

На правах рукописи



Чепелев Сергей Васильевич

**КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ ПОЛИМЕРНЫМИ
КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИМИ СОРБЕНТАМИ В ПРИСУТСТВИИ
МОНОДЕНТАНТНЫХ ЛИГАНДОВ: ИЗВЛЕЧЕНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ
Pb(II), Cd(II), Ni(II) В ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТАХ**

Специальность: 02.00.02 Аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2011 г.

Работа выполнена на кафедре химии
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Орловский государственный университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор,
Заслуженный деятель науки РФ
Басаргин Николай Николаевич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Иванов Вадим Михайлович
доктор химических наук, профессор
Островская Вера Михайловна

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

Защита состоится «14» декабря 2011 г. в 13⁰⁰ час. на заседании
диссертационного совета Д 002.021.01 в Институте общей и неорганической
химии (ИОНХ) РАН им. Н.С. Курнакова по адресу: 119991 г. Москва, ГСП-1,
Ленинский пр., д. 31.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по
адресу: 119991 г. Москва, ГСП-1, Ленинский пр., д. 31.

Автореферат диссертации разослан « 11 » ноября 2011 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
Д 002.021.01 кандидат
химических наук



Н. Б. Генералова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Определение микроколичеств ионов металлов, таких как свинец, кадмий, никель при оценке степени загрязнения окружающей среды является важной аналитической задачей. Свинец(II), кадмий(II) и никель(II) относятся к неорганическим токсикантам, влияющим на состояние окружающей среды и здоровье человека. Свинец, кадмий и никель обладают кумулятивным и пролонгированным действием, что вызывает необходимость определения следовых количеств элементов на уровне значительно ниже ПДК.

В настоящее время аналитическая химия свинца, кадмия, никеля располагает широким набором методов их количественного определения. Современные инструментальные методы анализа не всегда позволяют проводить прямое точное определение исследуемых микроэлементов из-за влияния матричного состава пробы или низких концентраций определяемых элементов. В связи с этим, одним из перспективных путей решения данной проблемы является разработка методик анализа, включающих стадию сорбционного концентрирования. Их применение позволяет значительно снизить или полностью устранить влияние фоновых макрокомпонентов, что улучшает метрологические характеристики анализа. Для повышения чувствительности и снижения пределов обнаружения следовых количеств, концентрирования, разделения и эффективного извлечения элементов применяются полимерные комплексообразующие сорбенты (ПКС), содержащие в своей матрице комплексообразующие группы.

Сорбционное концентрирование с помощью полимерных комплексообразующих сорбентов характеризуется эффективностью извлечения микроэлементов из растворов, простотой в выполнении и удобством для последующего определения исследуемых элементов различными методами анализа. Это позволяет использовать доступное оборудование, снизить общую стоимость анализа.

Цель работы: разработка подходов к повышению чувствительности и степени извлечения Pb(II), Cd(II), Ni(II) полимерными комплексообразующими сорбентами с использованием дополнительного монодентантного лиганда. Применение разработанных подходов в сорбционно-спектрофотометрическом анализе природных объектов.

Объектом исследования являются полимерные комплексообразующие сорбенты, содержащие в своей структуре гидроксид-азо-функционально-

аналитические группы (ФАГ) и *n*-заместители различной электронной природы (NH₂, NO₂, SO₃H, CH₃, Br, COOH, AsO₃H₂).

Реализация поставленной цели предусматривает решение следующих **задач**:

- определение основных физико-химических и аналитических характеристик сорбентов (степень сорбции – *R*, %; pH_{опт} и pH₅₀ сорбции; время и температура сорбции – *τ*, мин и *t*°С; сорбционная емкость сорбента – СЕС_{Ме}, мг Ме/г сорбента, коэффициент распределения *D*); устойчивость образующихся комплексов (*lgβ*); исследование сорбции и десорбции микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II);
- изучение влияния третьего компонента в разнолигандном комплексе на сорбцию изучаемых катионов;
- выбор наиболее перспективного в аналитическом отношении сорбента для разработки методик концентрирования, выделения и определения микроколичеств Pb(II), Cd(II), Ni(II) в природных объектах.

Научная новизна. Систематически исследована сорбция микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II) новыми синтезированными полистирольными сорбентами, содержащими в своей структуре гидрокси-азо-функционально-аналитические группы (ФАГ) и *n*-заместители различной электронной природы (NH₂, NO₂, SO₃H, CH₃, Br, COOH, AsO₃H₂). Определены оптимальные условия концентрирования и выделения Pb(II), Cd(II) и Ni(II); показана перспективность использования сорбента полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол в отношении концентрирования (выделения) Pb(II), Cd(II) и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол в отношении Ni(II) и их количественного спектрофотометрического определения в анализе питьевых, природных, промышленных сточных вод, растительных объектов, почв.

Поскольку ФАГ изучаемых ПКС не обеспечивает полную реализацию координационных чисел Pb(II), Cd(II) и Ni(II), поэтому в исследованиях реализованы задачи по выбору и изучению третьего компонента для комплексов. ФАГ изучаемых сорбентов, реализует два координационных числа с оксигруппой – ковалентная связь; с азотом азогруппы – координационная связь. Поэтому изучены аналитические параметры тройных систем разнолигандных комплексов «сорбент-элемент-третий компонент». В качестве третьего компонента использовали γ -динитрофенол и α -динитрофенол – в отношении Pb(II), Cd(II); *n*-нитроанилин и *n*-броманилин – Ni(II).

Установлено влияние заместителей третьего компонента на сдвиг pH_{50} сорбции в более кислую область, на устойчивость образуемых комплексов. Установлены, описаны графически и математическими уравнениями количественные корреляции:

- кислотно-основные свойства ФАГ сорбентов (pK_a) – константы устойчивости комплексов ($lg\beta$);
- электронные константы Гаммета заместителей (σ_n) – константы устойчивости комплексов ($lg\beta$).

Установленные количественные корреляции являются основой прогноза аналитических параметров изученного класса сорбентов и их комплексов, синтеза и применения новых сорбентов этого класса.

Практическая значимость работы. В результате проведенных исследований разработаны методики концентрирования, выделения и спектрофотометрического определения элементов-токсикантов на уровне 10^{-2} – 10^{-5} мг/л в анализе природных и технических объектов с использованием полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол (Pb(II), Cd(II)) и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол – Ni(II).

Разработанные методики апробированы в отделе по контролю природных и сточных вод филиала ЦЛАТИ по Орловской области; в лаборатории агроэкологии государственного научного учреждения Всероссийского НИИ селекции плодовых культур; в комплексной лаборатории стандартных образцов ООО «Стандарт-сервис», г. Мценск.

