

УДК 54-414:[547.1'128+547.466.33]

## НОВЫЕ ХЕЛАТНЫЕ СОРБЕНТЫ: СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ СОРБЦИОННО-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

**Л.К. Неудачина<sup>1</sup>, А.В. Пестов<sup>2</sup>, Н.В. Баранова<sup>1</sup>, В.А. Старцев<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>ГОУ ВПО Уральский государственный университет им. А.М. Горького  
620083, Екатеринбург, просп. Ленина, 51  
[Ludmila.Neudachina@usu.ru](mailto:Ludmila.Neudachina@usu.ru)

<sup>2</sup>Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН  
620219, Екатеринбург, ГСП-147, ул. С. Ковалевской, 20

Поступила в редакцию 25 марта 2011 г.

Изучены физико-химические свойства хелатных сорбентов N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3). Определены константы кислотно-основной ионизации ( $pK_a$ ), концентрация функциональных групп ( $COE_{H^+}$ ), статическая обменная емкость по ионам переходных металлов ( $COE_{Me^{2+}}$ ) в интервале pH 5.5-8.0. Рассчитаны коэффициенты распределения и селективности. Показана возможность группового извлечения ионов переходных металлов сорбентами 1 и 3 (pH 5.0-8.0), селективного извлечения ионов меди(II) сорбентом 1 (pH 3.0-4.5) и сорбентом 2 (pH 5.5-7.0). Изучена кинетика сорбции и возможность интенсификации этого процесса микроволновым излучением. Показана принципиальная возможность как группового концентрирования ионов переходных металлов из разбавленных растворов (сорбент 3), так и селективного выделения отдельных их представителей на сорбентах 1 и 2.

**Ключевые слова:** хелатообразующий сорбент, ионы переходных металлов, N-(2-карбоксиэтил)аминополистирол, N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирол, N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин, константа кислотно-основной ионизации, статическая обменная емкость, коэффициент распределения, коэффициент селективности, микроволновое излучение.

**Неудачина Людмила Константиновна** – к.х.н., профессор, зав. кафедрой аналитической химии Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

**Область научных интересов:** свойства и аналитическое применение координационных соединений новых комплексонов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот; физико-химические свойства хелатных сорбентов на органической и неорганической матрицах и их применение для разделения и концентрирования ионов переходных металлов.

Автор более 80 статей, 2 авторских свидетельств СССР и 3 патентов РФ.

**Пестов Александр Викторович** – к.х.н., старший научный сотрудник лаборатории органических материалов Института органического синтеза им. И.Я. Постовского УрО РАН.

**Область научных интересов:** синтез и координационные свойства функциональных производных аминов.

Автор более 40 статей и 4 патентов РФ.

**Баранова Наталья Викторовна** – научный сотрудник НИИ ФПМ Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

**Область научных интересов:** физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты и их применение для концентрирования и разделения ионов переходных металлов.

Автор 1 статьи.

**Старцев Василий Александрович** – магистр второго года обучения химического факультета Уральского государственного университета им. А.М. Горького.

**Область научных интересов: физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты и их применение для концентрирования и разделения ионов переходных металлов с последующим сорбционно-спектроскопическим определением в водных растворах.**

## ВВЕДЕНИЕ

Содержание таких элементов как медь, никель, кобальт и цинк нормируется во многих объектах. Предельно-допустимые концентрации этих элементов для вод различного назначения по меди колеблются от 1 до 0.001 мг/дм<sup>3</sup>, по кобальту и никелю от 0.1 до 0.01 мг/дм<sup>3</sup>, по цинку от 5 до 0.01 мг/дм<sup>3</sup> [1, 2]. В ряде пищевых продуктов, особенно предназначенных для детского питания, отдельно нормируется содержание меди, которая в малых концентрациях участвует в процессах кроветворения, а при содержании выше порогового значения может оказывать токсическое действие. Для определения низких содержаний ионов переходных металлов применяют методы атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Однако определение содержаний на уровне ПДК и ниже в пробах сложного химического состава с высоким содержанием солей даже такими методами может быть затруднено. Для уменьшения матричных помех, улучшения предела обнаружения и метрологических характеристик методов применяют предварительное разделение и концентрирование элементов, в частности широко используются сорбенты с иминодиацетатными группами типа Chelex 100, Dowex A-1, Amberlite IRC-748 [3-11]. Эти сорбенты практически всегда применяют для группового концентрирования ионов переходных металлов, поскольку их сродство к ионам меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) практически одинаково. По этой причине работы по синтезу сорбентов, селективных по отношению к ионам переходных металлов, активно проводятся и в настоящее время [4, 6, 12-15]. Ранее нами были синтезированы органические реагенты класса N-арил-3-аминопропионовых кислот, которые обладают очень высокой избирательностью к ионам меди(II). Изучение светопоглощения и люминесцентных свойств этих реагентов позволило разработать методики определения средних содержаний меди в продуктах металлургического производства [16, 17], сложнооксидных материалах [18], объектах окружающей среды [19] и пищевых продуктах [20].

Выигрыш в селективности реагентов этого класса обусловлен тем, что в них вместо ацетатных фрагментов присутствуют пропионатные и замена пятичленных циклов, присут-

ствующих во всех комплексах, содержащих иминодиацетатные группы, на шестичленные, конечно приводит к уменьшению устойчивости комплексов. Однако при этом реализуется принцип достижения высокой селективности: минимальное удовлетворение геометрических и донорно-акцепторных требований центрального иона при возможно полном неудовлетворении требований всех остальных ионов металлов. По сути, этот принцип является одним из вариантов известного в химии способа дифференцирования свойств ряда химических соединений путем их ослабления [21]. В случае бидентатных лигандов эффекты избирательности наблюдаются редко. Для повышения селективности рекомендуется синтез асимметричных органических реагентов для искажения координационных полиэдров и создание органических реагентов, образующих с центральным ионом предпочтительно комплексы 1:1. Рентгеноструктурный анализ монокристаллов комплексов реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот [22, 23] показал, что координационные полиэдры меди(II) искажены. N-арил-3-аминопропионовые кислоты, не имеющие заместителей в бензольном ядре, проявляют себя как тридентатные, остальные координационные возможности иона меди(II) реализуются за счет взаимодействия с монодентатными лигандами, в качестве которых могут выступать молекулы воды или растворителя, из которого кристаллизовались комплексы. Преимущественно образуются комплексы состава 1:1. Избирательность реагентов класса N-арил-3-аминопропионовых кислот к ионам меди оказалась настолько высока, что при фотометрической регистрации сигнала определению меди не мешают 1000-кратные избытки ионов никеля [16], а при флуориметрическом – 500-кратные [19]. Логическим продолжением этих работ явился проведенный нами синтез сорбентов, в которых на различных матрицах были закреплены функциональные группы иминодипропионовой кислоты [15]. Причем в качестве основного ожидаемого свойства сорбентов нами подразумевалась селективность выделения индивидуальных ионов переходных металлов, в частности, ионов меди(II).

