонів Cu^{2+} , Fe^{3+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} та Fe^{2+} з адсорбційного патрону PuCOONa-CX кислотою, після його обробки модельними розчинами цих металів (А) та 1000 мл води з бюветів м. Києва (Б). (Об'єм модельних розчинів – 1000 мл, $C_M=8 \cdot 10^{-7}$ М, $V_{\text{ал}}=2$ мл, $R_1=10$ мл/хв, $R_2 = 1$ мл/хв).

Як видно з рис.8, метали вимиваються з PuCOONa-CX при різних значеннях pH . Це дало можливість розробити схему градієнтного кислотного елюювання забруднювачів з межею виявлення 2 нмоль/л. Деякі результати застосування запропонованої методики на прикладі трьох бюветів м. Києва наведено на рис.8.

З метою підвищення чутливості визначення до іонів Cd^{2+} та Pb^{2+} було запропоновано проводити їх визначення у концентраті методом інверсійної вольтамперометрії. Враховуючи селективність визначення металів у методі вольтамперометрії, необхідності у селективній десорбції металів у розчин не було. Тому елюювання металів з адсорбційного патрону з PuCOONa-CX проводити за умов кількісної десорбції всіх металів однією аліквотою частиною елюенту. Результати визначення наведено в табл. 6. Методика дозволяє визначати іони Pb^{2+} , Cd^{2+} та Cu^{2+} на рівні 0,1, 0,2 та 0,001 ГДК, відповідно.

Сорбційно-вольтамперометричне визначення Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} у бюветних водах м. Києва з використанням $PuCOONa-CX$

(мсорб=0,5 г, V=1 л, d = 0,5 см, h = 20 мм, рН=5,5, υ = 5 мл/хв.)

Pb^{2+} , мкг/л			Cu^{2+} , мкг/л			Zn^{2+} , мкг/л		
Знайдено	Sr	Літ-ра*	Знайдено	Sr	Літ-ра*	Знайдено	Sr	Літ-ра*
Проспект Бажана, 24/1								
7,4±1,4	0,08	<1,00	21,6±4,3	0,08	<4,00	1,0±0,3	0,12	40
Гришка, 86								
-	-	-	24,4±4,7	0,08	<4,00	22,0±2,7	0,05	40
Проспект Григоренка, 41								
2,9±1,0	0,14	<4,00	30,8±4,5	0,06	<1,00	50,0±5,9	0,05	40
Парк Тараса Шевченка								
9,1±1,5	0,07	<1,00	46,4±6,1	0,05	<1,00	10,1±2,3	0,09	80
Герцена, 8								
7,2±1,3	0,07	<1,00	80,5±9,3	0,05	<1,00	93,1±9,3	0,04	40
Ревуцького, 32								
3,8±1,2	0,13	<1,00	55,2±7,4	0,05	<1,00	11,1±3,4	0,12	40
Жилянська, 95								
28,5±3,3	0,05	<1,00	30,0±5,6	0,08	<1,00	4,3±1,6	0,14	40
Драгоманова, 19								
15,0±2,5	0,07	<1,00	37,7±6,2	0,07	<1,00	3,0±1,0	0,13	40
Данькевича, 7а								
18,0±1,8	0,04	-	52,2±6,9	0,05	-	143,6±15,8	0,04	-
Наумова, 25-27								
33,9±2,4	0,03	10,0	22,2±3,1	0,06	40	66,7±8,4	0,05	20,2

* Важкі метали в ґрунтах Українського полісся та Київського мегаполісу/Самчук, А. І та ін., - Київ: Наукова Думка, 2006.-108 с.