На защиту выносятся:

1. Экспериментально установленные для систем «сорбент-элемент-третий компонент» параметры оптимальной pH среды, при котором происходит образование тройной системы; выявление факта смещения pH_{50} сорбции в кислую область из-за влияния структуры и свойств третьего компонента.
2. Результаты систематических исследований основных физико-химических и аналитических характеристик сорбентов (степень сорбции; pH_{opt} и pH_{50} сорбции; время и температура сорбции; сорбционная емкость сорбента, коэффициент распределения); условий сорбции и десорбции Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} .
3. Новые методики концентрирования, выделения и последующего спектрофотометрического определения микроколичеств Pb(II), Cd(II) –

сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензолом; Ni(II) – полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензолом в природных объектах.

Личный вклад автора. В основу диссертации положены результаты научных исследований физико-химических и аналитических характеристик сорбентов с гидрокси-азо-ФАГ и *n*-заместителями различной электронной природы (NH₂, NO₂, SO₃H, CH₃, Br, COOH, AsO₃H₂); исследование сорбции и десорбции микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в присутствии дополнительного монодентантного лиганда. Разработка и применение методик сорбционно-спектрофотометрического определения Pb(II), Cd(II), Ni(II) в анализе природных объектов.

Апробация работы. Результаты работы доложены на II Международном форуме «Аналитика и аналитики» (22–26 сентября 2008 г.), Воронеж, 2008; Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (19–21 мая 2009 г.), Курск, 2009; IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (21–23 апреля 2009 г.), Барнаул, 2009; Международной Интернет-конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в АПК на современном этапе развития химии» (29 апреля 2009 г.), Орел, 2009; XII Российской молодежной научной конференции, посвященной 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (20–24 апреля 2009 г.), Екатеринбург, 2009; VII Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды (21–27 июня 2009 г.) – «Экоаналитика-2009», Йошкар-Ола, 2009; Всероссийской конференции «Третьи чтения, посвященные памяти профессора Ефремова С.И.» (23–25 сентября 2010 г.), Орел, 2010; II Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической науки, практики и образования» (17–20 мая 2011 г.), Курск, 2011; отчетных научных конференциях Орловского государственного университета «Неделя науки» (Орел 2007–2011 г.).

Публикации. По материалам диссертации опубликованы 4 статьи, 8 тезисов докладов, 1 статья депонирована.

Структура и объем работы. Диссертация изложена на 163 страницах печатного текста, состоит из 4 глав, содержит 49 рисунков, 20 таблиц, 118 литературных ссылок на работы отечественных и зарубежных исследователей.

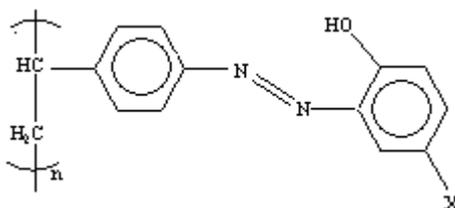
ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, изложены научная новизна и практическая значимость работы.

Обзор литературы. Рассмотрены особенности поведения Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в растворах, приведены данные по константам гидролиза ионов этих элементов. Показано воздействие свинца, кадмия и никеля на организм человека (их токсичность) и окружающую среду. Обсуждены сорбционные методы концентрирования Pb(II), Cd(II) и Ni(II) при их определении в различных объектах. Отмечены их достоинства и недостатки. Методы сопоставлены по степени концентрирования, избирательности, доступности и удобству применения при анализе сложных природных и технических объектов. Показаны достоинства (избирательность, эффективность концентрирования, простота процессов сорбции и десорбции) использования ПКС с комплексообразующими группами, привитыми к полимерной матрице, для выделения (концентрирования) микроэлементов из природных и технических объектов сложного химического состава. Обоснована необходимость поиска, изучения и применения ПКС для концентрирования и выделения Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в анализе природных объектов, содержащих большие количества матричных макроэлементов.

Методика экспериментальных исследований. Систематически изучен класс полимерных комплексообразующих сорбентов разного строения, содержащих в своей структуре гидрокси-азо-ФАГ и *n*-заместители (X) разной электронной природы (H, Br, NO₂, NH₂, COOH, SO₃H, CH₃, AsO₃H₂), синтезированные под руководством Басаргина Н.Н. в Центральной химической лаборатории Института геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии РАН (ИГЕМ РАН). Полимерные комплексообразующие сорбенты были очищены известными способами. Шарообразные гранулы сорбента (0,5 – 1,0 мм) истирали в агатовой ступке до тонкодисперсного состояния, просеивали через сито 200 меш (0,074 мм). Полученный порошок сорбента использовался в данных исследованиях.

Структурная формула фрагмента полимерной молекулы сорбента:



Основными физико-химическими свойствами ПКС, важными для данной работы, являются: степень сорбции; $pH_{\text{опт}}$ и pH_{50} сорбции; время и температура сорбции; сорбционная емкость сорбента, избирательность действия сорбентов по отношению к матричным элементам, коэффициент распределения); устойчивость образующихся комплексов. Эти свойства в значительной степени определяют избирательность действия сорбентов. Сорбционные свойства обуславливаются содержанием комплексообразующих групп в единице массы полимера и свойствами этих групп.

Сорбцию элементов исследовали в статических условиях. Степень сорбции элементов (R) определяли по концентрации элемента после сорбции в фильтрате и (или) фазе сорбента. Степень сорбции элементов из приготовленных растворов [$V = 25$ мл, $m_{\text{Me}} = 25$ мкг, $m_{\text{сорбента}} = 25$ мг, 25 мг/мл раствора третьего компонента] определяли спектрофотометрически как в фильтрате с промывными водами, так и в элюате после десорбции минеральными кислотами. Величины $pH_{\text{опт}}$ и pH_{50} определяли графически в зависимости: степени извлечения элемента (R , %) от pH среды; оптимальное время и температуру сорбции при $pH_{\text{опт}}$ определяли, последовательно измеряя эти параметры; $СЕС_{\text{Me}}$ устанавливали, анализируя содержание элементов в сорбенте и равновесном растворе после сорбции в оптимальных условиях, меняя количество введенного элемента.

Оценка избирательности действия ПКС проведена по экспериментальным данным о массовых кратных количествах сопутствующих элементов, не мешающих сорбции изучаемого элемента (исходя из $R \geq 97\%$). Значения коэффициентов распределения D находили из изотерм сорбции, представляющих собой зависимость содержания сорбируемого катиона элемента в фазе сорбента при постоянной температуре от равновесной концентрации данного катиона в растворе. Для изучения устойчивости комплексов ($lg\beta$) был использован потенциометрический метод.