Целью данной работы является изучение физико-химических свойств новых полимерных хелатообразующих сорбентов с функциональными группами иминодипропионовой кислоты с целью установления возможности их применения для сорбционного концентрирования ионов переходных металлов из водных растворов.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Хелатообразующие сорбенты N-(2-карбоксиэтил)аминополистирол (**сорбент 1**) на основе линейного полистирола и N-(2-карбоксиэтил)-аминометилполистирол (**сорбент 2**) на основе сополимера стирола и дивинилбензола (2 % ДВБ) получали и идентифицировали согласно работе [15]. Структуры продуктов представлены на рис. 1, степень функционализации аминогруппами составила 0.7 и 0.11 соответственно. Степень карбоксиэтилирования аминогрупп (**СКЭ**) 2 в обоих случаях. N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламин (**сорбент 3**) синтезировали по методике: смесь 0.47 г (0.005 моль) полиаллиламина гидрохлорида (Sigma-Aldrich), 0.76 мл (0.01 моль) акриловой кислоты, 0.28 г (0.005 моль) гидроксида калия и 0.72 мл дистиллированной воды гомогенизировали и нагревали 24 ч при 70 °С. Затем к гелю добавляли 0.28 г (0.005 моль) гидроксида калия и 2 мл дистиллированной воды, гомогенизированный раствор осаждали 10 мл ацетона. Осадок отфильтровывали, промывали ацетоном, сушили при комнатной температуре до постоянной массы и подвергали горячей экстракции этанолом 24 ч. Выход продукта составлял 1.2 г. Найдены следующие концентрации компонентов, % мас.: С - 39.21; Н - 4.43; N - 5.27; К - 27.83. Для формулы  $C_9H_{13}NO_4K_2$  вычислено, % мас.: С - 38.99; Н - 4.69; N - 5.05; К - 28.16. ИК-спектр представлен следующими полосами поглощения,  $cm^{-1}$ : 1722 (COOH), 1583 (COO<sup>-</sup>), 1499 (NH<sup>+</sup>) [24].

Опыт повторяли таким же образом, но после нейтрализации геля к смеси добавляли 0.04 мл эпихлоргидрина в 3 мл ацетонитрила и перемешивали 24 ч при комнатной температуре. Осадок отфильтровывали, промывали водой до отсутствия в промывных водах ионов Cl<sup>-</sup>. Таким образом, для сорбента 3 степень функционализации аминогруппами составила 1, степень карбоксиэтилирования аминогрупп – 2 (рис. 1). Данный сорбент синтезирован нами впервые.

В работе использовали реактивы квалификации «ч.д.а.». Растворы хлорида меди(II), хлорида никеля(II) и хлорида кобальта(II) с концентрацией 0.1 моль/дм<sup>3</sup> готовили растворением навесок  $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ ,  $NiCl_2 \cdot 6H_2O$  и  $CoCl_2 \cdot 6H_2O$  в дистиллированной воде. Точную концентрацию приготовленных растворов устанавлива-

ли комплексометрически. Раствор хлорида цинка(II) готовили из металлического цинка (99.99 % мас.) по известной методике [25]. Растворы с меньшей концентрацией готовили разбавлением исходных растворов.

Константы ионизации ( $pK_a$ ) функциональных групп сорбентов определяли методом потенциометрического титрования одной навески для сорбента 1 и отдельных навесок для сорбентов 2 и 3 бескарбонатным раствором гидроксида калия с концентрацией 0.01 моль/дм<sup>3</sup> с ионной силой раствора  $\mu = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> (KCl). Считали, что равновесие установилось, если pH раствора над сорбентом не изменялось во времени. Концентрацию функциональных групп (СОЕ<sub>н</sub><sup>+</sup>) определяли методом обратного потенциометрического титрования.

Изучение зависимости сорбции ионов переходных металлов от pH проводили в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании в течение 24 часов из растворов при совместном присутствии определяемых ионов с концентрацией каждого  $n \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> в интервале pH 3.0-9.0 из аммиачно-ацетатных буферных растворов.

Изотермы сорбции получены в статических условиях при периодическом перемешивании в течение 24 часов при pH 6.0-7.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор) из индивидуальных растворов ионов переходных металлов с концентрацией от  $1 \cdot 10^{-4}$  до  $2.5 \cdot 10^{-2}$  моль/дм<sup>3</sup>.

Изучение скорости сорбции ионов переходных металлов проводили в статических условиях методом ограниченного объема при периодическом перемешивании из растворов при совместном присутствии определяемых ионов с концентрацией каждого  $n \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> при pH 6.0-7.0 (аммиачно-ацетатный буферный раствор).

Концентрацию ионов переходных металлов в растворе над сорбентом определяли атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен-воздух на спектрометре SOLAAR M6 «Thermo Electron Corporation». Количество сорбированного иона металла устанавливали по разности концентраций определяемого иона в растворе над сорбентом до и после сорбции. Значение pH растворов контролировали с помощью иономера И-130.М, оснащенного стеклянным (ЭСЛ-43-07) и насыщенным хлорсеребряным (ЭВЛ-1М3.1) электродами.

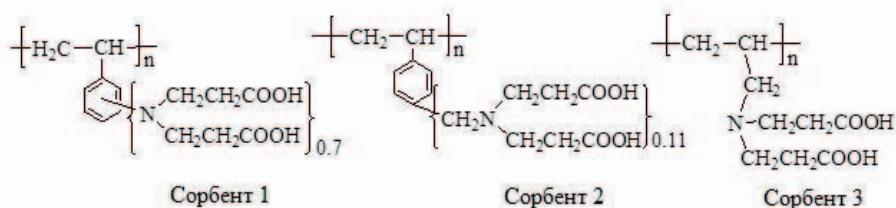


Рис. 1. Структурные формулы сорбентов 1, 2 и 3

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Большое количество публикаций по кислотно-основным свойствам сорбентов, содержащих иминодиацетатные группировки [26-29], не внесло окончательной ясности в проблему определения констант кислотной ионизации. Все сорбенты, содержащие ковалентно закрепленные на полимерной матрице ионогенные (хелатные) группы являются полиэлектролитами, для которых величина  $pK_a$  не является постоянной величиной и возрастает с ростом степени ионизации  $\alpha$ , а так же зависит от концентрации фонового электролита, в отличие от  $pK_a$ , например уксусной кислоты. Объясняется такая зависимость  $pK_a$  от степени ионизации  $\alpha$  тем, что с ростом  $\alpha$  происходит накопление отрицательного заряда на поверхности ионита и изменяется его набухаемость, что затрудняет нейтрализацию оставшихся кислотных или основных групп. Поэтому, во-первых, все опре-

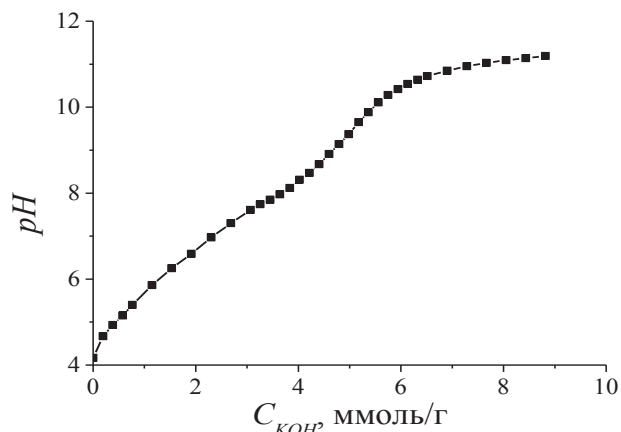


Рис. 2. Кривая потенциометрического титрования сорбента 1 ( $C_{\text{кон}} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\mu = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl)

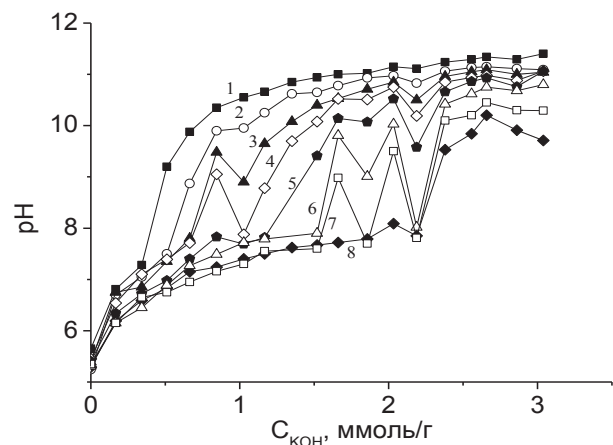


Рис. 3. Кривые потенциометрического титрования сорбента 2 ( $C_{\text{кон}} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\mu = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl), зарегистрированные через разные промежутки времени, дни: 1 - 1, 2 - 2, 3 - 3, 4 - 4, 5 - 5, 6 - 7, 7 - 9, 8 - 14

деляемые из данных потенциометрического титрования константы, являются условными, во-вторых, существенное значение для выбора расчетной формулы имеет плотность заселения цепей полимера функциональными группами. Поэтому для каждого типа сорбентов должна быть проведена проверка применимости выбранного способа расчета.

