

КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИМ МОДИФИЦИРОВАННЫМ СОРБЕНТОМ

Р.З. Зейналов, С.Д. Татаева, Н.И. Атаева

*Дагестанский государственный университет, 367000 Дагестан,
Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43-а
anchemist@yandex.ru*

Поступила в редакцию 3 июля 2012 г.,
после исправлений – 9 ноября 2012 г.

Синтезирован модифицированный сорбент путем иммобилизации антипирина-2СООН на высокоосновном анионите. Изучены сорбционные, комплексобразующие и кинетические характеристики модифицированного хелатного сорбента по отношению к ионам меди, цинка и кадмия. Проведен термогравиметрический анализ модифицированного сорбента. Исследована избирательность сорбции различных ионов по отношению к ионам меди, цинка и кадмия. Разработана методика группового концентрирования и определения тяжелых металлов в морской воде.

Ключевые слова: модифицированный сорбент, медь, цинк, кадмий, комплексобразование, сорбция, кинетика.

Зейналов Руслан Зейналович – аспирант кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: сорбция, ионный обмен, модифицированные сорбенты, способы извлечения и очистки, технология.

Количество опубликованных работ – 10.

Татаева Сарижат Джабраиловна – к.х.н., профессор кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: сорбция, ионный обмен, модифицированные сорбенты, очистка сточных вод, ионселективные электроды, спектроскопия.

Количество опубликованных работ – более 160.

Атаева Наира Ибрагимовна – аспирант 2 года обучения кафедры аналитической и фармацевтической химии ДГУ.

Область научных интересов: сорбция, ионный обмен, модифицированные сорбенты, способы извлечения и очистки, технология.

Количество опубликованных работ – 8.

ВВЕДЕНИЕ

Контроль содержания тяжелых металлов в объектах окружающей среды на уровне их предельно допустимых концентраций является важной экоаналитической задачей. Широко используемые физико-химические методы не всегда обеспечивают прямое решение этой задачи из-за влияния матричного состава пробы на результаты определений, а также низких концентраций определяемых элементов. В работах авторов [1, 2] органические реагенты иммобилизованы на анионообменниках для избирательного извлечения ионов металлов при анализе объектов окружающей среды. Анализ публикаций показывает, что некоторые реагенты теряют способность давать цветные реакции с ионами металлов после закрепления на анионообменнике.

Поэтому целенаправленный синтез и поиск недорогих и эффективных технологий аналитического контроля тяжелых токсичных металлов по-прежнему актуален [3, 4]. Нековалентно модифицированные сорбенты обладают рядом преимуществ, в частности, простотой получения, достаточной стабильностью, а сорбционные свойства таких материалов определяются комплексобразующими свойствами иммобилизованных органических реагентов [5, 6]. Одним из недостатков таких сорбентов является относительно слабое, по сравнению с ковалентно привитыми, удерживание реагентов на полимерной матрице при контакте с растворами; в то же время синтез устойчивых хелатов в фазе сорбента обусловлен жесткой фиксацией реагента носителем. В литературе редко встречаются работы с моделированием и оценкой кинетических параметров взаимодействия органических реагентов, некова-

лентно закрепленных на полимерных матрицах, с ионами металлов в гетерогенной среде, здесь в основном в качестве носителей выступают неорганические и целлюлозосодержащие [7, 8] сорбенты.

Цель настоящей работы – синтез и исследование нового сорбента с заданными свойствами, полученного путём иммобилизации на анионит высокой основности Amberlite IRA-400 азореагента – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота, известного под названием антипирин-2COOH, изучение физико-химических и аналитических характеристик сорбции ионов меди, цинка, кадмия и применение в анализе.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследования выбран ионит марки Амберлит IRA-400 (**АМБ, амберлит**) макропористой структуры с хорошими кинетическими свойствами, а в качестве модификатора использовали органический реагент класса 2,7-бисазопроизводных хромотроповой кислоты – 3-[(4-антипирин)азо]-6-[(2-карбоксифенил)азо]-хромотроповая кислота (**Ant-2COOH**), образующий устойчивые хелаты с ионами меди, цинка, кадмия в растворе.