При изучении сорбции концентрацию элементов в анализируемых растворах определяли на спектрофотометре СФ-46 с применением органических

реагентов (арсеназо III – Pb(II), ксиленоловый оранжевый – Cd(II) и диметилглиоксим – Ni(II)). Значения pH растворов измеряли на иономере И-500 с погрешностью измерения $\pm 0,05$ ед. pH.

Оптимальные условия взаимодействия ПКС с ионами исследуемых элементов. Установлены оптимальные условия концентрирования элементов.

Получены результаты исследования условий концентрирования Pb(II), Cd(II) и Ni(II) сорбентами изучаемого класса. Сорбенты имеют ФАГ, способную реализовать только координационное число элемента, равное двум, т.е. связывая его по азо- и гидроксигруппе. Остальные связи элемента могут быть реализованы присоединением третьего лиганда в виде малой молекулы, имеющей комплексообразующие атомы или группы. Для Pb^{2+} , Cd^{2+} и Ni^{2+} координационное число обычно равно 4, в комплексах с сорбентом оно не реализуется, поэтому проведено изучение по введению третьего компонента с группой, способной к образованию связи с катионами. Выбор третьего компонента позволил проследить влияние этого компонента на сдвиг pH_{50} сорбции. При выборе третьего компонента для изучения сорбции Pb^{2+} и Cd^{2+} проведено исследование с нитрозамещенными фенолами (α - и γ -динитрофенол), а для Ni^{2+} с *n*-замещенными анилинами (*n*-нитроанилин и *n*-броманилин). Результаты приведены ниже.

При изучении маскирующего действия ряда агентов на сорбцию элементов комплексообразующими сорбентами нами установлен факт вхождения маскирующего (комплексообразующего) агента в комплекс. При этом мы исходили из следующих предпосылок: т.к. третий компонент входит в комплекс и влияет на pH его образования (сорбции), то изменение кислотно-основных свойств координирующего атома этого компонента должно проявиться на величине pH сорбции.

Предполагается, что координационная связь Pb(II), Cd(II) в разнолигандном комплексе образуется с азотом, обладающим большей основностью, чем азот, расположенный ближе к гидроксильной группе. В результате образуется шестичленный цикл, который более прочен, чем пятичленный. Pb^{2+} , Cd^{2+} имеют две валентные связи с атомами кислорода и одну координационную связь с атомом азота азогруппы. Четвертое координационное число Pb^{2+} , Cd^{2+} реализуется анионом из раствора: NO_3^- .

Поскольку никель(II) склонен к образованию прочных координационных связей с неподеленными парами азота, в качестве третьего компонента были

взяты *n*-замещенные анилина (*n*-нитроанилин и *n*-броманилин). Такой выбор третьего компонента позволяет выяснить влияние кислотно-основных свойств координирующей аминогруппы.

Для разработки методов концентрирования выбран сорбент, у которого заместитель увеличивает кислотные свойства ФАГ. В этом случае сорбент взаимодействует с катионом элемента в более кислой среде, которая противодействует посторонним элементам взаимодействовать с сорбентом.

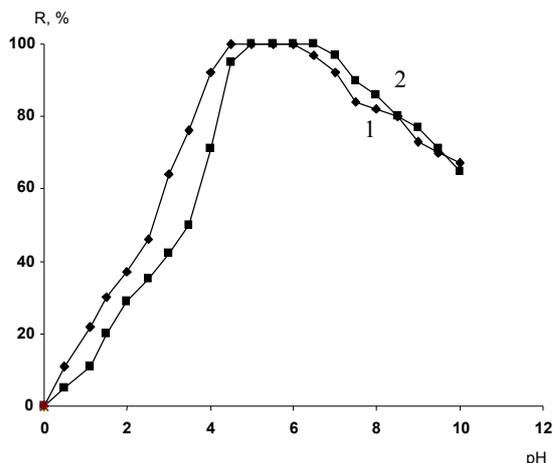


Рис. 1. Влияние третьего компонента (1 - *n*-нитроанилина, 2 - *n*-броманилина) на сдвиг pH сорбции катионов Ni^{2+} нитрозамещенным сорбентом [условия: 25 мг сорбента, 25 мкг Ni^{2+} , 25 мг/мл раствора третьего компонента; объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ C$; контроль сорбции: спектрофотометрия с диметилглиоксимом ($\lambda = 443$ нм, $l = 1$ см)].

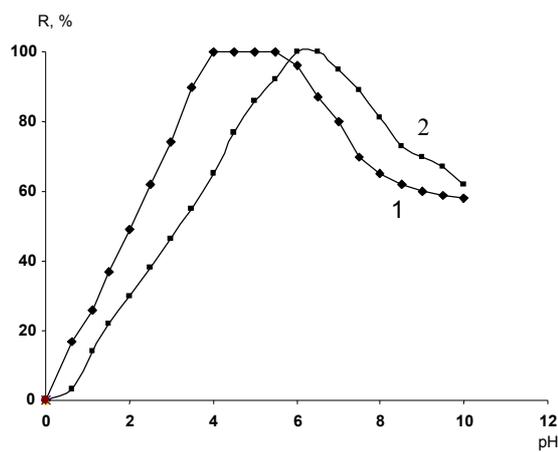


Рис. 2. Влияние третьего компонента (1 - *n*-нитроанилина, 2 - *n*-броманилина) на сдвиг pH сорбции катионов Ni^{2+} сульфозамещенным сорбентом [условия: 25 мг сорбента, 25 мкг Ni^{2+} , 25 мг/мл раствора третьего компонента; объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ C$; контроль сорбции: спектрофотометрия с диметилглиоксимом ($\lambda = 443$ нм, $l = 1$ см)].

При установлении влияния третьего компонента на сдвиг pH_{50} сорбции, проведены исследования на примере ПКС - полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол для Pb(II) и Cd(II) с α - и γ -динитрофенолом; для Ni(II) с *n*-нитроанилином и *n*-броманилином.

Из полученных результатов следует, что количественная сорбция Pb(II) сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол достигается с α -динитрофенолом при pH_{opt} 4,5 – 5,5 ($pH_{50} = 2,3$); для кадмия(II) с α -динитрофенолом при pH_{opt} 5,0 – 5,5 ($pH_{50} = 3$); с γ -динитрофенолом количественная сорбция свинца(II) наблюдается при pH 3,0 – 4,5 ($pH_{50} = 1,5$); кадмия(II) – 4,0 – 4,5 ($pH_{50} = 2,4$). Количественная сорбция свинца(II) и кадмия(II) на сорбенте полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол в

присутствии γ -динитрофенола достигается при $\text{pH}_{\text{опт}}$, соответственно, 5,0 – 5,5 ($\text{pH}_{50} = 2,0$); 6,0 – 6,5 ($\text{pH}_{50} = 2,6$); α -динитрофенола – 6,0 – 6,5 ($\text{pH}_{50} = 2,9$); 5,5 – 6,0 ($\text{pH}_{50} = 3,2$).