Исследуемые сорбенты являются полиамфолитами (рис. 1), и это сказывается на форме кривых титрования, которые идут полого (рис. 2-4). Для сорбента 1 скачки хорошо видны только на дифференциальных кривых (рис. 5). Наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом у сорбента 2 и отсутствие бензольных колец у сорбента 3 приводит к повышению основности неподеленной пары электронов атома азота. В результате этого скачки составляют 2 единицы pH и хорошо видны на интегральных кривых титрования (рис. 3, 4). Неизменность кривой потенциометрического титрования наступает через 9 суток у сорбента 2 и 6 суток у сорбента 3. Подобное поведение характерно для сшитых полимеров [4, 9, 10, 26-29].

Большинство исследователей [28-30] для расчета величин констант ионизации в случае полиэлектролитов применяют модифицированное уравнение Гендерсона-Гессельбаха

$$p\bar{K}_a = pH - m \lg \frac{\alpha}{1-\alpha},$$

которое дает возможность рассчитать условную константу ионизации  $p\bar{K}_a$ . Величина  $m$  характеризует силу электростатического взаимодействия функциональных групп в полимере, и чем больше их концентрация, тем больше значение  $m$ .

Поскольку величины констант ионизации зависят от степени нейтрализации  $\alpha$ , то в ряде работ [26, 28-31] утверждается, что зависимость

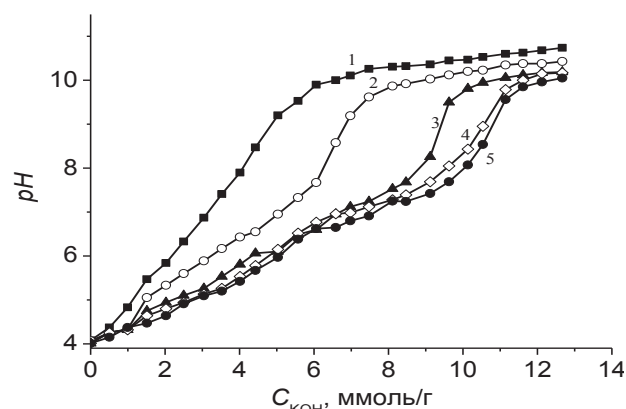


Рис. 4. Кривые потенциометрического титрования сорбента 3 ( $C_{\text{кон}} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\mu = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl), зарегистрированные через разные промежутки времени, дни: 1 - 1.5, 2 - 2, 3 - 4, 4 - 6, 5 - 10

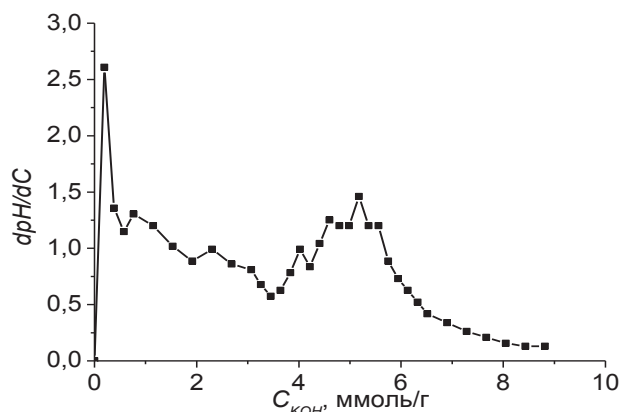


Рис. 5. Дифференциальная кривая потенциометрического титрования сорбента 1 ( $C_{\text{кон}} = 0.01$  моль/дм<sup>3</sup>,  $\mu = 0.1$  моль/дм<sup>3</sup> KCl)

$pK = f(\alpha)$  в целом более точно описывает кислотно-основные свойства ионитов, чем индивидуальные константы ионизации, соответствующие той или иной степени нейтрализации. Экстраполяцией функции  $pK = f(\alpha)$  на  $\alpha \rightarrow 0$  можно найти значение  $pK_a$  ионита, соответствующее его состоянию до взаимодействия с титрантом.

Зависимость  $pK_a = f(\alpha)$  для сорбента 1 имеет слабовыраженный S-образный вид (рис. 6).

Однако в интервале  $\alpha$  от 0.2 до 0.9 с ростом степени ионизации константы изменяются незначительно. Аналогичные зависимости были получены для сорбентов 2 и 3, и вычислены средние значения условных констант ионизации функциональных групп для каждого сорбента (табл. 1).

Значения констант ионизации сорбентов 1-3 отличаются от констант ионизации мономерных аналогов (табл. 1), что может быть обуслов-

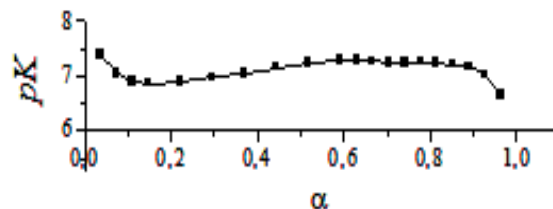


Рис. 6. Зависимость  $pK_a$  от степени ионизации  $\alpha$  для сорбента 1

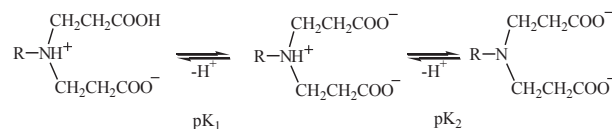


Рис. 7. Схема ионизации функциональных групп сорбентов с иминодипропионатными группами

лено макромолекулярной природой полимерных хелатных лигандов и их сшитой структурой.

Сопоставление полученных в данной работе констант ионизации функциональных групп сорбентов 1-3 со схемами ионизации иминоацетатных сорбентов [26, 27, 32] и мономерных аналогов [32, 33] позволило отнести единственный скачок на кривых титрования сорбентов 1 и 2 (рис. 2 и 3) к ионизации бетаинового протона аминогруппы (рис. 7). Диссоциацию карбоксильных групп из данных потенциометрического титрования зафиксировать не удалось. Два скачка на кривой титрования сорбента 3 (рис. 4) можно отнести к ионизации протона карбоксильной группы и бетаинового протона аминогруппы (рис. 7).

Обменная емкость по ионам водорода и исследуемым ионам металлов относится к ха-

Таблица 1

Физико-химические характеристики сорбентов и их мономерных аналогов

Сорбент или мономер	$pK_1$	$pK_2$	$\text{COE}_{\text{H}^+}$ , ммоль/г	Литература
Сорбент 1	-	$7.07 \pm 0.04$	5.4-7.5	[наст.]
Сорбент 2	-	$7.37 \pm 0.11$	1.0-1.7	[наст.]
Сорбент 3	$4.65 \pm 0.06$	$7.06 \pm 0.04$	11.1	[наст.]
Иминодипропионовая кислота	4.11	9.61	Не определяется	[32]
Анилиндипропионовая кислота	$3.89 \pm 0.02$	$6.41 \pm 0.07$	Не определяется	[33]
Бензилиминодиуксусная кислота	2.24	8.90	Не определяется	[32]
АНКБ-50	$4.8 \pm 0.1$	$9.2 \pm 0.2$	Нет данных	[34]
АНКБ-10	$5.8 \pm 0.1$	$8.6 \pm 0.2$	2.7 – 3.6	[34]
Wofatit MC 50	$4.2 \pm 0.1$	$9.7 \pm 0.2$	Нет данных	[35]
Dowex A-1	$3.10 \pm 0.07$	$9.12 \pm 0.05$	3.7	[26, 35]

