

*Г. В. Мясоедова*

АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
РЕАГЕНТЫ

*Г. В. МЯСОЕДОВА*

*С. Б. САВВИН*

*Хелатообразующие  
сорбенты*

АНАЛИТИЧЕСКИЕ  
РЕАГЕНТЫ

---

*Г. В. Мяседова, С. Б. Саввин*

ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ  
СОРБЕНТЫ

Ответственный редактор  
кандидат химических наук  
В. М. ИВАНОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКА»  
МОСКВА  
1984

**Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты.**— М.: Наука, 1984.—171 с. (Аналитические реагенты)

В книге изложены методы синтеза хелатообразующих сорбентов на основе различных полимерных матриц, физико-химические и аналитические свойства сорбентов, а также области их применения в аналитической химии. Известные хелатообразующие сорбенты систематизированы по полимерным матрицам и хелатообразующим группам. Рассмотрены особенности хелатообразующих сорбентов при их применении для избирательного концентрирования и разделения элементов.

Книга рассчитана на химиков-аналитиков, преподавателей, аспирантов и студентов вузов.

Табл. 22. Ил. 14. Библиогр. 507 назв.

Рецензенты:

Ю. М. ДЕДКОВ, Т. А. БЕЛЯВСКАЯ

Адрес редколлегии:

117334, Москва, улица Косыгина, 19,  
Институт геохимии и аналитической химии  
им. В. И. Вернадского АН СССР

## ПРЕДИСЛОВИЕ К СЕРИИ «АНАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАГЕНТЫ»

Значение реагентов в аналитической химии исключительно велико. Особенно важны органические реагенты, которые обладают большими возможностями и поэтому стали наиболее распространенными. Области применения реагентов в аналитической химии, в частности в неорганическом анализе, весьма многочисленны. Реагенты широко применяют в гравиметрических и титриметрических методах анализа как осадители и соосадители при разделении и концентрировании веществ; их используют в качестве маскирующих веществ. Одна из обширных областей применения реагентов — экстракция. Реагенты нужны для ионообменных, электрофоретических и других методов разделения. Аналитические реагенты важны и для многих физических и физико-химических методов анализа, например амперометрии, радиоактивационного, химико-спектрального анализов. Перспективно применение органических реагентов в методах газовой хроматографии для быстрого разделения и определения элементов.

Особое значение реагенты имеют для фотометрии — простого быстрого метода, позволяющего определять очень малые концентрации веществ. Известен ряд неорганических реагентов, используемых в фотометрическом анализе, однако его основой является применение органических реагентов. Они обладают рядом замечательных свойств, в числе которых принципиальная возможность конструирования новых реагентов с более ценными аналитическими свойствами по сравнению с соответствующими прототипами. Последнее стало в какой-то степени возможным благодаря успехам теории действия органических реагентов. Эти успехи в большой мере основаны на применении современных физико-химических и физических методов исследования. Однако здесь еще многое предстоит сделать, например нужно шире использовать достижения координационной химии, структурной химии, методы конформационного анализа, кинетические методы исследования.

Научный совет по аналитической химии АН СССР и Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР издадут многотомную серию монографий «Аналитические реагенты». Цель этой серии — обобщить и систематизировать сведения о наиболее важных органических и неорганических реагентах, об определенных группах или классах реагентов. Предполагается, что авторы монографий сопоставят свойства реагентов как внутри данной группы, так и с реагентами других групп и классов для обоснования выбора лучших реагентов при решении каждой аналитической задачи. Этим будет оказана большая помощь в составлении рационального ассортимента аналитических реагентов на неорганические ионы. К написанию книг привле-

каются, как правило, крупные специалисты, непосредственно работающие с соответствующими реагентами. Поэтому монографии не только суммируют литературные данные, но и отражают опыт авторов, излагают результаты их собственных исследований.

В каждой книге, посвященной реагенту или классу реагентов, приведены сведения о синтезе, очистке, идентификации и анализе соединений, об основных химических и физико-химических свойствах реагентов. Подробно обсуждаются их реакции с ионами элементов, условия взаимодействия, чувствительность, избирательность и другие характеристики. Рассматриваются данные об образующихся соединениях, имеющих аналитическое значение. Большое место занимает описание конкретных, но типичных методов выделения и определения элементов.

Ранее в этой серии вышли книги В. А. Назаренко и В. П. Антоновича «Триоксифлуороны», В. М. Пешковой, В. М. Савостиной и Е. К. Ивановой «Оксимы», А. В. Виноградова и С. В. Елинсона «Оксихинолин», В. М. Иванова «Гетероциклические азотсодержащие азосоединения».

Редколлегия будет признательна за отзывы и замечания о серии в целом и об отдельных монографиях. Редколлегия готова также рассмотреть предложения о новых книгах этой серии для включения их в перспективный план. Отзывы и предложения просьба направлять по адресу: 117334, Москва, ул. Косыгина, 19, ГЕОХИ АН СССР, редколлегия серии «Аналитические реагенты».