Количественная сорбция никеля(II) на сорбенте полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол (рис. 1) в присутствии *n*-нитроанилина достигается при $\text{pH}_{\text{опт}} = 4,5 – 6,0$ ($\text{pH}_{50} = 2,7$); в присутствии *n*-броманилина при $\text{pH}_{\text{опт}} = 5,5 – 6,5$ ($\text{pH}_{50} = 3,5$). Количественная сорбция никеля(II) на сорбенте полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол (рис. 2) достигается при $\text{pH}_{\text{опт}} = 4,0 – 5,5$ ($\text{pH}_{50} = 2,2$) в присутствии *n*-нитроанилина; в присутствии *n*-броманилина при $\text{pH}_{\text{опт}} = 6,0 – 6,5$ ($\text{pH}_{50} = 4,1$). Опыты проводили в оптимальных условиях при

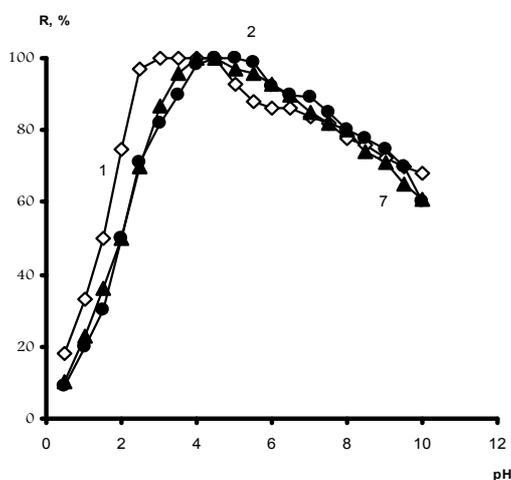


Рис. 3. Влияние pH среды на сорбцию катионов Pb^{2+} сорбентами № 1, 2, 7 [условия: 25 мг сорбента, 25 мкг Pb^{2+} , 25 мг/мл раствора γ -динитрофенола; объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$; контроль сорбции: спектрофотометрия с реагентом Арсеназо III ($\text{pH} 4,4$; $\lambda = 655 \text{ нм}$, $l = 1 \text{ см}$)].

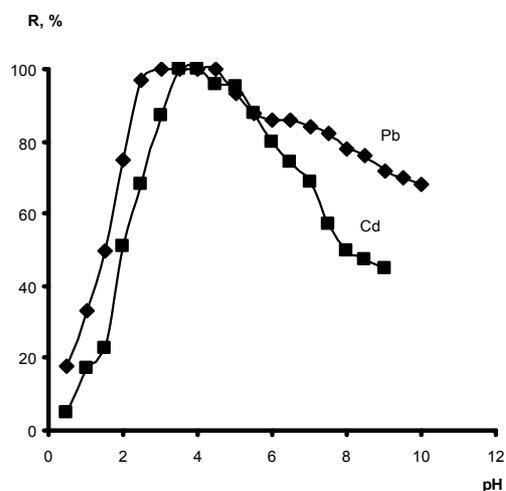


Рис. 4. Влияние pH среды на сорбцию катионов Pb^{2+} , Cd^{2+} сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензолом [условия: 25 мг сорбента, 25 мкг Pb^{2+} (Cd^{2+}), 25 мг/мл раствора γ -динитрофенола; объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$].

комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$). Заместитель нитрогруппа в *n*-замещенных анилина, в отличие от атома брома в *n*-положении, резко смещает pH_{50} сорбции в более кислую область. Введение в структуру сорбента электроноакцепторных заместителей приводит к смещению pH_{50} сорбции элементов в более кислую область.

Дальнейшее исследование класса ПКС с окси-азо-ФАГ со свинцом(II) и кадмием(II) проводили в присутствии γ -динитрофенола; с никелем(II) – *n*-нитроанилина, которые, исходя из полученных результатов, оказывают влияние на pH_{50} сорбции и смещают ее в более кислую область.

Таблица 1.

Физико-химические и аналитические характеристики сорбентов и сорбции Pb^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+}
($t = 20 \pm 2^\circ C$, $\mu = 1$, $R = 97 - 100 \%$)

№	Название сорбента	Третий компонент	Ξ^{n+}	pH_{opt}	pH_{50}	$lg\beta$	$СЕС_{ме}$, мг/г	Время τ , мин	$10^{-4} \cdot D$, мл/г
1.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	1	Pb^{2+}	3,0-4,5	1,5	6,84	15,20	15,0	2,5
		1	Cd^{2+}	4,0-4,5	2,4	7,30	9,47	15,0	2,8
		2	Ni^{2+}	4,5-6,0	2,7	6,40	14,27	20,0	2,1
2.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-аминобензол	1	Pb^{2+}	4,5-5,0	2,0	7,40	14,03	15,0	2,3
		1	Cd^{2+}	6,0-7,0	3,2	7,53	3,62	20,0	1,7
		2	Ni^{2+}	5,0-5,5	2,3	6,81	13,00	25,0	3,4
3.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-карбоксибензол	1	Pb^{2+}	4,5-5,5	2,5	7,12	11,30	15,0	2,7
		1	Cd^{2+}	6,5-7,0	3,7	7,90	5,37	25,0	2,2
		2	Ni^{2+}	6,0-7,0	2,5	7,00	10,60	25,0	2,0
4.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-бромбензол	1	Pb^{2+}	3,5-5,0	2,0	7,20	12,21	15,0	2,8
		1	Cd^{2+}	5,5-7,0	3,2	8,15	3,42	20,0	2,2
		2	Ni^{2+}	5,0-6,0	3,0	7,46	11,37	20,0	3,1
5.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-метилбензол	1	Pb^{2+}	5,0-5,5	2,0	7,40	9,06	30,0	2,4
		1	Cd^{2+}	8,0-8,5	4,9	8,20	5,00	25,0	1,7
		2	Ni^{2+}	6,0-7,0	3,8	7,72	8,00	25,0	1,9
6.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-бензол	1	Pb^{2+}	3,5-6,0	2,0	7,30	13,09	15,0	2,6
		1	Cd^{2+}	7,5-8,5	4,7	8,33	4,25	25,0	1,9
		2	Ni^{2+}	5,5-6,5	3,3	7,90	12,41	25,0	2,0
7.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	1	Pb^{2+}	4,0-4,5	2,0	7,10	14,85	15,0	2,6
		1	Cd^{2+}	5,5-6,5	2,6	8,63	7,60	15,0	2,5
		2	Ni^{2+}	4,0-5,5	1,9	8,00	15,04	20,0	2,1
8.	Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-арсонобензол	1	Pb^{2+}	4,0-4,5	1,7	7,03	10,26	20,0	3,4
		1	Cd^{2+}	7,0-7,5	3,3	8,70	2,93	25,0	1,6
		2	Ni^{2+}	4,5-5,5	2,0	8,25	9,25	25,0	2,7