Таблица 2

Сорбционная емкость (СОЕ) сорбентов по ионам переходных металлов

Сорбент	СОЕ, ммоль/г				Литература
	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Zn(II)	
Сорбент 1	1.73	1.34	1.22	0.96	[наст.]
Сорбент 2	0.09	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется	[наст.]
Сорбент 3	3.30	1.22	0.79	0.68	[наст.]
Dowex A-1	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[36]
Chelex 100	1.45	Нет данных	Нет данных	Нет данных	[36]
Lewatit TP207	1.35	1.53	1.75	1.28	[35]

рактическим, необходимым для аттестации любого сорбента [36, 37]. Кроме того, сорбенты используются в сорбционно-спектрометрических методах не только для концентрирования микроэлементов, но и для отделения матричных элементов, и тогда вопрос о величине сорбционной емкости выступает на первый план. Если

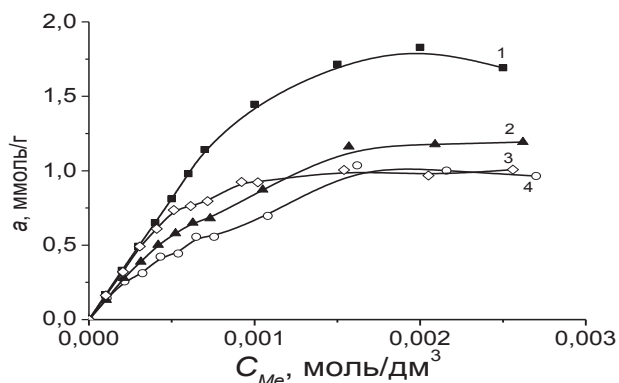


Рис. 8. Изотермы сорбции ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) на сорбенте 1, аммиачно-ацетатный буферный раствор pH 6.5-7.0: 1 - ионы меди(II); 2 - ионы никеля(II); 3 - ионы цинка(II); 4 - ионы кобальта(II)

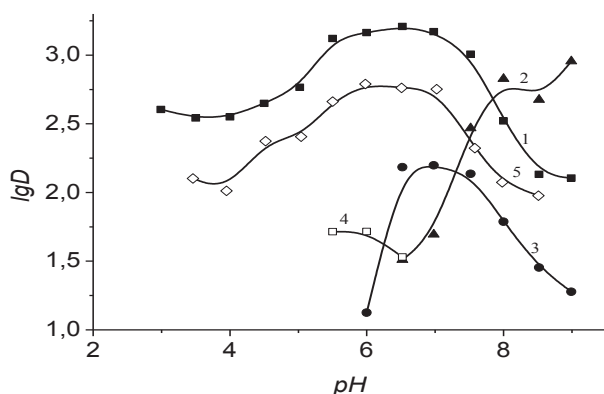


Рис. 9. Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH раствора на сорбенте 1: 1 - медь(II),  $C_{Cu^{2+}} = 5.61 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 2 - кобальт(II),  $C_{Co^{2+}} = 4.23 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 3 - никель(II),  $C_{Ni^{2+}} = 5.67 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 4 - цинк(II),  $C_{Zn^{2+}} = 4.54 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; на сорбенте 2: 5 - медь(II),  $C_{Cu^{2+}} = 5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

предполагается сорбировать матричные компоненты, то нужны высокоемкостные сорбенты [38]. В том случае, когда нужно обеспечить селективное выделение микрокомпонентов, специально готовят низкоемкостные сорбенты, не сорбирующие матричные элементы [39].

Из данных потенциометрического титрования для каждого сорбента определена статическая обменная емкость по ионам водорода ( $COE_{H^+}$ ) (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены значения  $COE_{H^+}$  для сорбентов с иминодиацетатными группами, производимыми в промышленном масштабе. В результате того, что сорбенты 1 и 3 синтезированы на основе линейных матриц, они имеют более высокие значения  $COE_{H^+}$ , чем сорбенты типа Chelex 100 и сорбент 2, которые синтезированы на основе сшитой полимерной матрицы - сополимера стирола и дивинилбензола (ДВБ). Вторым фактором, значительно понижающим значение  $COE_{H^+}$  для сорбента 2, является низкая степень функционализации по сравнению с таковой для сорбентов 1 и 3.

Для определения обменной емкости по исследуемым ионам переходных металлов и селективности получены изотермы сорбции на

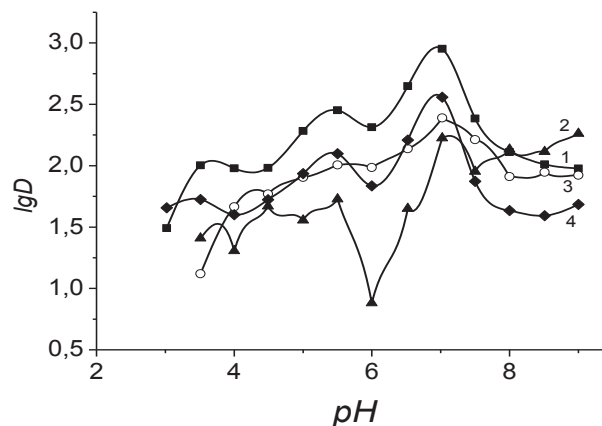


Рис. 10. Зависимость коэффициентов распределения ионов переходных металлов от pH растворов на сорбенте 3: 1 - медь(II),  $C_{Cu^{2+}} = 4.90 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 2 - кобальт(II),  $C_{Co^{2+}} = 4.34 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 3 - никель(II),  $C_{Ni^{2+}} = 5.21 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>; 4 - цинк(II),  $C_{Zn^{2+}} = 4.79 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>

индивидуальных растворах исследуемых ионов металлов. На рис. 8 представлены изотермы сорбции для сорбента 1. Аналогичные изотермы были получены для сорбентов 2 и 3.

В табл. 2 приведены значения статической обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1-3 в сравнении с промышленно производимыми сорбентами.

Значения обменной емкости по ионам переходных металлов для сорбентов 1 и 3, синтезированных на основе линейных матриц, сопоставимы или выше по сравнению с сорбентами, синтезированными на основе сополимера стирола и дивинилбензола - сорбент 2, Dowex A-1, Chelex 100 и Lewatit TP207.

Различие в селективности исследуемых сорбентов наглядно иллюстрируют графические зависимости коэффициентов распределения элементов в фазе сорбента от pH раствора (рис. 9, 10).

Максимальная сорбция ионов переходных металлов при совместном их присутствии в эквивалентных количествах из аммиачно-ацетатных буферных растворов наблюдается в интервале pH 5.5-8.0. Полученные данные хорошо согласуются с реакционной способностью мономерных ариламинопропионовых кислот, для которых оптимальное значение pH комплексообразования лежит в интервале 5.5-8.0 [16, 33]. Зависимость сорбции ионов переходных металлов от pH раствора имеет достаточно сложный характер (рис. 9, 10), что характерно для аминополикарбоксильных хелатообразующих сорбентов, например Dowex A-1 [4, 7-10, 40-49]. Возможными причинами этого являются смещение равновесия реакции комплексообразования из-за изменения концентрации электронодонорных групп в фазе сорбента и изменение

констант устойчивости комплексов ионов переходных металлов с функциональными группами сорбента [31].

Полученные зависимости позволяют выбрать оптимальные интервалы pH для группового и избирательного извлечения ионов переходных металлов исследуемыми сорбентами (табл. 3).