В последние годы значение хелатообразующих сорбентов в аналитической химии существенно возросло. Это связано с необходимостью определения различных элементов в сложных объектах, где непосредственное определение их невозможно или сопряжено с большими трудностями. Концентрирование и разделение с помощью хелатообразующих сорбентов часто применяют как предварительную стадию при определении элементов химическими, физико-химическими и физическими методами.

Публикуется много работ по синтезу новых и применению уже известных сорбентов. Особенно возросло число публикаций в связи с использованием различных полимерных матриц для синтеза сорбентов, представляющих собой не только гранулы и порошки, но и волокна, пленки, фильтры и другие материалы. Многие новые сорбенты рекомендуются как для концентрирования в аналитических целях, так и для извлечения ценных компонентов из растворов, для очистки сточных вод и т. п. Ведутся также работы теоретического характера по исследованию механизма, кинетики и особенностей комплексообразования при сорбции хелатообразующими сорбентами. Вместе с тем, нет монографий, посвященных применению хелатообразующих сорбентов в аналитической химии.

В настоящей монографии авторы предприняли попытку систематизировать известные хелатообразующие сорбенты, представляющие интерес для аналитического применения. В монографии рассмотрены основные свойства сорбентов, их сорбционные и другие физико-химические свойства и области применения. Большое внимание уделено аналитическому применению хелатообразующих сорбентов, особенно для избирательного концентрирования и разделения элементов.

Не все вопросы в равной мере удалось осветить в данной монографии. Многие общие аспекты: методы синтеза и исследования комплексообразующих сорбентов, влияние природы и структуры полимерной матрицы на их свойства, а также области применения сорбентов для различных целей более подробно изложены в книге К. М. Салдадзе и В. Д. Копыловой-Валовой «Комплексообразующие иониты» (М.: Химия, 1980 г.). Данная монография посвящена главным образом хелатообразующим сорбентам, применяющимся в аналитической химии.

В монографии использована основная отечественная и зарубежная литература до 1982 г. Отдельные более поздние работы включены в дополнительный список литературы.

Авторы выражают благодарность В. М. Иванову, Т. А. Белянской и Ю. М. Дедкову за полезные советы и замечания при оформлении рукописи и будут признательны читателям за все пожелания и замечания.

*Г. В. Мясоедова и С. Б. Саввин*

Хелатообразующие сорбенты или равноценно употребляемые термины «хелатные смолы» и «хелатообразующие ионообменники» известны очень давно [161, 343]. Стремление синтезировать ионообменники, обладающие повышенной селективностью к отдельным ионам, привело к появлению ряда полимерных сорбентов, содержащих специфические группировки атомов, характерные для отдельных ионов. При этом использовались различные приемы, позволяющие тем или иным способом закреплять на полимерной матрице группы атомов или молекул органических реагентов, свойства которых были хорошо известны из практики аналитической химии. Так, например, селективный к калию полимерный сорбент полигексил явился полимерным аналогом дипикрилами́на [392]. Одними из первых селективных ионообменников были полимеры, содержащие группы 8-оксихинолина [370]. Позднее для синтеза селективных сорбентов были использованы многие органические реагенты, применяемые при различных методах разделения, выделения и определения элементов: экстракции, осаждения, спектрофотометрии. Использовались также широко известные реагенты, такие, как пирогаллол, диметилглиоксим, хромотроповая и салициловая кислоты, β-дикетоны, этилендиаминтетраацетат натрия и многие другие [161].

Первые синтезы селективных полимерных сорбентов были не очень успешными: специфичность их оказывалась значительно хуже, чем ожидалось, они имели малую сорбционную емкость и плохие кинетические характеристики [161, 343]. Позднее благодаря успехам в области синтеза полимерных матриц эффективность применения хелатообразующих сорбентов, полученных на их основе, существенно возросла. Изучение особенностей взаимодействия хелатообразующих сорбентов с ионами элементов, находящимися в растворе, способствовало синтезу сорбентов с улучшенными сорбционными, селективными и кинетическими свойствами [98, 282, 312, 417, 443].

В настоящее время известно очень много селективных сорбентов с различными химически активными группами, закрепленными на разных матрицах. Это синтетические и природные полимеры, минеральные носители, а также сорбенты, полученные путем импрегнирования различных материалов или другими способами.

Хелатообразующими сорбентами (ионообменниками, смолами) принято называть полимерные органические соединения (син-

тетические или природные), на которых химическим путем закреплены группы, способные взаимодействовать с ионами элементов, находящимися в растворе, с образованием хелатных циклов. Хелатообразующие сорбенты по большому классу комплексообразующих ионообменников, которые в отличие от обычных катионитов и анионитов обладают комплексообразующими свойствами по отношению к ионам металлов. Отличие хелатообразующих сорбентов от комплексообразующих в значительной степени носит условный характер, так как возможность образования хелатных циклов в фазе сорбента при сорбции зависит не только от химической природы функциональных групп, но и от свойств полимерного сорбента в целом и условий сорбции. Вероятно, при сорбции ионов на многих комплексообразующих ионообменниках имеет место образование хелатных циклов [127]. Наиболее очевидным это является для тех сорбентов, в полимерной матрице которых содержатся звенья с группами атомов, способных к хелатообразованию. Однако хелатные циклы могут образовываться также с участием донорных атомов, содержащихся в полимерной цепи матрицы, или с близко расположенными группами сорбента.