[Обозначения: 1 - γ -динитрофенол; 2 - *n*-нитроанилин]

Установлено, что количественная ($R = 98 - 100 \%$) сорбция свинца(II) (рис. 1, 2) наблюдается в интервале pH_{opt} 3,5 – 6,0; кадмия(II) – 3,0 – 8,5; никеля(II) – 4,0 – 7,0. Лучшими кинетическими характеристиками при $t = 20 \pm 2^\circ C$ по отношению к свинцу(II) обладают сорбенты № 1, 2, 3, 4, 7, т.к. полнота сорбции ($R = 80 - 100 \%$) достигается за 15 мин; по отношению к кадмию(II) обладают сорбенты № 1, 7, т.к. полнота сорбции ($R = 80 - 100 \%$) достигается за 15 мин; по отношению к никелю(II) сорбенты № 1, 4, 7, т.к. на количественную сорбцию затрачивается 20 мин. Повышение температуры до

$60 \pm 2^\circ\text{C}$ вызывает незначительное сокращение времени сорбции, в среднем на 5 – 10 мин. Величины СЕС_{Me} для исследуемых сорбентов находятся в диапазоне 9,06 – 15,20 мг Pb/г сорбента, 2,93 – 9,47 мг Cd/г сорбента, 8,00 – 15,04 мг Ni/г сорбента. Полученные результаты представлены в табл. 1.

Для установления вероятного химизма сорбции были построены изотермы сорбции $a = f(c)$ (c – равновесная концентрация введенного элемента в растворе, мг/л; a – содержание иона в фазе сорбента, мг/г). Установлено, что для всех изученных систем «сорбент-элемент-третий компонент» изотермы линейны вплоть до точки насыщения, проекция этой точки на ось ординат совпадает с величиной СЕС_{Me} соответствующих сорбентов. Это свидетельствует о том, что после насыщения ФАГ сорбента катионом элемента сорбция заканчивается, т.е. в системе протекает хемосорбция, а не адсорбция поверхностью сорбента. На рис. 5 приведены изотермы сорбции кадмия(II) полимерными сорбентами № 1, 3, 7.

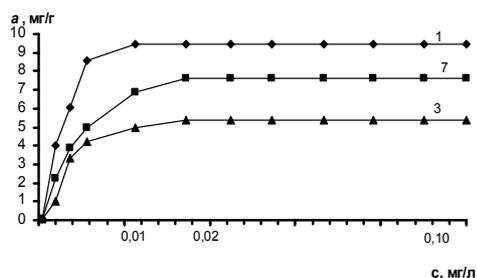


Рис. 5. Изотермы сорбции Cd^{2+} полимерными сорбентами № 1, 3, 7 [условия: 25 мг сорбента, 25 мг/мл раствора γ -динитрофенола, $\text{pH}_{\text{опт}}$, $\tau_{\text{опт}}$; объем раствора 25 мл, $t = 20 \pm 2^\circ\text{C}$].

Установлены корреляционные зависимости между физико-химическими свойствами ФАГ сорбентов и аналитическими параметрами его комплекса с изучаемыми элементами.

Установлены, описаны графически и математическими уравнениями количественные корреляции:

- кислотно-основные свойства ФАГ сорбентов ($\text{p}K_a$) – константы

устойчивости комплексов ($\lg\beta$);

- электронные константы Гаммета для заместителей (σ_n) – константы устойчивости комплексов ($\lg\beta$).

Сопоставление величин $\text{p}K_a$ с $\lg\beta$ комплексов указало на наличие количественных корреляций между $\lg\beta$ и $\text{p}K_a$ ФАГ сорбентов. Графически корреляции $\text{p}K_a - \lg\beta$ (рис. 6) представляет собой зависимости, описываемые уравнениями прямых:

для систем «свинец(II) – сорбент»
 $\text{p}K_a = 0,1634 \cdot \lg\beta + 6,6607$; $r = 0,994$;

$\text{p}K_a = 0,2574 \cdot \lg\beta + 6,2679$; $r = 0,972$;
 где r – коэффициент корреляции.

для систем «никель(II) – сорбент»

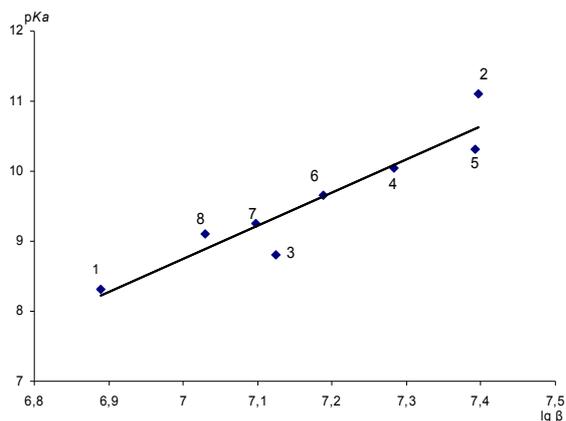


Рис. 6. Корреляции кислотно-основных свойств ФАГ сорбентов (pK_a) и константами устойчивости комплексов ($\lg\beta$) свинца(II).

Корреляционная зависимость электронные константы Гаммета для заместителей (σ_n) – константами устойчивости комплексов ($\lg\beta$) описывается уравнением прямой:

для систем «свинец(II) – сорбент»

$$\lg\beta = 0,1634 \cdot \sigma_n + 6,6607; r = 0,994;$$

для систем «кадмий(II) – сорбент»

$$\lg\beta = 0,1976 \cdot \sigma_n + 7,1857; r = 0,907;$$

для систем «никель(II) – сорбент»

$$\lg\beta = 0,2571 \cdot \sigma_n + 6,2679; r = 0,972,$$

где r – коэффициент корреляции.

Установленную линейную корреляцию можно использовать в качестве основы для проведения синтеза и применения полимерных сорбентов.