Хотя интервалы pH максимального извлечения ионов переходных металлов для сорбентов 1 и 3 перекрываются, но высокие значения коэффициентов распределения ионов меди(II) по сравнению с коэффициентами распределения ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II) указывает на то, что сорбент 1 является более селективным по отношению к ионам меди(II), чем сорбент 3. В случае сорбента 1, в интервале pH от 3.0 до 4.5 заметной сорбции ионов никеля(II), кобальта(II), цинка(II) не наблюдается и поэтому можно селективно извлекать ионы меди(II). Сорбент 2 является селективным по отношению к ионам меди(II).

Значения коэффициентов распределения исследованных ионов при оптимальных значениях pH проведены в табл. 4. Сравнение полученных нами величин коэффициентов распределения с соответствующими характеристиками сорбентов с иминодиацетатными группами [41-49] (табл. 5) позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, литературные данные хорошо иллюстрируют тот факт, что величины коэффициентов распределения очень сильно зависят от концентрации сорбируемых ионов. Поэтому для одних и тех же сорбентов существует такой разброс численных значений коэффициентов распределения. Между тем не во всех оригинальных публикациях приводятся концентрации ионов. Во-вторых, наибольшие

**Таблица 3**

Оптимальные интервалы pH сорбции ионов

Ион	Сорбент 1	Сорбент 2	Сорбент 3
Cu <sup>2+</sup>	5.5-7.5	5.5-7.0	6.5-7.5
Ni <sup>2+</sup>	6.5-7.5	Не сорбируется	6.5-7.5
Co <sup>2+</sup>	7.5-9.0	Не сорбируется	6.5-7.5
Zn <sup>2+</sup>	5.5-6.5	Не сорбируется	6.5-7.5

**Таблица 4**

Коэффициенты распределения из растворов при совместном присутствии ионов переходных металлов

Сорбент	pH	Коэффициенты распределения, см <sup>3</sup> /г			
		Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
Сорбент 1	5.0	584	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	1484	158	49	Не сорбируется
Сорбент 2	5.0	881	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	1915	Не сорбируется	Не сорбируется	Не сорбируется
Сорбент 3	5.0	192	80	36	86
	7.0	894	245	168	361

Таблица 5

Коэффициенты распределения некоторых ионов переходных металлов на аминокарбоксильных сорбентах

№ п/п	Сорбент	рН	Коэффициенты распределения, см <sup>3</sup> /г				Литература
			Cu <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	
1	Amberlite IRC-748 (C <sub>Me</sub> =0.07 моль/дм <sup>3</sup> )	5.0	1.4	1.15	1.0	Нет данных	[41]
2	Amberlite IRC-718	6.0	Нет данных	250.6	Нет данных	Нет данных	[43]
3	Amberlite IRC-718	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	193	[46]
4	Chelex 100	2.5	2056	Нет данных	77	127	[47]
5	Chelex 100	4.0-4.5	1.7·10 <sup>5</sup>	2.9·10 <sup>4</sup>	Нет данных	Нет данных	[48]
6	Chelex 100 (C <sub>Ni</sub> =10 <sup>-3</sup> моль/дм <sup>3</sup> )	5.0	Нет данных	6·10 <sup>5</sup>	Нет данных	Нет данных	[42]
7	Chelex 100 (C <sub>Ni</sub> =10 <sup>-5</sup> моль/дм <sup>3</sup> )	5.0	Нет данных	2·10 <sup>6</sup>	Нет данных	Нет данных	[42]
8	Chelex 100	7.5	Нет данных	Нет данных	Нет данных	208	[43]
9	Dowex A-1.	6.0	Нет данных	5.6·10 <sup>5</sup>	Нет данных	Нет данных	[44]
10	Dowex A-1.	5.0	~10 <sup>5</sup>	~10 <sup>5</sup>	~10 <sup>3</sup>	~10 <sup>3</sup>	[45]
11	Пол-ДЭТАТА (C <sub>Me</sub> =7.8·10 <sup>-8</sup> моль/дм <sup>3</sup> )	5.0	~10 <sup>6</sup>	~10 <sup>6</sup>	~10 <sup>5</sup>	~10 <sup>5</sup>	[50-52]

коэффициенты распределения (~10<sup>6</sup> см<sup>3</sup>/г для меди(II) и никеля(II), ~10<sup>5</sup> см<sup>3</sup>/г для кобальта(II) и цинка(II)) приводятся для сорбентов пол-ДЭТАТА с функциональными группами диэтиленотриаминотетрауксусной кислоты [50-52]. Они соответствуют концентрации сорбируемых ионов 7,8·10<sup>-8</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Равновесие в таких растворах можно исследовать только с применением радионуклидов, что и было сделано авторами. Если работать со стабильными изотопами, то для получения достоверных результатов приходится использовать более высокие исходные концентрации 1.56·10<sup>-6</sup> моль/дм<sup>3</sup>, они соответствуют коэффициентам распределения (5-6)·10<sup>4</sup> см<sup>3</sup>/г [51]. В-третьих, полученные нами коэффициенты распределения сопоставимы по величине с данными для лучших образцов сорбентов с иминодиацетатными группами. Следует отметить, что в табл. 4 нами приведены коэффициенты распределения для растворов, содержащих одновременно все исследуемые ионы при исходной концентрации 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Определение коэффициента распределения для иона меди(II) из ее индивидуального раствора при концентрации 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup> и рН=7 дает

величину 1,3·10<sup>6</sup> см<sup>3</sup>/г. Это значение выше, чем литературные данные по сорбенту пол-ДЭТАТА.

Распределение ионов переходных металлов в фазе сорбентов 1 и 3 в условиях максимальной сорбции позволяет получить ряды селективности: Cu(II) – 80 % > Ni(II) – 14 % > Co(II) – 3 % = Zn(II) – 3 % (сорбент 1, рН=6.5); Cu(II) – 47 % > Zn(II) – 24 % > Ni(II) – 17 % > Co(II) – 12 % (сорбент 3, рН=7.0). Низкая селективность сорбента 3 по отношению к ионам меди(II) может быть следствием алифатической природы матрицы, что способствует повышению основности аминогруппы. В случае сорбента 2 наличие метиленового мостика между атомом азота иминодипропионатной группы и бензольным кольцом так же повышает основность атома азота, но преобладающим фактором, видимо, является высокая степень сшивки матрицы и небольшая концентрация функциональных групп в фазе сорбента 2 (табл. 1). Это приводит к высокой селективности его по отношению к ионам меди(II).

Для оценки возможности количественного отделения ионов меди от других ионов переходных металлов рассчитаны коэффициенты селективности (табл. 6). Как известно [53], количественное разделение смеси двух элемен-



Таблица 6

Коэффициенты селективности для сорбентов Dowex A-1 и Chelex 100

Dowex A-1			Chelex 100			Литература
$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$	
126	0.615	4.40	130	0.61	0.40	[36, 37]

Таблица 7

Коэффициенты селективности для сорбентов 1, 2 и 3 при совместном присутствии ионов переходных металлов (аммиачно-ацетатные буферные растворы)

Сорбент	pH	Коэффициенты селективности		
		$\beta_{Cu/Zn}$	$\beta_{Co/Zn}$	$\beta_{Ni/Zn}$
Сорбент 1	5.0	$\gg 10^3$	Не сорбируется	Не сорбируется
	7.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
Сорбент 2	5.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
	7.0	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$	$\gg 10^3$
Сорбент 3	5.0	2.22	0.42	0.93
	7.0	2.47	0.46	0.68

тов методом селективной сорбции достигается, если коэффициенты распределения ( $D_M$ ) сорбируемых и несорбируемых ионов имеют следующий порядок:  $D_{M1} > 100-300$  и  $D_{M2} < 3-10$ , а  $D_{M1}/D_{M2} \geq 10-30$ . Наиболее близко этим условиям соответствует сорбент 1 (табл. 6). При значении pH, соответствующем максимальной сорбции (5.0 и 7.0), коэффициенты селективности по ионам меди(II) относительно иона цинка оцениваются как величины  $\gg 10^3$ . Более точный расчет невозможен, потому что ионы цинка в этих условиях на сорбенте 1 не извлекаются. По литературным данным [36, 37, 53] для иминодиацетатных сорбентов (табл. 7) эти величины не превышают 150. Таким образом, на сорбенте 1 можно проводить количественное отделение ионов меди(II) от ионов кобальта(II), никеля(II) и цинка(II). Это важно для тех вариантов сорбционно-спектро-

скопического метода, когда для конечного определения ионов металлов используются менее селективные, чем атомная абсорбция, но более дешевые способы конечного определения, например, спектрофотометрия, люминесценция или диффузное отражение.