Исследованию в области комплексообразующих ионообменников (комплекситов) посвящено много работ, которые нашли отражение в ряде монографий и обзоров [17, 45, 94, 98, 117, 127, 135, 161, 180, 328, 329, 360, 390]. Наиболее известными хелатообразующими сорбентами являются хелоновые смолы, содержащие группы N-полиуксусных кислот [69, 135, 161, 179, 320]. Изучению этого класса сорбентов и особенно сорбентов с иминодиацетатными группами посвящено много работ. Большой вклад в изучение хелоновых смол внесли работы Р. Херинга, обобщенные в [161, 265, 267].

В последнее время появилось много новых хелатообразующих сорбентов. Они содержат различные хелатообразующие группы: иминодиацетатные, гидроксамовые, дитиокарбаминатные, тиоамидные, формазановые, гидразидные, группы замещенных моно- и бисазосоединений, макроциклические и многие другие [98]. Для синтеза хелатообразующих сорбентов используют различные полимерные матрицы: полимеры линейного и сетчатого строения, целлюлозу, синтетические волокна и другие. В связи с этим широко известный термин «хелатные смолы», по-видимому, оказывается узким; термин «хелатообразующие ионообменники», или «сорбенты», является более широким и, по нашему мнению, более правильным.

В настоящее время накоплен большой фактический материал по синтезу и применению хелатообразующих сорбентов. Несмотря на большое количество разнообразных сорбентов, применение их в практике аналитической химии еще весьма ограничено. Это объясняется тем, что синтез многих сорбентов достаточно сложен; в промышленном масштабе их выпускают недостаточно. Вместе с тем селективность и эффективность методов



концентрирования и разделения элементов, основанных на применении хелатообразующих сорбентов, обусловили значительный прогресс в области использования этих методов при анализе сложных объектов. Особенно успешно используются эти методы при определении микроэлементов в природных водах и различных геологических объектах, при определении редких и благородных элементов, для разделения близких по свойствам элементов [98]. Применение эффективных сорбционных методов концентрирования и разделения элементов с помощью хелатообразующих сорбентов позволяет использовать различные физические и химические методы для их последующего определения.

В настоящей монографии обобщены сведения по синтезу и применению хелатообразующих сорбентов, представляющих интерес для аналитической химии. Рассмотрены основные способы синтеза, физико-химические и аналитические свойства хелатообразующих сорбентов. Приведены данные по применению хелатообразующих сорбентов в аналитической химии: методы избирательного концентрирования и разделения элементов. Отмечены особенности применения и перспективы этих методов в практике аналитической химии.

## ОСНОВНЫЕ ТИПЫ СОРБЕНТОВ И МЕТОДЫ ИХ СИНТЕЗА

### ВВЕДЕНИЕ

Характерным отличием хелатообразующих сорбентов от других типов сорбентов является наличие в полимерной матрице химически активных групп, способных взаимодействовать с находящимися в растворе ионами металлов с образованием хелатных (циклических) комплексов. Такие группы могут быть введены в полимерную матрицу путем химических превращений или они образуются в процессе синтеза полимерного сорбента.

Сорбционные свойства хелатообразующих сорбентов зависят от природы функциональных групп, физических и химических свойств полимерной матрицы. Большое влияние на сорбционную способность и селективность сорбентов оказывают способы их синтеза.

В настоящее время наиболее часто для синтеза хелатообразующих сорбентов применяют методы поликонденсации и полимераналогичных превращений. При этом используют мономерные органические соединения, содержащие группы, способные образовывать хелатные комплексы с металлами, или вводят в полимер группы атомов, способные к координационному взаимодействию, что создает предпосылки для образования прочных комплексов в фазе полимера с ионами металлов. Возможность образования циклических комплексов зависит от свойств полимерного сорбента и условий сорбции. Циклические комплексы образуются, например, с лигандными группами, близко расположенными в цепи полимера или за счет межцепного взаимодействия. Реально могут осуществляться разные механизмы при сорбции ионов металлов, находящихся в растворе [127].

Комплексообразующие свойства полимерных сорбентов зависят от многих факторов: природы матрицы и функциональных групп, степени однородности и пространственного расположения групп, наличия других функциональных групп и т. п. В связи с этим механизм взаимодействия комплексообразующих сорбентов во многих случаях достаточно сложен и остается невыясненным. Можно условно определить хелатообразующие сорбенты как органические полимерные соединения, содержащие группы, которые в соответствии с химической природой активных групп и их геометрическими и координационными возможностями могут образовывать хелатные комплексы при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе.