Разработка методик сорбционно-спектрофотометрического определения Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в анализе природных объектов. На основании сопоставления оптимальных условий сорбции, степени извлечения элементов, сорбционной емкости, учитывая доступность исходных продуктов для синтеза, себестоимости синтеза, для дальнейшего изучения выбран сорбент – полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол, в отношении количественного извлечения Pb(II) и Cd(II); и сорбент -полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол – в отношении Ni(II). Количественная сорбция Pb(II) наблюдается в интервале $pH_{\text{опт}}$ 3,0 – 4,5 в течении 15 мин; Cd(II) - в интервале 4,0 – 4,5 в течении 15 мин на сорбенте полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол; Ni(II) в интервале 4,0 – 5,5 в течении 20 мин сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензолом. Опыты проводили при

комнатной температуре ($20 \pm 2^\circ\text{C}$) и перемешивания на магнитной мешалке. Сорбционная емкость сорбентов: 15,20 мг Pb(II)/г сорбента №1; 9,47 мг Cd(II)/г сорбента полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол; 15,04 мг Ni(II)/г сорбента полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол. Данные сорбенты позволили проводить концентрирование элементов в течение небольшого промежутка времени при комнатной температуре. Повышение температуры до $60 \pm 2^\circ\text{C}$ вызывает незначительное сокращение времени сорбции, в среднем на 5 – 10 мин, но приводят к частичному разрушению комплексов. Разработанные методики включают десорбцию элементов из фазы сорбента после концентрирования, что позволяет снизить расход сорбента (10 – 15 циклов регенерации) и сократить время анализа, т.к. исключаются процессы озоления концентрата (сорбата) и растворения его зольного остатка. 100%-ная десорбция элементов из фазы сорбента достигается промыванием концентрата на бумажном фильтре «синяя лента» для Pb(II) и Cd(II) 10 мл 2М HNO₃; Ni(II) – 10 мл 4М HCl. Сложность определения элементов на уровне микроколичеств в выбранных объектах заключается в значительном влиянии матричных макрокомпонентов, снизить которое удастся хемосорбцией в кислой среде и, при необходимости, использованием разных количеств маскирующих агентов, подбираемых с учетом химического состава анализируемого образца. Мешающее влияние Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺ и др. устраняли введением сульфосалициловой кислоты, гидрофосфата и фторида натрия. Нами экспериментально установлены допустимые кратные по массе количества посторонних ионов, не мешающих сорбции изученных элементов, т.е. избирательность процесса сорбции.

Объектами для определения Pb(II) и Cd(II) в данной работе являются питьевые, природные, промышленные сточные воды; почвы; растительные объекты (ель, картофель, тыква, морковь, свекла); для Ni(II) – питьевые, природные и промышленные сточные воды; почвы.

Правильность разработанных методик проверена методом «введено-найдено» ($n = 5$; $P = 0,95$, $t = 2,78$) на стандартных образцах (табл. 2). В табл. 3 представлены метрологические характеристики ($n = 5$; $P = 0,95$, $t = 2,78$) комбинированных методик определения микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II).

Таблица 2.

Результаты оценки спектрофотометрического определения Pb(II), Cd(II) и Ni(II) после концентрирования методом «введено-найдено»
($n = 5$; $P = 0,95$)

Элемент	Содержание, мкг/л	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	s_r
Pb(II)	0	5,00	5,30±0,20	0,04
	10,00	10,00	20,40±0,30	0,01
Cd(II)	0	5,00	5,03±0,01	0,03
	10,00	10,00	21,50±0,03	0,04
Ni(II)	0	5,00	5,02±0,03	0,03
	10,00	10,00	20,14±0,04	0,02

Таблица 3.

Метрологические характеристики методик концентрирования, выделения и определения микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в природных водах ($n = 5$; $P = 0,95$)

Используемый сорбент	Катион	СЕС _{Ме} , мг/г	Предел обнаружения, мкг/л	$s_{r,min}$
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb ²⁺	15,20	0,01	0,03
	Cd ²⁺	9,47	0,01	0,01
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni ²⁺	15,04	0,03	0,02

Разработанные методики предварительного концентрирования элементов сорбентами полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол включают в себя следующие аналитические процедуры:

- пробоподготовка образцов, обеспечивающая перевод определяемых элементов в катионные формы;
- концентрирование катионов элементов в форме комплексов в оптимальных условиях сорбции изучаемых катионов элементов (pH_{opt} , время, температура сорбции, СЕС_{Ме});
- десорбция катионов элементов обработкой концентрата раствором минеральной кислоты;
- определение содержания элементов в пробе элюата методом спектрофотометрии с использованием органического реагента.

Разработана методика концентрирования Pb(II), Cd(II) сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол с последующим спектрофотометрическим определением в питьевых, природных и сточных

водах, растительных объектах, почвах. Содержание свинца(II) в элюате после десорбции определяли спектрофотометрически, используя органический реагент Арсеназо III (рН 4,4; $\lambda = 665$ нм; $l = 1$ см); кадмия(II) – ксиленоловый оранжевый (рН 6,2; $\lambda = 580$ нм; $l = 1$ см). Разработана методика концентрирования никеля(II) сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензолом с последующим спектрофотометрическим определением в питьевых, природных и сточных водах, почвах. Содержание никеля(II) в элюате после десорбции определяли спектрофотометрически, используя диметилглиоксим ($\lambda = 443$ нм; $l = 1$ см). Разработанные методики апробировали на анализе природных вод реки Ока и ее притоков (Орлик, Зуша); питьевых, а также сточных вод производственных предприятий г. Орла (табл. 4).

Таблица 4.

Определение элементов спектрофотометрическим методом после концентрирования сорбентами в воде р. Ока, Орлик, Зуша и сточных вод промышленных предприятий г. Орла. ($n = 5$; $P = 0,95$)

Используемый сорбент	Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Найдено, за вычетом добавки, мкг/л	s_r
1	2	3	4	5	6
р. Ока 4 км выше г. Орла (в черте п. Знаменка)					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	28,60±0,30	18,20±0,22	0,01
	Cd(II)	10,00	10,80±0,40	0,30±0,01	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	13,50±0,30	3,36±0,08	0,02
р. Ока ниже г. Орла					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	28,50±0,30	18,10±0,22	0,01
	Cd(II)	10,00	10,70±0,40	0,20±0,01	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	12,40±0,30	2,26±0,05	0,02
р. Ока в центре г. Орла					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	27,70±0,40	17,3±0,21	0,01
	Cd(II)	10,00	10,60±0,30	0,10±0,02	0,02

1	2	3	4	5	6
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	13,90±0,20	3,76±0,05	0,01
р. Орлик					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	29,50±0,40	19,10±0,24	0,01
	Cd(II)	10,00	11,40±0,30	0,90±0,03	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	15,70±0,30	5,56±0,14	0,02
р. Зуша					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	32,30±0,40	21,90±0,36	0,01
	Cd(II)	10,00	10,76±0,30	0,26±0,01	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	21,40±0,30	11,26±0,14	0,01
Сточные воды промышленных предприятий г. Орла					
ОАО «Протон»					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	30,40±0,40	20,00±0,25	0,01
	Cd(II)	10,00	16,30±0,60	5,80±0,21	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	24,50±0,30	14,36±0,18	0,01
ЗАО «Велор»					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	21,40±0,30	11,00±0,14	0,01
	Cd(II)	10,00	16,20±0,40	5,70±0,14	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	17,30±0,40	7,16±0,17	0,02
ОАО «ТГК-4» Орловская региональная регенерация					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	10,00	30,30±0,40	19,90±0,25	0,01
	Cd(II)	10,00	15,50±0,20	5,00±0,06	0,01
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	10,00	12,1±0,50	1,96±0,07	0,03

При анализе питьевых вод содержание определяемых элементов не обнаружено.