Время установления равновесия при совместном присутствии ионов переходных металлов в растворе для их количественного извлечения сорбентами 1 и 3 составляет не менее 48 часов (рис. 11). В случае же сорбента 2 равновесие устанавливается за 2-2.5 часа (рис. 12).

По литературным данным [4, 31, 49] время установления равновесия сорбции на хелатных сорбентах, производных иминодиуксусной кислоты, может составлять от 3 до 30 суток, что оказывается неудобным для решения некоторых аналитических задач. В последнее время для

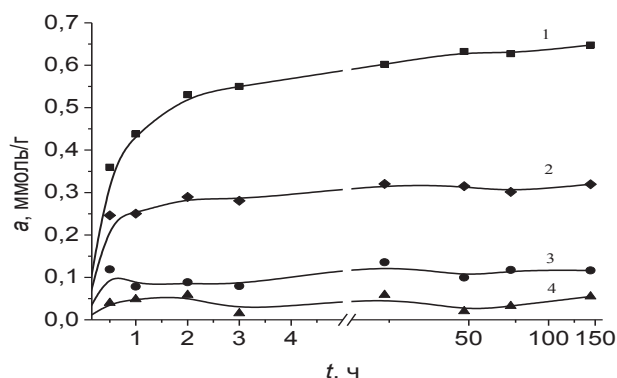


Рис. 11. Зависимость концентрации ионов переходных металлов от времени  $t$  в фазе сорбента 1 при периодическом перемешивании ( $C_{Me} = 1.5 \cdot 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>, pH = 6.80): 1 - ионы меди(II); 2 - ионы цинка(II); 3 - ионы никеля(II); 4 - ионы кобальта(II)

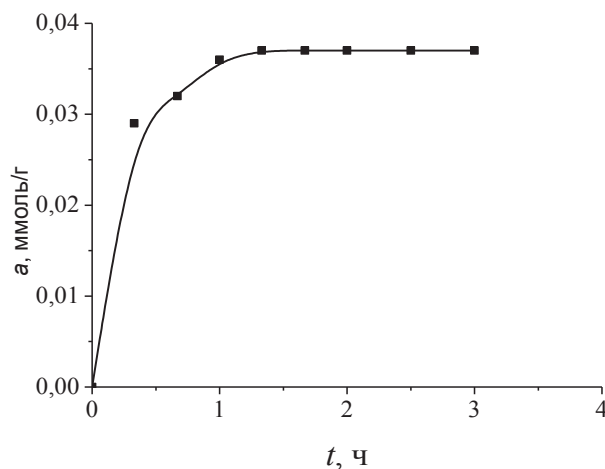


Рис. 12. Зависимость концентрации ионов меди(II) в фазе сорбента 2 от времени  $t$  при постоянном перемешивании ( $C_{Cu^{2+}} = 4.85 \cdot 10^{-5}$  моль/дм<sup>3</sup>)

интенсификации процессов сорбции металлов применяют микроволновое излучение (МВИ) [54]. Например, в работе [55] МВИ используют для интенсификации сорбции ионов благородных металлов на различных сорбентах.

Для интенсификации сорбции ионов переходных металлов на сорбентах 1 и 3 нами была использована микроволновая система закрытого типа MARS 5. Известно, что воздействие МВИ сопровождается нагревом. По результатам предварительного термогравиметрического анализа сорбентов установили, что до 100 °С потеря массы незначительна и происходит вследствие наличия адсорбированной воды. Заметная убыль массы сорбентов начинается при температуре выше 120 °С. Разложение сорбента 1 происходит при температуре 464.5 °С, сорбента 3 – при 453 °С. Для изучения влияния МВИ на скорость сорбции ионов переходных металлов были выбраны температуры 50 и 80 °С.

Установлено, что под влиянием МВИ время сорбции для обоих сорбентов сократилось и составляет не более 50 мин, в которые входят следующие операции: сборка автоклавов, нагрев в течение 5 мин до необходимой температуры, выдержка при заданной температуре в течение 20 мин, охлаждение в течение 5 мин и отделение сорбента от раствора путем фильтрования (рис. 13).

При этом за 50 минут достигается такая же степень извлечения ионов переходных металлов, которая получается без МВИ за 72 часа. Однако под влиянием МВИ с ростом температуры происходит увеличение степени извлечения всех ионов переходных металлов, что ухудшает селективность исследуемых сорбентов, но способствует лучшему групповому извлечению ионов переходных металлов. Таким образом, в качестве оптимальных условий для дальнейшего сорбционного концентрирования под действием МВИ были установлены температура 50 °С и время выдержки 20 минут.

Как известно [4, 9, 31], для регенерации катионитов и полиамфолитов чаще всего исполь-

зуют хлороводородную кислоту с концентрацией 1-3 моль/дм<sup>3</sup> в зависимости от емкости сорбента и заряда ионов. Редко используют разбавленные серную и азотную кислоты, так как эти кислоты являются сильными окислителями.

Нами установлено, что достаточно одной промывки в хлороводородной кислоте с концентрацией 1 моль/дм<sup>3</sup> в случае сорбентов 1 и 2, и хлороводородной кислоте с концентрацией 2 моль/дм<sup>3</sup> в случае сорбента 3 для полной десорбции ионов переходных металлов.

В данной работе проведен предварительный эксперимент по концентрированию ионов меди(II) при помощи сорбента 1 из водного раствора, содержащего ионы меди, никеля, кобальта, цинка, марганца и железа на уровне или ниже предела обнаружения метода пламенной ААС с применением МВИ для интенсификации процесса сорбции. Исследуемый раствор (1 дм<sup>3</sup>) имел значение pH 6.5-7.0, соответствующее максимуму сорбции ионов меди(II) на данном сорбенте. Количество сорбента – 1 г. Время контакта – 1 час. Затем сорбент был отделен от раствора фильтрованием. После этого его поместили в стакан, залили хлороводородной кислотой соответствующей концентрации и перемешивали в течение 1 часа. Содержание ионов меди(II) в полученном растворе определяли атомно-абсорбционным методом в пламени. Введено меди(II) – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, найдено меди – 0,01 мг/дм<sup>3</sup>, предел обнаружения метода ААС – 0,03 мг/дм<sup>3</sup>. Как видно из полученных результатов, показана принципиальная возможность использования сорбента 1 для селективного извлечения ионов меди(II) из разбавленных растворов. В последующем исследованные в данной работе сорбенты могут быть использованы как в проточно-инжекционных системах, так и в варианте разделения фаз фильтрованием или центрифугированием в зависимости от степени оснащённости лаборатории и способа отбора проб. При анализе объектов окружающей среды процесс концентрирования может быть осуществлен в полевых условиях, а в стационарной лаборатории – анализ концентрата.