Модификацию амберлита проводили следующим образом: навеску амберлита помещали в коническую колбу, приливали 100 мл $2 \cdot 10^{-4}$ М раствора Ant-2COOH, перемешивали на встряхивателе в течение часа. Затем фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре. Структурная формула ассоциата представлена на рис. 1.

Термогравиметрический анализ анионита (амберлит IRA-400 без модификатора и с модифицированным Ant-2COOH) проводили на дериватографе Luxx STA 409 PC. Определение содержания ионов металлов выполняли на пламенном атомно-абсорбционном спектрометре AAS-1N (Carl Zeiss Jena, Германия) с использованием пламени пропан-воздух.

Интервалы значений кислотности, при которых происходит наиболее полное извлечение элемента сорбентом из раствора ($\text{pH}_{\text{онт}}$), определяли экспериментальным путем по графикам зависимости степени сорбции (R) от кислотности. В серию растворов содержащих 10 мг/л элемента и $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCl (для уравнивания ионной силы

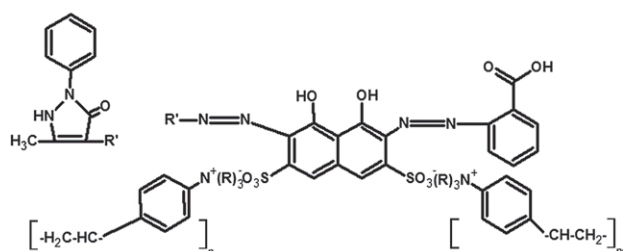


Рис. 1. Ассоциированный Ant-2COOH в фазе амберлита IRA-400

раствора) вносили по 25 мг набухшего модифицированного сорбента, устанавливали значения pH от 1 до 10 и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл, перемешивали в термостатируемой водяной бане 2 часа при температуре 20 °С. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0.001 М HCl (для растворения осадков гидроксидов металлов) и дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом относительно стандартных растворов. Полноту извлечения оценивали по степени сорбции (R , %).

Кинетику сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом АМБ-Ant-2COOH изучали в статическом режиме. Готовили серию растворов с концентрацией 26 мкг/мл иона исследуемого металла и, для поддержания постоянной ионной силы, вводили $4 \cdot 10^{-2}$ моль/л KCl, а затем вносили по 25 мг набухшего сорбента. Устанавливали pH 10 и доводили объем дистиллированной водой до 25 мл. Перемешивали в термостатируемой водяной бане в течение 5, 10, 15, 20, 30, 50 и 70 мин. Затем смесь фильтровали через фильтр «синяя лента», промывали 0.001 М HCl и дистиллированной водой. Фильтрат и промывную воду собирали в мерные колбы емкостью 50 мл, доводили объем раствора дистиллированной водой до метки и определяли содержание несорбированного компонента атомно-абсорбционным методом по предварительно построенным градуировочным графикам. Для каждой температуры было поставлено три параллельных опыта, значения которых усреднялись.

Обработка полученных экспериментальных данных проведена с применением моделей, позволяющих исследовать вклад химической стадии кинетики адсорбции. К таким моделям относятся модели псевдопервого порядка, псевдовторого порядка и Еловича [7] (табл. 1).

Для определения значений констант уравнений (1), (3), (5) использовали метод наименьших квадратов (с помощью функции ЛИНЕЙН офисного пакета Microsoft Excel 2010) с применением линейных форм (2), (4) или интегрального решения данных уравнений (6).