В настоящее время известно много хелатообразующих сорбентов, содержащих различные функциональные группы, полученные на многих полимерных матрицах. Для их получения применялись разные способы синтеза. Некоторые из них достаточно детально изучены, определены их характеристики. Ряд хелатообразующих сорбентов применяется в практике аналитической химии.

### ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ ГРУППЫ

Особенностью хелатообразующих сорбентов является их селективность при взаимодействии с ионами металлов, находящимися в растворе. Это определяется главным образом природой химически активных групп, содержащихся в полимере. Если эти группы способны к координационному взаимодействию с ионами металлов, то при сорбции возможно образование комплексов в фазе полимера за счет координационной связи. В реальных процессах обычно при сорбции ионов металлов на комплексообразующих сорбентах имеет место и ионное и координационное взаимодействия [127]. Если ион металла может химически связываться с двумя или большим числом атомов групп полимерного сорбента, то возможно образование хелатных циклов, отличающихся особой прочностью [39, 141, 147, 156, 161].

Одним из способов получения хелатообразующих сорбентов является введение в полимер мономерных органических соединений, содержащих группы, способные образовывать хелаты. К ним относятся многие широко известные органические реагенты: 8-оксихинолин, дитизон, пирогаллол, салициловая кислота, диоксими, комплексоны и т. п. При введении этих соединений в полимер последние приобретают способность взаимодействовать с теми элементами, для которых эти группы химически активны. Действительно, на примере многих хелатообразующих сорбентов было установлено, что основные закономерности комплексообразования элементов с группами, содержащимися в мономерных реагентах, сохраняются в полимерных сорбентах [57, 73, 122, 152, 154, 360].

Группировки, способные к образованию хелатных циклов, включают обычно атомы азота, кислорода и серы. Число органических реагентов, содержащих такие группировки, довольно велико [116]. Многие из этих реагентов или их фрагменты используются для получения хелатообразующих сорбентов. В табл. 1 приведены примеры хелатообразующих групп, которые вводятся в полимерные матрицы с целью получения селективных сорбентов, и мономерные органические реагенты с аналогичными группами.

Наряду с аналогией, наблюдающейся при взаимодействии полимерных сорбентов и мономерных реагентов с ионами металлов, имеют место существенные различия, которые проявляются в большей или меньшей селективности сорбентов по сравнению

Хелатообразующие группы полимерных сорбентов  
и мономерные органические реагенты

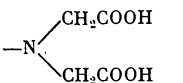
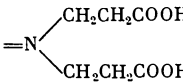
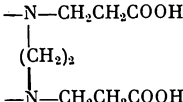
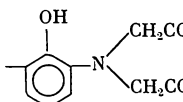
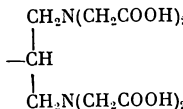
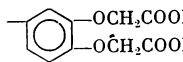
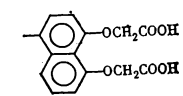
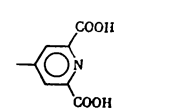
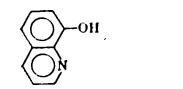
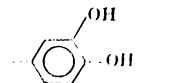
Структура хелатообразующих групп	Мономерные органические реагенты
	Иминодиуксусная кислота
	Иминодипропионовая кислота
	Этилендиамин-N,N'-дипропионовая кислота
	o-Оксифенилиминодиуксусная кислота
	2-Окси-1,3-диаминопропан-N,N,N',N'-тетрауксусная кислота
	Пирокатехин-O,O'-диуксусная кислота
	1,8-Диоксинафталин-O,O'-диуксусная кислота
	2,6-Пиридиндикарбоновая кислота
	8-Оксихинолин
	Пирокатехин

Таблица 1 (продолжение)

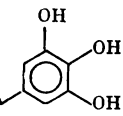
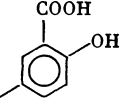
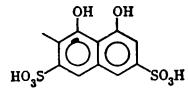
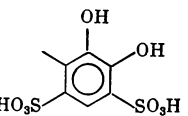
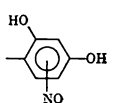
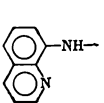
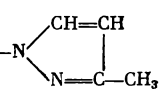
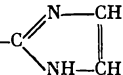
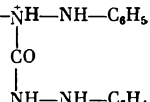
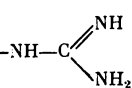
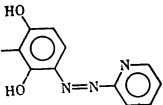
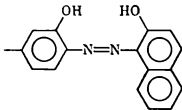
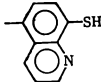
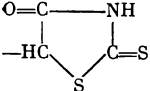
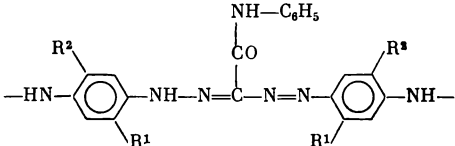
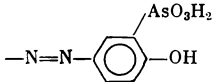
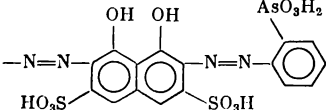
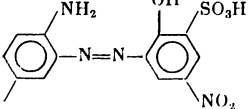