Разработана методика концентрирования (табл. 5), с последующим спектрофотометрическим определением свинца(II), кадмия(II) сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол в растительных объектах (картофель, морковь, свекла, тыква, ель).

Таблица 5.

Определение элементов-токсикантов в растительных объектах после предварительного концентрирования полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензолом ($n = 5; P = 0,95$)

Определяемый элемент	Объект		Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	Найдено, за вычетом добавки, мкг/л	s_r
1	2		3	4	5	6
Pb(II)	Картофель (клубни)		10,00	18,40±0,30	8,26±0,19	0,02
Cd(II)			10,00	13,50±0,40	3,00±0,11	0,03
Pb(II)	Тыква (тыквина)		10,00	17,10±0,30	6,96±0,17	0,02
Cd(II)			10,00	12,70±0,50	12,70±0,08	0,03
Pb(II)	Морковь	ботва	10,00	12,60±0,50	2,46±0,08	0,03
		корнеплод	10,00	17,40±0,20	7,26±0,08	0,01
Cd(II)	Морковь	ботва	10,00	14,50±0,40	4,00±0,09	0,02
		корнеплод	10,00	18,60±0,40	8,10±0,20	0,02
Pb(II)	Свекла	ботва	10,00	16,60±0,20	6,46±0,07	0,01
		корнеплод	10,00	22,80±0,30	12,40±0,15	0,01
Cd(II)	Свекла	ботва	10,00	15,8±0,40	5,30±0,13	0,02
		корнеплод	10,00	22,10±0,30	11,60±0,14	0,01
Pb(II)	Хвоинки ели	В центре г. Орла	10,00	22,70±0,30	12,30±0,30	0,01
		Около магистрали в г. Орле	10,00	24,20±0,50	13,70±0,34	0,02

Таблица 6.

Определение элементов-токсикантов в почвенных вытяжках после предварительного концентрирования полимерными сорбентами ($n = 5; P = 0,95$)

Сорбент	Определяемый элемент	Глубина отбора пробы, м	pH	Найдено, мкг/л	s_r
Центр г. Орла (сквер Комсомольцам)					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,2	7,0	0,28±0,01	0,03
	Cd(II)	0,2	7,0	0,98±0,02	0,02

1	2	3	4	5	6
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,2	7,0	1,46±0,03	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,4	6,9	4,14±0,05	0,01
	Cd(II)	0,4	6,9	0,72±0,01	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,4	6,9	1,13±0,04	0,03
г. Орел, район железнодорожного вокзала					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,2	6,5	2,79±0,03	0,01
	Cd(II)	0,2	6,5	0,31±0,01	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,2	6,5	1,65±0,04	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,4	6,5	3,96±0,09	0,02
	Cd(II)	0,4	6,5	0,76±0,03	0,04
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,4	6,5	1,71±0,02	0,01
г. Орел, Агробиологическая станция ОГУ					
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,2	6,7	2,06±0,05	0,02
	Cd(II)	0,2	6,7	0,24±0,01	0,04
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,2	6,7	0,94±0,02	0,02
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензол	Pb(II)	0,4	6,9	2,51±0,03	0,01
	Cd(II)	0,4	6,9	0,32±0,01	0,03
Полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензол	Ni(II)	0,4	6,9	2,14±0,05	0,02

Разработаны сорбционно-спектрофотометрические методики с предварительным концентрированием катионов свинца(II), кадмия(II) и никеля(II) из природных, промышленных сточных вод; растительного сырья (табл. 5), почвенных вытяжек (табл. 6) ПКС полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензолом и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензолом. Методики характеризуются экспрессностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения (0,01 – 0,03 мкг/мл) и высокой воспроизводимостью результатов, относительное стандартное отклонение s_r , 0,01 – 0,04 при содержании определяемых катионов на уровне $n \cdot 10^{-2}$ - $n \cdot 10^{-5}$ мг/л.

Разработанные методики количественного концентрирования, выделения и спектрофотометрического определения микроколичеств свинца(II), кадмия(II)

и никеля(II) в питьевых, природных, промышленных сточных водах апробированы в Отделе по контролю природных и сточных вод филиала ЦЛАТИ по Орловской области; комплексной лаборатории стандартных образцов ООО «Стандарт-сервис», г. Мценск; растительных объектов (картофель, морковь, свекла, тыква, ель), почв – в Лаборатории агроэкологии государственного научного учреждения Всероссийского НИИ селекции плодовых культур, что подтверждено соответствующей документацией.

ВЫВОДЫ

1. Рассмотрены сорбционные методы концентрирования Pb(II), Cd(II), Ni(II) при их определении в различных объектах. Отмечены достоинства и недостатки. Показаны преимущества (избирательность, эффективность извлечения, простота процесса сорбции и десорбции) использования полимерных сорбентов с различными функционально-аналитическими группами, привитыми к полимерной матрице, для концентрирования микроколичеств ионов из различных объектов сложного химического состава.

2. Систематически изучены параметры хемосорбции Pb(II), Cd(II), Ni(II) полимерными сорбентами, синтезированными на основе полистирола, содержащими в своей структуре гидрокси-азо-функционально-аналитические группы и различной электронной природы заместители в присутствии дополнительных монодентантных лигандов. Установлено, что изученные сорбенты количественно сорбируют Pb(II) при $pH_{\text{опт}}$ 3,5 – 6,0 в течении 15 – 30 мин.; Cd(II) – в интервале от 3,0 – 8,5 в течении 15 – 25 мин.; Ni(II) – в интервале 4,0 – 7,0 в течении 20 – 25 мин. При комнатной температуре и постоянном давлении. Величина $СЕС_{Me}$ для исследованных сорбентов находится в диапазоне 9,06 – 15,20 мг Pb(II)/г сорбента; 2,93 – 9,47 мг Cd(II)/г сорбента; 8,00 – 15,04 мг Ni(II)/г сорбента.