Из кинетического уравнения первого порядка при известном значении константы скорости, находим время необходимое для 90%-го насыщения сорбента (7). Данная степень насыщения является достаточной для аналитических целей не слишком продолжительной по времени, т.к. $\tau_{99\%}$ в 2 раза больше $\tau_{90\%}$

$$\tau_{90\%} = \frac{-\ln(1 - 0,9)}{k_1} \quad (7)$$

По значениям констант скорости при разных температурах, используя уравнение Аррениуса в

Таблица 1

Использованные модели кинетики сорбции

Модель	Уравнение	Номер уравнения
Псевдопервого порядка	$a_\tau = a_\infty(1 - e^{-k_1\tau})$	(1)
	$\ln(a_\infty - a_\tau) = \ln a_\tau - k_1\tau$	(2)
Псевдвторого порядка	$a_\tau = \frac{\tau}{\frac{1}{k_2 a_\infty^2} + \frac{\tau}{a_\infty}}$	(3)
	$\frac{1}{a_\tau} = \frac{1}{a_\infty} + \frac{1}{a_\infty^2 k_2} \cdot \frac{1}{\tau}$	(4)
Еловича	$\frac{d a_\tau}{d \tau} = \alpha \exp(-\beta a_\tau)$	(5)
	$a_\tau = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln(\tau)$	(6)

линейной форме (8), методом наименьших квадратов находили энергии активации сорбции ($E_{акт}$) сорбции

$$\ln k = \ln A - \frac{E_{акт}}{R} \cdot \frac{1}{T}, \quad (8)$$

где A – константа Аррениуса, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, К.

Изучение избирательности оценивали влиянием ряда макро- и микрокомпонентов природного объекта на сорбцию меди (II), цинка (II) и кадмия (II) модифицированным амберлитом, способным выделять и концентрировать при оптимальных условиях не менее 95–97 % исследуемых элементов из растворов сложного матричного состава.

Мешающие элементы вводили в виде аликвот стандартных растворов или соответствующих навесок солей. Для этого готовили серию растворов с постоянной концентрацией исследуемого элемента и переменным кратным массовым избытком сопутствующих элементов (1:1, 1:10, 1:50, 1:100, 1:500, 1:1000, 1:10000). Исследования проводили в

оптимальных условиях сорбции соответствующих элементов. Параллельно проводили и контрольный опыт. После концентрирования рассчитывали степени извлечения исследуемых элементов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Оптимальная область pH сорбции Ant-2COOH лежит в пределах 3-10, время контакта фаз составляет 120 мин при 20 °С. Сорбционная емкость амберлита по реагенту составляет 0.337 ммоль/г, сорбционная емкость АМБ-Ant-2COOH по меди – 0.363 ммоль/г, цинку – 0.328 ммоль/г, кадмию – 0.183 ммоль/г [9], что указывает на средние показатели по емкости среди аналогичных сорбентов [6, 10].

Результаты термогравиметрического анализа представлены на рис. 2.

Расшифровка термограмм для АМБ и его модифицированного аналога АМБ -Ant-2COOH показала, что температурный интервал дегидратации для обоих сорбентов идентичен, а потеря массы воды у чистого анионита в 1.5 раза больше