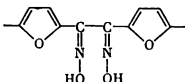
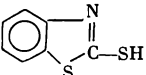
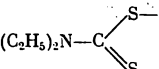
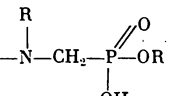
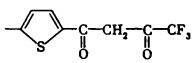
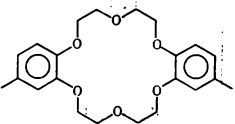
Структура хелатообразующих групп	Мономерные органические реагенты
	Пирогаллол
	Салициловая кислота
	Хромотроповая кислота
	Пирокатехин-3,5-ди- сульфокислота
	Нитрозорезорцин
	8-Аминохинолин
	3(5)-Метилпирозол
	Имидазол
	Дифенилкарбазид
	Гуанидин

Таблица 1 (продолжение)

Структура хелатообразующих групп	Мономерные органические реагенты
	4-(2-Пиридилазо)резорцин
	1-(2-Оксифенилазо)-2-нафтол
	8-Меркаптохиолин
	Роданин
	Формазапы
	o-Оксифениларсоновая кислота
	Азосоединения группы арсеназо III
	Нитроксаминазо

Структура хелатообразующих групп	Мономерные органические реагенты
	Гидроксамовая кислота
	$\alpha$ -Фурилдиоксим
	2-Меркаптобензотиазол
	Диэтилдитиокарбамид натрия
	Аминоэтилфосфоная кислота
	Теоилтрифторацетон
	Дибензо-18-краун-6 (DB-18-C-6)

с мономерными лигандами. Большое влияние на свойства хелатообразующих сорбентов оказывают природа и физико-химические свойства полимерной матрицы [127, 161, 248, 312, 438].

### ПОЛИМЕРНЫЕ МАТРИЦЫ

В настоящее время в качестве полимерных матриц для синтеза хелатообразующих сорбентов используют различные соединения: полимеры линейного и пространственного строения, полученные поликонденсацией и полимеризацией, природные органические полимеры, синтетические волокна и другие соединения. Наибольшее распространение получили сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом. В последнее время в качестве полимерных матриц все больше используют целлюлозу,

## Хелатообразующие сорбенты на основе полистирола

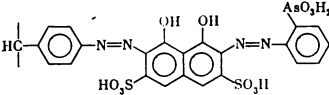
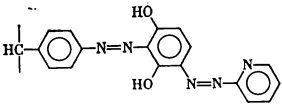
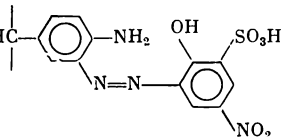
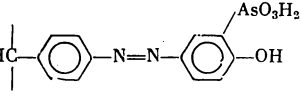
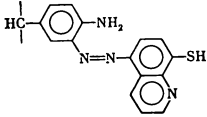
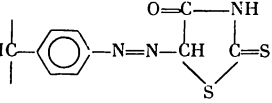
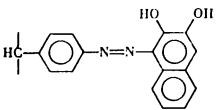
Название сорбента	Структура звена сорбента с хелатообразующей группой	Сорбируемые элементы	Литература
Полистиролазоарсеназо		Th, U, Pa, Pu, Am, Cm, PЗЭ, Zr, Hf, Be, Sc, Nb, Mo и др.	[122—124, 350, 351, 477]
Полистиролазо-ПАР		Cu, Nb, PЗЭ, U, Be, Zr, Hf, Mo, V и др.	[36, 40]
Полнитроксаминазо		Pd, Au	[30]
Полистиролазо-о-оксифениларсоновая кислота		Zr, Hf, Nb, Ta, Pa, Pd, Pt, Au	[122—124]
Политиооксин		Au, Pd, Pt, Rh, Ir	[101, 323]
Полистиролазороданин		Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru	[9, 386]
Полистиролазо-2,3-доксинафталин		Mo, W	[9]



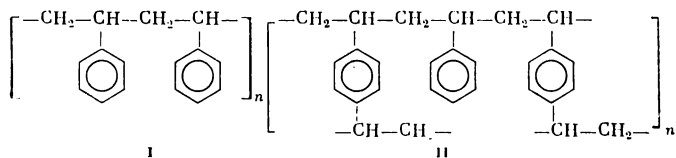
Таблица 2 (окончание)

Название сорбента	Структура звена сорбента с хелатообразующей группой	Сорбируемые элементы	Литература
Полистиролазоницирин		PЗЭ	[9]
Полистиролазонимидазол		Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Au	[84]

сополимеры метилметакрилата, акрилонитрила и другие полимеры.