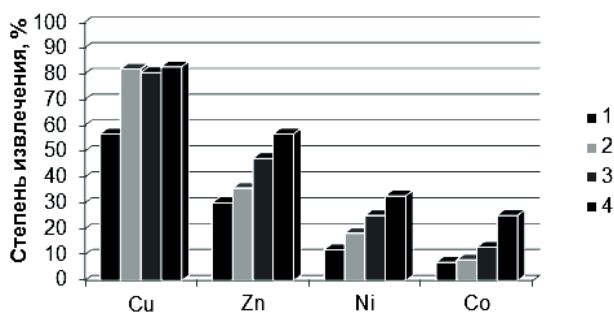


Рис. 13. Степень извлечения ионов переходных металлов сорбентом 1: 1 – без МВИ, 1 час; 2 – без МВИ, 3 суток; 3 – МВИ 50 °С, 40 мин; 4 – МВИ 80 °С, 50 мин

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены основные физико-химические характеристики новых хелатообразующих сорбентов N-(2-карбоксиэтил)аминополистирола (сорбент 1), N-(2-карбоксиэтил)аминометилполистирола (сорбент 2) и N-(2-карбоксиэтил)полиаллиламина (сорбент 3). Заметным преимуществом сорбентов, содержащих иминодипропионатные функциональные группы по сравнению с сорбентами, содержащими иминодиацетатные группы (Chelex 100, Dowex A-1 и т.п.) являются высокая концентрация функциональных групп (сорбенты 1 и 3), достаточно вы-

сокая селективность сорбентов по отношению как группе ионов переходных металлов (сорбенты 1 и 3), так и к ионам меди(II) (сорбенты 1 и 2) в интервале pH 3.0-8.0, высокая скорость установления равновесия и возможность интенсификации процесса сорбции при помощи МВИ, а так же достаточная легкость регенерации при помощи хлороводородной кислоты с концентрацией 1-2 моль/дм<sup>3</sup>.

Показана принципиальная возможность использования новых хелатных сорбентов с иминодипропионатными группами для группового концентрирования ионов меди(II), никеля(II), кобальта(II) и цинка(II) из разбавленных растворов при их совместном присутствии сорбентами 1 и 3 (pH 5.0-8.0), а так же селективного извлечения ионов меди(II) сорбентом 1 (pH 3.0-4.5) и сорбентом 2 (pH 5.5-7.0) с последующим спектроскопическим определением данных ионов в концентрате.

*НИР выполнена при поддержке Федерального агентства по образованию в рамках ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы (ГК № П278 от 23 июля 2009 г.)»*

## ЛИТЕРАТУРА

- СанПиН 2.1.4.1074-01 «Питьевая вода. Гигиенические требования к качеству воды централизованных систем питьевого водоснабжения. Контроль качества». М.: Минздрав РФ, 2001. 88 с.
- ГОСТ 9.314. Единая система защиты от коррозии и старения. Вода для гальванического производства и схемы промывок. Общие требования. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. 14 с.
- Camel V. Solid phase extraction of trace elements // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58, № 7. P. 1177–1233.
- Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Моросанова Е.И., Дмитриенко С.Г. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа // Успехи химии. 2005. Т. 74, № 1. С. 41-66.
- Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П. Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 6, № 3. С. 203-217.
- Prasada Rao T., Kala R., Daniel S. Metal ion-imprinted polymers—Novel materials for selective recognition of inorganics // Analyt. Chim. Acta. 2006. V. 578, № 2. P. 105–116.
- Adsorption of divalent heavy metal ions onto IDA-chelating resins: simulation of physicochemical structures and elucidation of interaction mechanisms / L. Panpan [et al.] // Talanta. 2010. V. 81, № 1-2. P. 424–432.
- Vassileva E., Furuta N. Application of iminodiacetate chelating resin muromac A-1 in on-line preconcentration and inductively coupled plasma optical emission spectroscopy determination of trace elements in natural waters // Spectrochim. Acta. Part B. 2003. V. 58, № 8. P. 1541–1552.
- Zaimawati Z., Michael J. N. Ion-exchange equilibria of Ni<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup> and Mg<sup>2+</sup> with iminodiacetic acid resin Amberlite IRC-748 // Hydrometallurgy. 2009. V. 99, № 3-4. P. 175-180.
- Palant A. A., Gracheva O. M., Bryukvin V. A. Sorption extraction of cobalt ions from nitrate media by the iminodiacetate chelating resins Lewatit TR-207 and TR-260 // Russian Metallurgy (Metally). 2006, № 6. P. 496–499.
- Manuel M., Manuel J.E., Cerda V. Application of flowing stream techniques to water analysis. Part III. Metal ions alkaline and alkaline-earth metals, elemental and harmful transition metals, and multielemental analysis // Talanta. 2004. V. 63, № 2. P. 201–223.
- Adsorption performances and mechanisms of the newly synthesized N,N-di(carboxymethyl) dithiocarbamate chelating resin toward divalent heavy metal ions from aqueous media / Xiao Sheng J. [et al.] // J. of Hazardous Materials. 2009. V. 167, № 1-3. P. 589–596.
- Synthesis and application of a new chelating resin functionalized with salicylaldehyde for the determination of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Mn(II) ions in water samples by flame atomic absorption spectrometry / Ş. Tokalioğlu [et al.] // Microchim. Acta. 2008. V. 162, № 1-2. P. 87–92.
- Басаргин Н.Н., Оскотская Э.Р., Чеброва А.В., Розовский Ю.Г. Сорбция цинка полимерными хелатообразующими сорбентами и ее применение в анализе природных вод // Ж. аналит. химии. 2008. Т. 63, № 3. С. 231-237.
- Синтез и физико-химические свойства хелатных сорбентов с функциональными группами N-арил-3-аминопропионовых кислот / Л.К. Неудачина [и др.] // Известия Академии наук. Серия хим. 2006. № 5. С. 800-806.
- N-арил-3-аминопропионовые кислоты – селективные реагенты для определения меди в продуктах металлургического производства / Л.К. Неудачина [и др.] // Ж. аналит. химии. 2005. Т. 60, № 3. С. 271-277.
- Спектрофотометрическое определение меди в сплавах с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-панизидином / Ю.А. Скорик [и др.] // Аналитика и контроль. 1998. Т. 2. № 2. С. 23-28.
- Спектрофотометрическое определение меди в La(Sr)M<sub>1-x</sub>Cu<sub>x</sub>O<sub>3</sub> (M-Co,Mn) с N,N-ди(2-карбоксиэтил)-3,4-ксилидином / Ю.А. Скорик [и др.] // Заводская лаборатория. 2001. Т. 67, № 3. С. 15-16.
- Люминесцентные свойства некоторых N-арил-3-аминопропионовых кислот и их применение для определения меди(II) в питьевой и