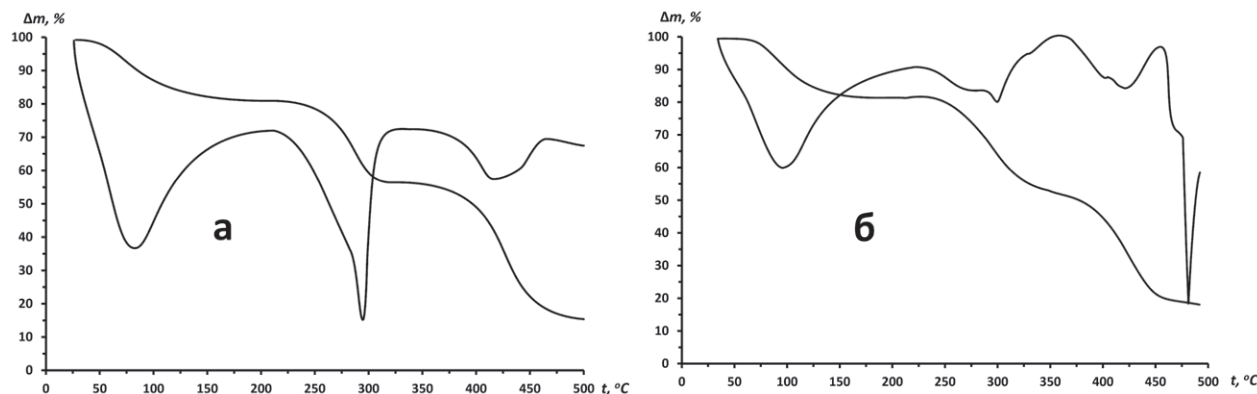


Рис. 2. Интегральные и дифференциальные зависимости величины изменения массы АМБ (а) и АМБ-Ant-2COOH (б) от температуры

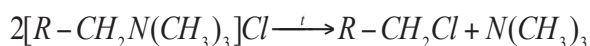
Таблица 2

Данные термогравиметрического анализа

Исследуемый образец	Температурный интервал дегидратации, H ₂ O, °C	Потеря массы, %	Температурный интервал деструкции, °C	Потеря массы, %	Суммарные потери массы, %	Остаточная масса, %
АМБ	25.9-100.2	12.20	203.3-499.4	70.63	82.83	17.17
АМБ – Ant-2COOH	25.9-100.2	7.74	236.0-498.2	50.66	61.41	38.59

чем у модифицированного. Эндотермический эффект в области 100-150 °C обусловлен удалением адсорбированной влаги.

Термическая деструкция АМБ в Cl⁻ форме начинается при 203.3 °C; уменьшение его массы на 70.63 % в интервале температур от 203.3 до 499.4 °C обусловлено необратимыми структурными изменениями в результате разрыва полимерной цепи и протекания реакции дезаминирования:



Нагревание анионита до 220 °C приводит к появлению специфического запаха и к понижению обменной ёмкости в 1.4 раза. Изменение массы в интервале температур от 25.9 до 100.2 °C показывает, что содержание несвязанной воды в амберлите выше, чем для образцов, содержащих иммобилизованный Ant-2COOH.

Полученные результаты указывают на влияние иммобилизованного Ant-2COOH на гидратационные характеристики сорбента АМБ-Ant-2COOH (табл. 2). Присутствие Ant-2COOH в анионите снижает общее содержание воды и вызывает её перераспределение.

Следовательно, введение комплексообразующего реагента в полимерную матрицу амберлита способствует смещению температурного интервала деструкции в область более высоких температур с одновременным снижением потерь массы. Изученный образец применим для анализа в температурном режиме не выше 200 °C.

Исследование устойчивости АМБ-Ant-2COOH в различных реакционных средах показало: модификатор не десорбируется ацетоном, этанолом, динатриевой солью этилендиаминтетрауксусной кислоты, что важно в аналитических целях.

Изучено поведение модифицированного сорбента в более жестких условиях: использовали 0.5-4.0 М растворы HCl, H₂SO₄, KOH. Заметная десорбция наблюдается при промывании 4.0 М раствором HCl и 2.0 М H₂SO₄. Целесообразно в качестве элюента для десорбции ионов металлов использовать динатриевую соль этилендиаминтетрауксусной кислоты.

Исследование зависимости величины сорбции от кислотности среды показало (рис. 3), что с увеличением pH раствора увеличивается и степень извлечения элементов. Интервалы оптимальной