Полистирол является удобной матрицей для синтеза хелатообразующих сорбентов. Путем полимераналогичных превращений полистирола получают полимерные сорбенты, содержащие различные хелатообразующие группы [124]. Полистирол линейного строения (I) с молекулярной массой  $10^3-10^4$  использован для синтеза многих селективных сорбентов. Эти продукты представляют собой темноокрашенные мелкозернистые продукты, которые обычно используются для сорбционного концентрирования микроэлементов в статических условиях. Примеры сорбентов, полученных на основе полистирола линейного строения, приведены в табл. 2.

Сополимеры стирола (II) являются исходными продуктами для синтеза многих хелатообразующих сорбентов. В качестве сшивающего агента при получении сополимеров стирола чаще всего используют дивинилбензол. Полимер имеет сетчатое строение и гелевую или макропористую структуру. Свойства сополимеров и сорбентов, полученных на их основе, зависят от многих факторов: природы сшивающего агента, степени сшитости, условий синтеза и т. п. [127, 135]. В последнее время в качестве сшивающих агентов применяют пара- и мета-изомеры дивинилбензола и диизопропилбензол, что обеспечивает более однородную структуру сополимеров.

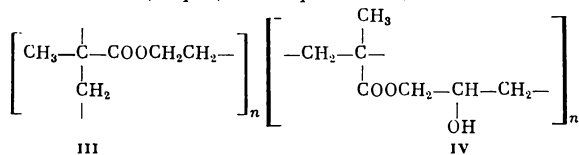


Структура полимерных матриц имеет большое значение для синтеза сорбентов на их основе. Большое практическое применение нашли сополимеры стирола макропористой структуры, которые в отличие от сополимеров гелевой структуры обладают лучшей проницаемостью полимеров, что облегчает их модификацию и улучшает кинетические характеристики сорбентов, синтезированных на их основе [127, 271].

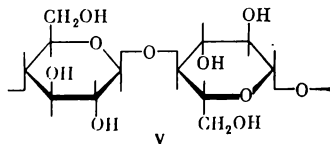
Хелатообразующие сорбенты, полученные на основе сополимеров стирола, обычно представляют собой гранулы сферической формы и используются для концентрирования и разделения элементов. Примеры хелатообразующих сорбентов на основе сополимеров стирола приведены в табл. 3.

Для синтеза хелатообразующих сорбентов, представляющих интерес для аналитической химии, все большее применение находят полимерные матрицы «нестиролового» типа. Так, гликоль-метакрилатные сополимеры (III) являются гидрофильными пористыми матрицами, которые используются для получения сорбентов с группами 8-оксихинолина, салициловой кислоты и с тиоловыми группами [292, 394, 398, 399]. Отличительной особенностью этих сорбентов является быстрое достижение равновесия при сорбции тяжелых металлов.

На основе сополимеров глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом (IV) макропористой структуры получены сорбенты с этилендиаминовыми, иминодиацетатным и другими группами, которые представляют интерес для концентрирования благородных и других металлов [286, 288, 289, 418, 463]. В табл. 4 приведены структуры звеньев сорбентов с хелатообразующими группами и элементы, сорбция которых исследована на этих сорбентах.



Для получения хелатообразующих сорбентов в качестве полимерной матрицы широко используется целлюлоза. Реакционная способность гидроксильных групп целлюлозы (V) позволяет осуществлять многочисленные химические превращения с целью получения на ее основе многочисленных хелатообразующих сорбентов [119, 450]. Синтезировано много сорбентов на основе целлюлозы, некоторые из них нашли применение в практической



Хелатообразующие сорбенты на основе сополимеров стирола


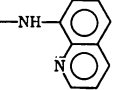
Название сорбента	Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература
Dowex A-1, Chelex-100, Wofatit MC 50, АНКБ-10, АНКБ-35, АНКБ-50	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{---N---} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Fe, Cr, Cu, Co, Zn, Cd, Hg, Pb, Ni, Mn, Sn, Ti, Ag, Mg, Ca, Bi, Al, Th, U, Be, Pd, Rh, Pt, Tl	[98, 135, 161, 265]
SRAFION NMRR	$\begin{array}{c} \text{NH} \\ // \\ \text{---S---C---} \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Ru, Pd, Ag, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Mo, Cu	[296, 303, 415, 448, 449]
20 ПВБ-МП	$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \quad   \\ \text{---N---} \quad \text{C---CH}_3 \\ \backslash \quad / \\ \text{N}=\text{C} \end{array}$	Au, Ag, Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os	[2, 3, 352]
Сорбент с 8-оксихинолиновыми группами		Cu, Co, Ni, Mn, Mg, Hg	[409, 439]
ХМС-8АХ		Pd, Pt, Au	[83, 92, 386]

Таблица 3 (продолжение)

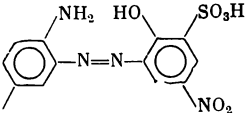
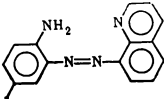
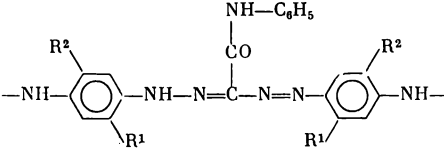
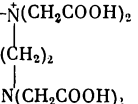