- сточной воде / Н.В. Печищева [и др.] // Доклады Академии наук. 2006. Т. 408, № 2. С. 199-203.
20. Люминесцентный метод определения меди в сухих молочных смесях для детского питания / Е.В. Осинцева [и др.] // Заводская лаборатория. 2006. Т. 72, № 9. С. 11-15.
21. Котов А.В. Комплексный подход к анализу факторов, определяющих селективность взаимодействия органических реагентов с катионами металлов // Ж. аналит. химии. 1988. Т. 43, № 5. С. 937-951.
22. О селективности анилиндипропионовых кислот к ионам меди (II). Синтез и кристаллическая структура  $[\text{CuAdp}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 1/3\text{CH}_3\text{OH} \cdot 1/6\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , Adp=анилин-N,N-ди-3-пропионат / Ю.А. Скорик [и др.] // Ж. неорганической химии. 2003. Т. 48, № 2. С. 246-25123.
23. Synthesis, XRD structure and properties of diaqua(p-toluidine-N,N-di-3-propionato)copper(II) dihydrate  $[\text{Cu}(\text{p-Tdp})(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  / Yu.A. Skorik [et al.] // Polyhedron. 2002. V.21, № 27-28. P. 2719-2725.
24. Идентификация органических соединений / Р. Шрайнер [и др.] // М.: Мир, 1983. 704 с.
25. ГОСТ 10398-76. Реактивы и особо чистые вещества. Комплексонометрический метод определения содержания основного вещества. М.: ФГУП Стандартиформ, 2008. 18 с.
26. Szabadka Ö. Determination of the protonation constants of a chelating resin containing iminodiacetic acid groups // Talanta. 1982. V. 29, № 3. P. 183-187.
27. Description of the protonation equilibria of complex forming resin by donnan and by the site interaction models a comparison of calculation methods / E. Högfeltd [et al.] // Reactive & Functional Polymers. 1998. V. 38, № 2-3. P. 113-126.
28. Sorption mechanism of trace amounts of divalent metal ions on chelating resin containing iminodiacetic acid groups / M. Pesavento [et al.] // Anal. Chem. 1993. V. 65, № 3. P. 2522-2527.
29. Soldatov V.S., Sosinovich Z.I., Korshunova T.A., Mironova T.V. Acid-base properties of ion exchangers. I. Optimising of potentiometric titration of ion exchangers exemplified by carboxylic acid resins // Reactive and Functional Polymers. 2004. V. 58, № 1. P. 3-12.
30. Morlay C., Cromer M., Mougino Y., Vittori O. Potentiometric study of Cu(II) and Ni(II) complexation with two high molecular weight poly(acrylic acids) // Talanta. 1998. V. 45, № 6. P. 1177-1188.
31. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
32. Дятлова Н.М., Темкина В.Я., Попов К.И. Комплексоны и комплексонаты металлов. М.: Химия, 1988. 544 с.
33. Скорик Ю.А., Неудачина Л.К., Вшивков А.А. Корреляционный анализ кислотно-основных и комплексообразующих свойств N,N-ди(2-карбоксиэтил)анилинов // Ж. общ. химии. 1999. Т. 69, № 2. С. 296 – 301.
34. Кислотно – основные свойства иминодиацетатных амфотерных ионитов / Н.Н. Маторина [и др.] // Сорбция и хроматография. Сб. статей. М.: Наука, 1979. С. 122-125.
35. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Химия, 1984. 173 с.
36. Лурье А.А. Хроматографические материалы (справочник). М.: Химия, 1978. 440 с.
37. Chelex 100 and Chelex 20 chelating ion exchange resin. Instruction Manual. Bio-Rad Laboratories. 2000 Alfred Nobel Dr., Hercules, CA 94547.
38. Bilba D, Bejan D., Tofan L. Chelating sorbents in inorganic chemical analysis // Crotica Chemica Acta. 1998. V. 71, № 1. P. 155-178.
39. Noresson B., Hashemi P., Olin A. Effect of capacity on the preconcentration of trace metals and matrix elimination by an iminodiacetate chelating adsorbent // Talanta. 1988. V. 46, № 5. P. 1051-1063.
40. Салдадзе К.М., Копылова-Валова В.Д. Комплексообразующие иониты. М.: Химия, 1980. 335 с.
41. Dinu M.V., Dragan E.S. Heavy metals adsorption on some iminodiacetate chelating resins as a function of the adsorption parameters // Reactive & Functional Polymers. 2008. V. 68, № 9. P. 1346-1354.
42. Leinonen H., Lehto J. Ion-exchange of nickel by iminodiacetic acid chelating resin Chelex 100 // Reactive & Functional Polymers. 2000. V. 43, № 1-2. P. 1-6.
43. Agrawal A., Sahu K.K. Separation and recovery of lead from a mixture of some heavy metals using Amberlite IRC 718 chelating resin // J. of Hazardous Materials. 2006. V. B133, № 1-3. P. 299-303.
44. Sides J.L., Kenner C.T. Effect of pH and ionic strength on the distribution coefficients of alkaline earth metals and nickel with chelating ion-exchange resins // Anal. Chem. 1966. V. 38, № 6. P. 707-711.
45. Leyden D.E., Underwood A.L. Equilibrium studies with the chelating ion-exchange resin Dowex A-1 // J. Phys. Chem. 1964. V. 68, № 8. P. 2093-2097.
46. Malla M.E., Alvarez M.B., Batistoni D.A. Evaluation of sorption and desorption characteristics of cadmium, lead and zinc on Amberlite IRC-718 iminodiacetate chelating ion exchanger // Talanta. 2002. V. 57, № 2. P. 277-287.
47. Samczynsky Z. Ion exchange behavior of selected elements on Chelex 100 resin // Solvent Extraction and Ion Exchange. 2006. V. 24, № 5. P. 781-794.
48. Brajter K., Grabarek J. Application of triethylenetetramine to the separation of metal ions on selective exchange resin Chelex 100 // Talanta. 1976. V. 23, № 11-12. P. 876-878.
49. Displacement mechanism of binary competitive adsorption for aqueous divalent metal ions onto a novel IDA-chelating resin: isotherm and kinetic mod-

eling / L. Li [et al.] // Water research. 2011. V. 45, № 3. P. 1177-1188

50. Сравнение сорбционной способности гетероцепных и привитых аминокарбоксильных полимеров / Г.И. Цизин [и др.] // Ж. неорганической химии. 1988. Т. 33, № 10. С. 2617-2621.

51. Ковалев И.А., Сорокина Н.М., Цизин Г.И. Выбор эффективного сорбента для динамического концентрирования тяжелых металлов из растворов // Вестн. Моск.Ун-та. Сер. 2. Химия. 2000. Т. 41, № 5. С. 309-314.

52. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Примене-

ние в неорганическом анализе. М.: Наука. 2007. 320 с.

53. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. В 2-х томах. М.: Мир, 1985. Т. 1. 545 с.

54. Kubrakova I. V., Toropchenova E. S. Microwave heating for enhancing efficiency of analytical operations (Review) // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 14. P. 1509–1519.

55. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов // Ж. аналит. химии. 2007. Т. 62, № 7. С. 679-696.

## NEW CHELATING SORBENTS: PROPERTIES AND APPLICATION FOR SORPTION – SPECTROSCOPIC DETERMINATION OF TRANSITION METAL IONS

*L.K. Neudachina<sup>1</sup>, A.V. Pestov<sup>2</sup>, N.V. Baranova<sup>1</sup>, V.A. Starcev<sup>1</sup>*

*<sup>1</sup>Gorky Ural State University  
51 Lenin Avenu, Ekaterinburg 620083, Russia  
Ludmila.Neudachina@usu.ru*

*<sup>2</sup>Postovsky Institute of Organic Synthesis of Russian Academy of Sciences (Ural Division)  
20 S. Kovalevskyya Street, Ekaterinburg 620219, Russia*

Physico-chemical properties of chelating sorbents N-(2-carboxyethyl)aminopolysteren (sorbent 1), N-(2-carboxyethyl)-aminometilpolysteren (sorbent 2) and the newly synthesized N-(2-carboxyethyl)poliallilamine (sorbent 3). The constants of acid – basic ionization (pKa) and concentration functional groups ( $SE_{H^+}$ ), the static exchange capacity of transition metal ions ( $SE_{Me^{2+}}$ ) are defined in the pH range 5.5 - 8.0. Calculated distribution coefficients and selectivity. With the help of sorbents 1 and 3 in the pH range 5.0 - 8.0 you can remove a group of transition metal ions and selectively extract copper ions (II) can be using the sorbent 1 (pH 3.0 - 4.5) and sorbent 2 (pH 5.5 - 7.0). The possibility of microwave intensify the sorption process on sorbents are investigate. Was conducted a probe concentration of transition metal ions on sorbents from tap water and carried out their atomic - absorption determination.

**Keywords:** chelating sorbent, transition metal ions, N-(2-carboxyethyl)aminopolysteren, N-(2-carboxyethyl)aminometilpolysteren, N-(2-carboxyethyl)poliallilamine, constant of acid – basic ionization, static exchange capacity, distribution coefficient, selectivity factor, microwave radiation, atomic - absorption spectroscopy.