Таблица 3

Константы кинетических моделей сорбции ионов металлов сорбентом АМБ-Ant-2COOH

Ион металла	T, K	Модель псевдопервого порядка		Модель псевдовторого порядка		Модель Еловича		
		k ₁	R ²	k ₂	R ²	α	β	R ²
Cu ²⁺	293	0.138	0.986	512.25	0.984	0.193	5.173	0.877
	303	0.159	0.976	551.00	0.966	0.173	5.794	0.817
	313	0.174	0.991	603.03	0.958	0.158	6.324	0.780
	323	0.189	0.989	793.58	0.962	0.128	7.796	0.778
Cd ²⁺	293	5.094	0.995	307.98	0.988	0.296	3.372	0.984
	303	5.756	0.992	375.65	0.977	0.294	3.400	0.989
	313	6.662	0.987	338.72	0.983	0.284	3.526	0.965
	323	7.297	0.988	421.03	0.974	0.270	3.699	0.968
Zn ²⁺	293	0.133	0.986	515.26	0.978	0.174	5.755	0.779
	303	0.144	0.979	582.08	0.966	0.161	6.229	0.768
	313	0.164	0.986	611.90	0.977	0.161	6.202	0.788
	323	0.194	0.990	666.45	0.970	0.142	7.064	0.747

pH сорбции составляют 4-10 для Cu^{2+} , 6-10 Zn^{2+} и 7-10 для Cd^{2+} .

Результаты исследования кинетики сорбции ионов исследуемых металлов от времени при разных температурах представлены на рис. 4.

Константы и коэффициенты детерминации представлены в табл. 3.

Коэффициенты детерминации ближе всего к единице у модели псевдопервого порядка. Это указывает на то, что данная модель наилучшим образом описывает кинетику сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} модифицированными сорбентами.

Так как кинетические характеристики исследуемых систем хорошо описываются уравнением псевдо-первого порядка, по уравнению (7) можно рассчитать время необходимое для 90%-го насыщения АМБ-Ant-2COOH ионами металлов при разных температурах (табл. 4). Откуда видно, что скорость насыщения сорбента ионами меди и цинка приблизительно одинакова, в то время как ионы кадмия медленнее проникают в фазу сорбента в среднем в 2.6 раз. Если сравнивать с другими модифицированными ионитами на примере ионов Cu^{2+} , то анионит АВ-17 (российский аналог Amberlite IRA 400) с иммобилизованным 8-оксихинолином при 20 °С достигает максимальной сорбции за 20 мин, а с 8-оксихинолин-5-сульфо кислотой за 40 мин [10]. В то же время амберлит, модифицированный арсеназо М и дифенилкарбазоном, достигает равновесия уже за 5 мин [6]. Данный модифицированный сорбент обладает средними кинетическими характеристиками.

На основании констант скорости при разных температурах, применяя уравнение Аррениуса в линейной форме (8), были найдены энергии активации сорбции ($E_{\text{акт}}$, кДж/моль) Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} модифицированными сорбентами (табл. 5) для модели псевдопервого порядка.

Результаты по исследованию избирательности действия сорбента АМБ-Ant-2COOH по отношению к Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} в присутствии ма-

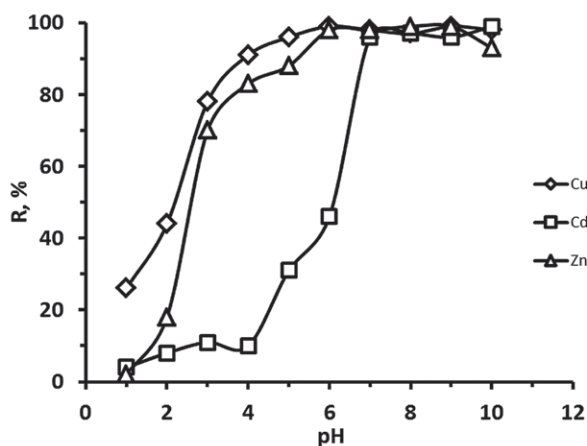


Рис. 3. Зависимость степени сорбции Cu^{2+} , Zn^{2+} и Cd^{2+} сорбентом АМБ-Ant-2COOH от кислотности среды

скирующих лигандов, макро- и микрокомпонентов представлены в табл. 6.