Название сорбента	Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература	
Сорбент с аминоазоокси- группами		Cu	[90]	
Сорбент с хинолиламино- азогруппами		Cu, Pd, Pt, Au	[90, 92]	
21	Сорбент с формазановыми группами		Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, Au, Hg, Ag	[254, 490]
Сорбент с группами ЭДТА		Cu, Zn, Co, Cd, Ca, Mg, Sr, Bi, Ni, Th, Y	[291]	
Сорбент с тиоловыми груп- пами		Cu, Zn, Cd, Au, Hg, As, Sb, Cr, Pt, Pd, Ni, Mn, Co, Fe, U, La, Th	[61, 284]	

Таблица 3 (продолжение)

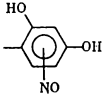
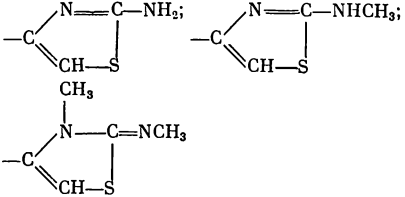
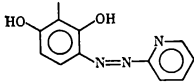
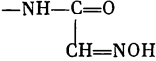
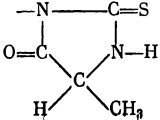
Название сорбента	Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература
Сорбент с нитрозорезорциновыми группами		Fe, Co, Cu	[408]
Сорбенты с тиазольными и тиазолиновыми группами		Hg	[411]
Сорбент с группами ПАР		Al, Co, Cu, Fe, Ni, U, V, Zn, Zr	[229]
Сорбент с изонитрозоацетамидными группами		Pd, Hg, U, Cu, Ag	[421]
Сорбент с тиогидантоиновыми группами		Hg, Cu, Cd, Zn, Co, Ni, Mg	[407]

Таблица 3 (окончание)

Название сорбента	Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература
Сорбент с кетиминокарбоксылными группами	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{—CO—CH}_2\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Th, Cu, Pd, U, Cd, Zn, La, Co, Ni, Ca, Sr, Mg, Fe	[333]
Сорбенты с группами замещенных пиразолона	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C}=\text{CH} \\   \quad \quad   \\ \text{N} \quad \quad \text{C=O} \\   \quad \quad   \\ \text{N} \quad \quad \text{C} \\   \\ \text{R} \end{array}$	Cu, Ni, Co, Zn, Mg, Pd	[10, 92]
Комплексы с группами азосалициловой кислоты	$\begin{array}{c} \text{—N=N—} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{OH} \quad \quad \text{COOH} \end{array}$	Ni, Cu, Cd, Co, Zn, Ca	[56, 57, 149, 474]
N-Фенилгидроксамовый сорбент	$\begin{array}{c} \text{—C—N—C}_6\text{H}_5 \\    \quad   \\ \text{O} \quad \text{OH} \end{array}$	Cu, Al, Fe, Sb, Sn, Nb, Ta, U, W	[376]
Сорбент с дифенилкарбазидными группами	$\begin{array}{c} \text{—NH—NH—C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O=C} \\   \\ \text{NH—NH—C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Cr, Re	[94, 228]
Полистирол — Тигон	$\begin{array}{c} \text{OH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\   \quad \quad   \\ \text{HO}_3\text{S} \quad \quad \text{SO}_3\text{H} \end{array}$	Fe, Cu, Hg, Sr	[252]

Таблица 4

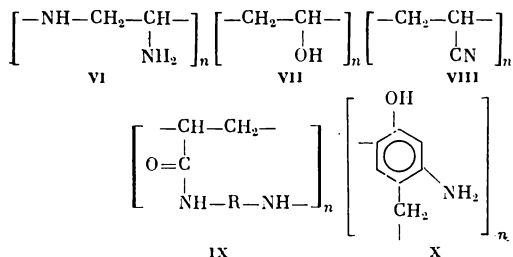
## Хелатообразующие сорбенты на основе сополимеров глицидилметакрилата

Название сорбента	Структура звена сорбента с хелатообразующими группами	Сорбируемые элементы	Литература
<del>GMA-EDMA-IDAA</del>	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---N} \\ \parallel \qquad \qquad   \qquad \qquad \diagdown \\ \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Cu, Fe, Co, Al, Ni, Mn, Ag, Zn, Pb, U	[287, 289, 488]
GMA-EDMA	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad   \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Hg, Cu, U	[283]
24 GMA-EDMA-EDA	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_2 \\ \parallel \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$	Ag, Cu, Mn, Ni, Co, Fe(II), Zn, Pt, Pd, Rh, Ir, Os	[288, 461, 473]
GMA-EDMA-DEA	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---N(C}_2\text{H}_5)_2 \\ \parallel \qquad \qquad   \\ \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \end{array}$	Pt, Pd, Rh, Ir	[61, 462]
Сорбент с меркапто-группами	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---O---C---CH}_2\text{SH} \\ \parallel \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \text{O} \qquad \qquad \text{CH}_2\text{---O---C---CH}_2\text{SH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \parallel \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{O} \end{array}$	Au, Ag, Hg	[230, 231]
GMA-EDMA-Sal	$\begin{array}{c} \text{---C---O---CH}_2\text{---CH---CH}_2\text{---NH---CH}_2\text{---CH}_2\text{---N=CH---} \\ \parallel \qquad \qquad   \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{HO} \\ \text{O} \qquad \qquad \text{OH} \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Co	[417]