ВИСНОВКИ

- З метою пошуку ефективних адсорбентів, придатних для селективного концентрування іонів біотоксикантів з природних водних об'єктів та біорідин, одержано та вивчено вісім адсорбентів на основі кремнеземів різного генезису (силікагелю – СГ, силохрому – СХ, аеросилу – АЕ) з ковалентно-іммобілізованими комплексоутворюючими групами, а саме: похідними діетилентриаміну (ДІЕН–АЕ), 1,10-фенантроліну (ФЕН–СГ), імінодіацетатної (ІДК–СХ), етилендіамінотриацетатної (ЕДТА–АЕ) та амінодифосфонової (АДФК–АЕ) кислот, бензоїлфенілгідроксиламіну (БФГА–СХ), похідним 2,6-піридиндикарбонової кислоти ($PuCOONa-CX$) та діетиламінофосфінсульфіду (ФТТА–СГ), серед яких два останні матеріали синтезовано вперше.
- Шляхом порівняння даних ізотерм адсорбції, залежностей адсорбції від кислотності, електронних спектрів дифузного відбиття, ЕПР та ІЧ-спектрів доведено, що адсорбція металів на КХМК відбувається за механізмом їх

комплексоутворення із іммобілізованими лігандами. Встановлено, що склад закріплених комплексів залежить як від природи закріпленого ліганду так і від природи металу. Не на всіх КХМК, навіть у надлишку металу в розчині, на поверхні утворюються іммобілізовані комплекси складу $M:L=1:1$. Деякі іммобілізовані комплекси не перебудовуються у еквімолярні, а залишаються більш складного складу ML_2 і навіть ML_3 .

3. Розраховані кількісні характеристики процесу сорбції іонів металів, що дало можливість встановити ряди селективності. Показано, що у більшості випадків ряди селективності адсорбентів до металів співпадають з рядом стабільності відповідних комплексних сполук у розчині.
4. Вивчено адсорбційні властивості обраних КХМК відносно Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ; Cu^{2+} , Ni^{2+} ; Fe^{3+} та Fe^{2+} . Встановлено, що ізотерми адсорбції мають Н та L1-тип, що забезпечує ефективність їх застосування для концентрування металів із розведених розчинів. На досліджених КХМК можна адсорбувати до 100 мг/г іонів ртуті, до 90 мг/г іонів свинцю і до 31 мг/г іонів міді, при цьому лінійність між ємністю адсорбенту та вмістом іону металу у розчині зберігається до 64, 66 та 15 мг/г, відповідно.
5. Показано можливість застосування $PuCOONa-CX$ для концентрування металів у динамічному режимі при швидкості до 10 мл/хв. При цьому досягається 500-кратне концентрування аналітів. Коефіцієнти розподілу металів за цих умов сягають значень $n \cdot 10^4$. Знайдені умови селективного концентрування іонів Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} та Cu^{2+} .
6. Розроблені комбіновані фотометричні, вольтамперометричні та атомно-абсорбційні методики визначення вмісту іонів біотоксикантів у біоветній та високомінералізованій воді, іонів свинцю у сечі людини, що включають стадію концентрування на адсорбційному патроні з $PuCOONa-CX$ та наступне кислотне елюювання у розчин. Запропоновані методики характеризуються задовільними метрологічними характеристиками та дозволяють визначати іони Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Pb^{2+} ; Cu^{2+} та Fe^{3+} на рівні 0,1 – 1 ГДК.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Зайцев В.М. Сорбційно-фотометричне визначення іонів деяких токсичних металів з водних розчинів і біологічних рідин / В.М.Зайцев, Т.Д. Рева // Вісник. Київ. ун-ту ім. Т. Шевченка, серія "Хімія". – 2005.– Вип. 42.– С. 17–19.
2. Зайцева Г.М. Синтез та властивості кремнеземів з ковалентно закріпленими фосфінсульфідними групами/ Зайцева Г.М., Рева Т.Д., Зайцев В.М., Калібабчук В.О. // Укр. хім. журн.–2001.–Т. 67, № 2. – С. 94–98.
3. Рева Т.Д. 2,6-пиридинкарбоновая кислота, ковалентно связанная с поверхностью силохрома: иммобилизация и сорбционные свойства/ Рева Т.Д., Зайцев В.Н., Алексеев С.А., Калибабчук В.А. // Укр.хім.журн.–2004.–Т. 70, № 12. – С.74–80.
4. Т. Рева. Сорбційна здатність кремнеземів з прищепленими комплексоутворюючими групами до іонів $Zn(II)$, $Hg(II)$, $Fe(III)$, $Cu(II)$ та $Pb(II)$ / Т. Рева, В. Зайцев, О.Трохименко // Методы и объекты химического анализа. – 2008. – Т. 3, № 2. – С. 202–206.