Исследование сорбции Cu^{2+} модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH показало, что количественной сорбции мешает присутствие Fe^{3+} в любых кратных массовых соотношениях; Ni^{2+} , Co^{2+} – не более 50, следовательно, их присутствие в исследуемом растворе нежелательно; не

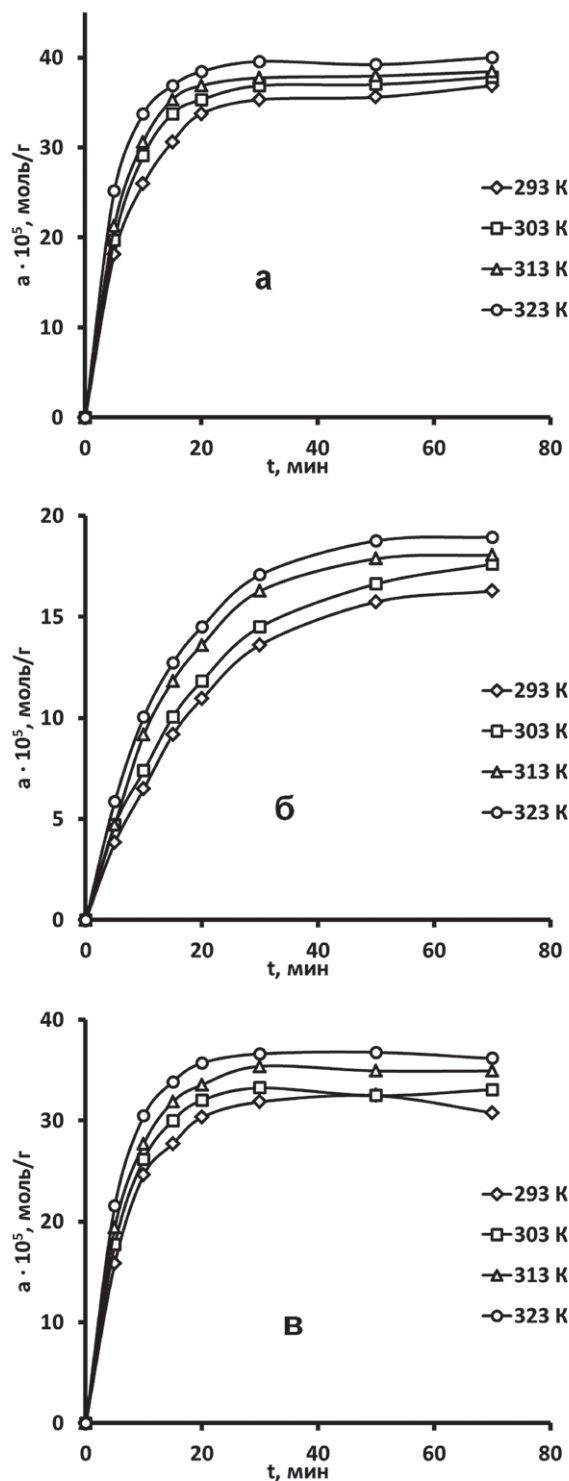


Рис. 4. Зависимость сорбции АМБ-Ant-2COOH от времени при различных температурах: а - Cu^{2+} , б - Cd^{2+} , в - Zn^{2+}

Таблица 4

Время сорбции, требуемое для 90 %-го насыщения сорбента АМБ-Ant-2COOH при различных температурах

T, К	t, мин		
	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
293	17	17	45
303	15	16	40
313	13	14	35
323	12	12	32

Таблица 5

Энергии активации и значений логарифма константы Аррениуса для сорбции Cu²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺ модифицированными сорбентами

Элемент	АМБ-Ant-2COOH	
	E _{акт.} , кДж/моль	ln A
Cu ²⁺	8.22	1.409
Cd ²⁺	9.64	0.982
Zn ²⁺	9.79	1.980

Таблица 6

Допустимые кратные массовые количества мешающих ионов при сорбции Cu²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺ сорбентом АМБ-Ant-2COOH