3. Экспериментально установлены для систем «сорбент-элемент-третий компонент» параметры оптимальной pH среды, при котором происходит образование тройной системы; выявлены факты смещения pH сорбции в кислую область благодаря влиянию структуры и свойств третьего компонента.

4. На основании экспериментальных данных выбраны условия количественной десорбции Pb(II), Cd(II) и Ni(II). Количественная десорбция этих элементов с сорбентов достигается промывкой на бумажном фильтре 10 мл 2М HNO₃ для Pb(II) и Cd(II); 10 мл 4М HCl – для Ni(II), что значительно

сокращает время анализа и позволяет многократно (10 – 15 циклов) использовать сорбенты.

5. Установленные, описаны графически и математическими уравнениями количественные корреляции:

- кислотно-основные свойства ФАГ сорбентов (pK_a) – константы устойчивости комплексов ($\lg\beta$);
- электронные константы Гаммета заместителей (σ_n) – константы устойчивости комплексов ($\lg\beta$).

Корреляции могут служить основой предсказания аналитических параметров изученного класса сорбентов и их комплексов, синтеза и применения новых сорбентов этого класса.

6. Разработаны методики предварительного концентрирования, выделения и спектрофотометрического определения микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II) сорбентами полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-нитробензолом и полистирол-(4-азо-1')-2'-гидрокси-5'-сульфобензолом, которые позволяют количественно ($R \geq 98\%$) с высоким коэффициентом концентрирования извлекать изученные катионы из больших объемов водных растворов в фазу сорбента массой 0,05 г. При этом концентраты компактны, удобны в транспортировке и хранении, подвергаются количественной десорбции малыми объемами растворов минеральных кислот, что позволяет сочетать концентрирование с определением разными инструментальными методами. Разработанные и апробированные на конкретных объектах сорбционно-спектрофотометрические методики характеризуются экспрессностью, избирательностью, низкими пределами обнаружения (0,01 – 0,03) и высокой воспроизводимостью результатов, относительное стандартное отклонение s_r , 0,01 – 0,04 при содержании определяемых катионов на уровне $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-5}$ мг/л.

7. Разработанные методики количественного концентрирования, выделения и спектрофотометрического определения микроколичеств Pb(II), Cd(II) и Ni(II) в питьевых, природных и сточных водах апробированы в Отделе по контролю природных и сточных вод филиала ЦЛАТИ по Орловской области; в комплексной лаборатории стандартных образцов ООО «Стандарт-сервис», г. Мценск; растительных объектов, почв – в Лаборатории агроэкологии государственного научного учреждения Всероссийского НИИ

селекции плодовых культур, что подтверждено соответствующей документацией.

Результаты исследований опубликованы в следующих работах:

1. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Предварительное концентрирование ПХС и спектрофотометрическое определение свинца в природных водах // Заводская лаборатория. Диагностика материалов, 2009, Т. 75, № 12, 2009. С. 7 – 10.
2. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Исследование реакции образования разнолигандных комплексов в системе полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензол-Pb²⁺-динитрофенол // Журн. неорг. химии. Т. 55, № 4, 2009. С. 594 – 597.
3. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Исследование оптимальных условий концентрирования никеля(II) полимерными комплексообразующими сорбентами с окси-азо-ФАГ на основе аминополистирола // Депонирование, ВИНТИ г. Москва, 2009, № 800 в 2009.
4. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.** Концентрирование ионов Cd²⁺ полимерными сорбентами с окси-азо-ФАГ в модельных растворах // Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: естественные, технические и медицинские науки. Т. 4(34), 2009. С. 20 – 24.
5. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.**, Кудинова В.В. Влияние третьего компонента на процесс сорбции катионов Ni²⁺ полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензолом. // Ученые записки Орловского государственного университета. Серия: естественные, технические и медицинские науки. Т. № 4 (38), 2010 г., С. 50 – 54.
6. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Исследование условий предварительного концентрирования свинца ПХС на основе *n*-замещенных фенолов на основе аминополистирольной матрице // II Международный Форум «Аналитика и аналитики» (22 – 26 сентября 2008 г.) Воронеж, 2008, С. 314.
7. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Определение никеля в сточных водах после предварительного концентрирования полимерным комплексообразующим сорбентом – полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-сульфобензолом // Актуальные проблемы

- химической науки, практики и образования: сборник статей I Международной научно-практической конференции (19 – 21 мая 2009 г.), Курск, 2009, С. 266 – 269.
8. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Определение свинца в растениях после предварительного концентрирования полимерными хелатообразующими сорбентами // Материалы IV Всероссийской научной конференции «Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья» (21-23 апреля 2009 г.), Барнаул, 2009, Т. 1, С. 278 – 280.
 9. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Предварительное концентрирование и определение свинца в картофеле полимерными сорбентами // Материалы Международной Интернет-конференции «Фундаментальные и прикладные исследования в АПК на современном этапе развития химии» (29 апреля 2009 г.), Орел, 2009, С. 80 – 83.
 10. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.**, Розовский Ю.Г. Определение оптимальных условий процесса хемосорбции никеля(II) ПХС на основе аминополистирола с окси-азо-ФАГ и *n*-заместителями // VII Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды – «Экоаналитика-2009» (21 – 27 июня 2009 г.), Йошкар-Ола», 2009, С. 166 – 167.
 11. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.**, Кузнецов Е.В. Предварительное концентрирование и определение свинца(II) сорбентом полистирол-(4-азо-1')-2'-окси-5'-нитробензолом // XII Российская молодежная научная конференция, посвященная 175-летию со дня рождения Д.И. Менделеева «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (20 – 24 апреля 2009 г.), Екатеринбург, 2009, С. 75.
 12. Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., **Чепелев С.В.** Определение свинца и кадмия в растениях полимерными сорбентами с окси-азо-ФАГ. // Всероссийская конференция «Третьи чтения, посвященные памяти профессора С.И. Ефремова» (23 – 25 сентября 2010 г.), Орел 2010, С.159 – 165.
 13. Оскотская Э.Р., Басаргин Н.Н., **Чепелев С.В.** Предварительное концентрирование и спектрофотометрическое определение кадмия(II)

ПКС в природных водах. // Актуальные проблемы химической науки, практики и образования: сборник статей II Международной научно-практической конференции (17 – 20 мая 2011 г.), Курск, 2011, С. 206 – 211.

Автор выражает искреннюю благодарность академику **Юрию Александровичу Золотову**, за поддержку и помощь при обсуждении результатов работы, и ценные замечания.

Автор выражает искреннюю благодарность своему учителю зав. кафедрой химии, доктору химических наук, профессору, Заслуженному работнику Высшей школы РФ **Эмме Рафаиловне Оскотской** за ценные советы, консультации и помощь при выполнении работы.