5. Пат. 63805 Україна МПК 7 G01N30/48, G01N33 Спосіб визначення плюмбуму/ Зайцев В.М., Рева Т.Д., Зайцева Г.М., Гождзінський С.М., Калібабчук В.О. Заявник і патентовласник Національний медичний університет імені О.О. Богомольця.-№ 63805, 2003 076416; заявл. 09.07.2003; опубл. 15.01.2004, Бюл № 1.- 2 с.
6. Пат. 65482 Україна МПК 7 B01J 20/10 Модифікований сорбент для вилучення іонів металів із розчинів/ Зайцев В.М., Алексеєв С.О., Рева Т.Д., Зайцева Г.М., Гождзінський С.М. Заявник і патентовласник Київський національний університет імені Тараса Шевченка.-№ 65482 , 2003 1110242; заявл. 13.11.2003; опубл. 15.03.2004, Бюл № 3.- 3 с.
7. Kalibabchuk V.A. New Sorbents Based On Modified Silika For Treatment Of Natural Water And Sewage/ V.A. Kalibabchuk, T.D.Reva, V.N. Zaitsev // The 2nd International Conference On Carpathian Euroregion. June, 1-4, 1997. Proceedings. P. 288-292.
8. Зайцев В.М. Твердофазні екстрагенти на основі високодисперсних оксидів: синтез, властивості та застосування для визначення екотоксикантів/ Зайцев В.М., Зайцева Г.М., Коноплицька О.В., Халаф В.А., Рева Т.Д. // 6-та Міжнародна міждисциплінарна науково-практична конференція «Сучасні проблеми науки та освіти»: зб. тез доп. – Харків, 2005. – С. 22.
9. Zaitseva Galina. Silika-zirconia Highdispersed Mixed Oxide With Surface Bonded Antimony Oxide/ Galina Zaitseva, Valentina Kalibabchuk, Tatiana Reva. //The 13th International Conference of Women Engineers and Scientist: book of abstracts.- Seoul, 2005. – P. 108.
- 10.Reva T.D. Chelating Silicas for Preconcentration and Column Chromatography of Metal Ions in Drinking Artesian Water/ T.D. Reva, V.A. Kalibabchuk // Second International Conference on Silica Science end Technology: book of abstracts.- Mulhouse, 2001.- P.121.
- 11.Рева Т.Д. Твердофазные реагенты на основе хелатирующих кремнеземов в анализе токсичных металлов / Т.Д.Рева, Г.Н.Зайцева, В.А. Калибабчук // Международный форум «Аналитика и Аналитики»: Каталог рефератов и статей. –Воронеж, 2005.-Т. 2, с.369.
- 12.Калібабчук В.О. Визначення іонів деяких токсичних металів у водних розчинах та біологічних рідинах / В.О.Калібабчук, Т.Д. Рева, Г.М. Зайцева // 6-та Міжнародна міждисциплінарна науково-практична конференція «Сучасні проблеми науки та освіти»: зб. тез доп. – Харків, 2005. – С. 25.

Рева Т.Д. Оптимізація вибору кремнеземних адсорбентів для концентрування іонів основних біотоксикантів у комбінованих методах аналізу. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.02 – аналітична хімія. – Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, 2009.

Дисертація присвячена застосуванню хімічно модифікованих кремнеземів з ковалентно-імобілізованими органічними лігандами (КХМК), що здатні утворювати міцні комплекси з іонами перехідних та токсичних металів, для концентрування

та визначення мікрокількостей іонів Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} та Cu^{2+} у сечі людини, питній та сильно мінералізованій воді фотометричним, вольтамперометричним та атомно-абсорбційним методами. У дослідженні використані вісім КХМК з іммобілізованими похідними: діетилентриаміну; 1,10-фенантроліну; чотирьох комплексонів (імінодіацетатної, етилендіаміотриацетатної, амінодифосфонової та 2,6-піридиндикарбонової кислот); бензоїлфенілгідроксиламіну та діетиламінофосфінсульфіду. Серед обраних КХМК - шість раніше відомих, а ФТТА – СГ та $PuCOONa - CX$ були отримані та вивчені вперше. Встановлено закономірності процесу сорбції іонів металів Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} та Hg^{2+} , умови концентрування та відділення мікрокількостей іонів біотоксикантів від макрокомпонентів кольорових металів модифікованими кремнеземами. Запропоновано сорбційно-фотометричну методику моніторингу забруднення питної води іонами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} та Zn^{2+} ; сорбційно-атомно-абсорбційну та сорбційно-вольтамперометричну методику визначення вмісту іонів Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} у бюветній воді на рівні 0,1 ГДК; сорбційно-фотометричну методику визначення іонів Cd^{2+} та Pb^{2+} в сечі людини.