Маскирующий лиганд или мешающий ион	Массовые соотношения		
	[M]:[Cu ²⁺]	[M]:[Cd ²⁺]	[M]:[Zn ²⁺]
Аскорбиновая к-та	5·10 ²	1·10 ²	1·10 ²
F ⁻	1·10 ²	1·10 ⁴	1·10 ⁴
Na ⁺	1·10 ⁴	1·10 ⁴	1·10 ⁴
K ⁺	1·10 ⁴	1·10 ⁴	1·10 ⁴
Ca ²⁺	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Ba ²⁺	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Mg ²⁺	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Sr ²⁺	1·10 ³	1·10 ³	1·10 ³
Fe ³⁺	1	1	1
Al ³⁺	1·10 ²	50	10
Cr ³⁺	50	10	1
Mn ²⁺	1·10 ²	10	1
Ni ²⁺	10	50	1
Co ²⁺	50	50	1

мешает присутствие кратных массовых количеств сопутствующих элементов Na⁺, K⁺, F⁻ – n·10⁴; Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ – n·10³; Al³⁺ Mn²⁺, F⁻, аскорбиновой кислоты – n·10².

Исследование сорбции Cd²⁺ показало, что количественной сорбции мешает присутствие Fe³⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ – не более 50, таким образом, их присутствие в исследуемом растворе нежелательно; не мешает присутствие кратных массовых количеств сопутствующих элементов Na⁺, K⁺, F⁻ – n·10⁴; Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺ – n·10³; аскорбиновой кислоты – n·10².

Количественной сорбции Zn²⁺ модифицированным сорбентом АМБ-Ant-2COOH мешает присутствие Fe³⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Co²⁺ в любых кратных массовых соотношениях; Al³⁺ – не более 50,

присутствие данного иона в исследуемом растворе также нежелательно; не мешает присутствие кратных массовых количеств сопутствующих элементов Na⁺, K⁺ – n·10⁴; Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ Ba²⁺ – n·10³; аскорбиновой кислоты – n·10².

Для повышения избирательности модифицированных сорбентов использовали различные маскирующие агенты, что позволило исключить предварительные операции по отделению мешающих элементов. Результаты исследований показали, что сорбционное концентрирование Cu²⁺, Zn²⁺ и Cd²⁺ можно проводить в присутствии 100-кратного избытка Fe³⁺ (маскирующий агент – аскорбиновая кислота), 5000-кратного избытка Al³⁺ (маскирующий агент – фторид натрия), 500-кратного избытка Mn²⁺ и Co²⁺ (окисление персульфатом аммония).

ПРАКТИЧЕСКОЕ АПРОБИРОВАНИЕ НОВОГО СПОСОБА КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ, ЦИНКА И КАДМИЯ В МОРСКОЙ ВОДЕ

Исследована вода Каспийского моря в районе городского парка г. Каспийск на содержание меди, цинка и кадмия, пробоподготовку которой проводили по методике [6]. К пробе добавляли 0.2 г сорбента, создавали pH = 9.5-10.0 раствором KOH (0.1 M). Раствор перемешивали механической мешалкой в течение 60 мин в термостатируемой водяной бане при температуре 50 ± 2 °C. Затем сорбент отфильтровывали, пропуская через хроматографическую колонку со стекловатой, промывали дистиллированной водой. Десорбировали определяемые элементы, промывая сорбент 10 мл 0.05 M раствора ЭДТА. Определение концентраций Zn, Cu и Cd проводили методом атомно-абсорбционной спектроскопии при оптимальных условиях их анализа.

Результаты исследования воды Каспийского моря (г. Каспийск, район городского парка) представлены в табл. 7. Правильность результатов проверено методом «введено-найденно».

Разработанный способ группового концентрирования ионов меди, цинка и кадмия АМБ-Ant-2COOH позволил с достаточной точностью ($S_r = 0.01 - 0.06$) определять содержание ионов элементов с концентрациями порядка $n \cdot 10^{-3} - n \cdot 10^{-1}$ мг/л в больших объемах проб вод сложного фонового состава. Предложенный способ расширит ассортимент методов определения следовых концентраций меди, цинка и кадмия в различных водах. При сорбционном концентрировании указанных элементов с использованием АМБ-Ant-2COOH повышается чувствительность в среднем на порядок по сравнению с определением этих же элементов с использованием наиболее часто практикуемого экстракционного варианта концентрирования.

Работа выполнена при финансовой поддержке проекта: «Разработка химических технологий и методик для решения комплексных проблем по охране и рациональному использованию сырьевых ресурсов Республики Дагестан на базе НОЦ «Химия и химическая технология» Инновационно-технологического центра и ЦКП «Аналитическая спектроскопия» 2011-2014.

ЛИТЕРАТУРА

- Burba P. Anion exchangers functionalized by chelating agents (AnChel) for preconcentration of trace elements: capabilities and limitations // Fresenius J. Anal. Chem. 1991. V. 341. P. 709-715.
- Luisa Marina M., Gonzalez V., Rodriguez A.R. Retention of organic ligands on anionic and nonionic resins: application to the separation and preconcentration of metal ions // Microchem. J. 1986. №2. P. 275-294.
- Брыкина Г.Д., Марченко Д.Ю., Шпигун О.А. Твердофазная спектрофотометрия // Ж. аналит. химии. 1995. Т. 50, № 5. С. 484-491.
- Савин 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.69. № 3. С. 203-217.
- Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов: применение в неорганическом анализе // Ю.А. Золотов и [др.]. М.: Наука, 2007. 317 с.
- Концентрирование и определение меди, свинца и кадмия с использованием модифицированных азосоединениями анионитов / С.Д. Тагаева и [др.]. Ж. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 4. С. 373-377
- Augustine A.A., Orike B.D., Edidiong A.D. Adsorption kinetics and modeling of Cu(II) ion sorption from aqueous solution by mercaptoacetic acid modified cassava (*manihot sculenta cranz*) wastes // Electronic J. of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. 2007. V. 6. № 4. P. 2221-2234.

Таблица 7

Результаты сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cu, Zn и Cd в водах ($n = 5, P = 0,95$)

Определяемый элемент	Введено, мкг/л	Найдено, мкг/л	S_r
Cu	0	26.69±0.38	0.02
	12	39.19±0.83	0.03
	24	51.28±0.36	0.01
Zn	0	18.45±0.52	0.04
	12	31.06±0.88	0.04
	24	42.79±0.90	0.03
Cd	0	2.26±0.10	0.05
	4	6.62±0.23	0.03
	8	11.18±0.24	0.02

8. Ho Y.S., McKay G.A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents // Trans. Inst. Chem. Eng. 1998. Part B. V. 76. P. 332-340.

9. Зейналов Р.З., Татаева С.Д., Магомедов К.Э. Кинетика адсорбции 2,7- бисазопроизводных хромотроповой кислоты на анионите // Известия

вузов. Северо-кавказский регион. 2011. № 4. С. 57-60.

10. Иванов В. М., Антонова Е. В., Ускова Е. Н. Сорбционное концентрирование меди, свинца и железа на носителях, модифицированных 8-оксихинолином и его производными // Вестн. Моск. ун-та. Сер 2. Химия. 2009. Т. 50. № 3. С. 169-180.

PRECONCENTRATION AND DETERMINATION OF COPPER, ZINC AND CADMIUM CHELATING MODIFIED SORBENT

R.Z. Zeynalov, S.D. Tatayeva, N.I. Atayeva

*Dagestan State University, 367000 Дagecтан,
367000, Russia, the Republic of Dagestan, Makhachkala,
Gadzhiev Street, building 43-a.
anchemist@yandex.ru*

A modified sorbent by immobilization of antipyrine-2COOH on highly basic anion exchanger was synthesized. The sorption, complexation and kinetic characteristics of the modified chelating sorbent to ions of copper, zinc and cadmium are studied. Thermogravimetric analysis of the modified sorbent is carried out. Selective adsorption of various ions to ions of copper, zinc and cadmium was investigated. The technique of group concentration and determination of heavy metals in sea water was developed.

Keywords: modified sorbent, copper, zinc, cadmium, complexation, sorption, kinetics.