Ключові слова: аналіз, концентрування, сорбція, хімічно модифіковані кремнеземи, контроль якості води, біотоксиканти.

Рева Т.Д. Оптимизация выбора кремнеземных адсорбентов для концентрирования ионов основных биотоксикантов в комбинированных методах анализа. – Рукопись.

Диссертация на соискание учёной степени кандидата химических наук по специальности 02.00.02 – аналитическая химия. – Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, 2009.

Диссертация посвящена применению химически модифицированных кремнеземов с ковалентно иммобилизованными органическими лигандами (КХМК), которые способны образовывать прочные комплексы с ионами переходных и токсичных металлов, для концентрирования и определения микроколичеств ионов Pb^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} и Cu^{2+} в моче человека, питьевой и сильно минерализованной воде фотометрическим, вольтамперометрическим и атомно-абсорбционным методами. В исследовании использованы восемь КХМК на основе силикагеля (СГ), силохрома (СХ) и азросила (АЕ) с иммобилизованными производными: диэтилентриамин; 1, 10-фенантролина; четырех комплексонов (аминодиуксусной, етилендиамитриуксусной, аминодифосфоновой и 2,6-пиридиндикарбоновой кислот); бензоилфенилгидроксиламина и диетиламинофосфинсульфида. Среди выбранных КХМК - шесть ранее изучены, а ФТТА–СГ и $PuCOONa - CX$ были получены и исследованы впервые. Установлены закономерности процесса сорбции ионов Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} и Hg^{2+} , условия концентрирования и отделение микроколичеств ионов биотоксикантов от макрокомпонентов и цветных металлов модифицированными кремнеземами. Показано, что применение $PuCOONa - CX$ дает возможность проводить 500-кратное концентрирование ионов биотоксикантов. Предложена простая сорбционно-

фотометрическая методика мониторинга загрязнения питьевой воды ионами Fe^{3+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} ; сорбционно-атомно-абсорбционная и сорбционно-вольтамперометрическая методики определения содержания ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} в бытовой воде на уровне 0,1 ПДК; сорбционно-фотометрическую методику определения кадмия и свинца в моче человека.

Ключевые слова: анализ, концентрирование, сорбция, химически модифицированные кремнеземы, контроль качества воды, биотоксиканты.

Reva T.D. Optimization of choice silica sorbents for preconcentration based ions of biologic toxicologists in combined analysis methods.– Manuscript.

The thesis for a Candidate's degree in chemical science in speciality 02.00.02 – analytical chemistry. – Kyiv National Taras Shevchenko University, Kyiv, 2009.

The dissertation is devoted to application chemically modified silica with ковалентно immobilised organic ligands (CCMS) which are capable to form strong complexes with ions of transitive and toxic metals, for pre-concentration and determination of microquantities of Pb, Cd, Hg, Ni and Cu ions in urine, drinking mineralized water by photometric, voltometric and atomic absorption methods. In research eight CCMS are used with immobilized derivatives of: diethylenetriamine; 1,10-phenantrolin; four complexones (aminodiacetic, ethylenediaminetriacetic, aminodiphosphonic and 2,6-pyridinedicarboxylic (PyCOONa-CX) acids); hydroxamic acids and phosphorion (ФТТА-СГ). Among chosen CCMS - six were known and ФТТА-СГ and PyCOONa-CX have been received and investigated for the first time. Adsorption of Cd^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} and Hg^{2+} ions, conditions for pre-concentration of biotoxin metals microquantities on modified silicas are established. The simple photometric technique of monitoring of potable water contamination by ions Fe (III), Cu, Pb and Zn is offered.

Key words: ions metal analysis, pre-concentration, adsorption, chemically modified silicas