химии. Примеры хелатообразующих сорбентов на основе целлюлозы приведены в табл. 5.

Хелатообразующие сорбенты на основе целлюлозы характеризуются хорошими кинетическими свойствами, что используется для быстрого концентрирования микроэлементов из больших объемов растворов. Целлюлозные сорбенты получают на основе микрористаллической, гранулированной, волокнистой целлюлозы и на основе целлюлозных тканей [212, 450]. Целлюлозные сорбенты применяются также для последующего определения в них элементов [384, 401.]

Для синтеза хелатообразующих сорбентов используются также полиэтиленполиамины (VI), поливиниловый спирт (VII), сополимеры полиакрилонитрила (VIII), метилметакрилата с полиэтиленполиамином (IX), м-аминофенолформальдегидная смола (X) и некоторые другие полимеры [5, 215, 256, 370, 453, 480].



В зависимости от физических свойств полимерной матрицы и способа синтеза хелатообразующие сорбенты представляют собой частицы разной формы и размера, гранулы сферической формы, фильтры, волокна, пленки и т. п.

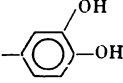
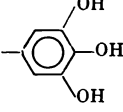
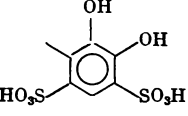
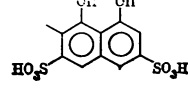
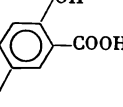
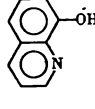
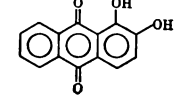
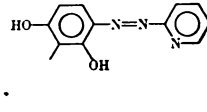
### МЕТОДЫ СИНТЕЗА СОРБЕНТОВ

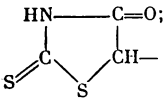
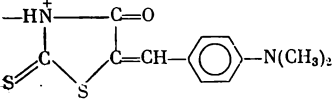
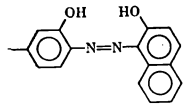
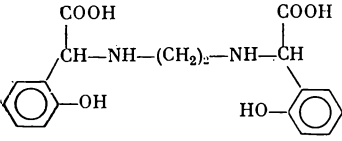
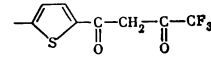
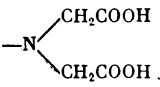
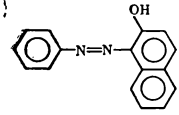
Обычно для синтеза хелатообразующих сорбентов используются те же методы, которые применяются при синтезе ионообменных и комплексообразующих сорбентов [127, 130, 135]. В основном это поликонденсация с участием хелатообразующих органических соединений, полимеризация винильных соединений с хелатообразующими группами и полимераналогичные превращения готовых полимерных матриц, при которых вводятся в них хелатообразующие группы.

Способы синтеза оказывают большое влияние на сорбционные свойства и селективность сорбентов, их устойчивость, регенерационные и другие характеристики. Влияние условий синтеза и природы матрицы на свойства многих комплексообразующих сорбентов хорошо изучены и описаны в ряде работ [127, 161, 178, 180]. Ниже коротко рассмотрены основные способы, наиболее часто применяющиеся для синтеза хелатообразующих сорбентов.



## Хелатообразующие сорбенты на основе целлюлозы

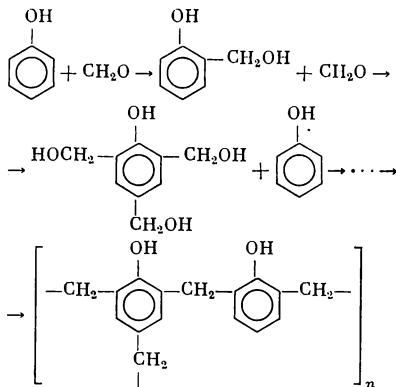
Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература
	Nb, Ti, Fe	[211]
	Bi, Nb, Ta, Sb, Zr, Hf, Mg, U, Zn	[80, 211, 430]
	Cu, Hg, Fe, Sr, Ba, Ca, Mg	[203]
	Fe, Ni, Zn, Sr, Mg, Cu, Al	[211, 317]
	Fe(III)	[315]
	Nb, Zr, Hf, Cu, Ni, Co	[80, 118]
	Al, In, Th, Zr	[211]
	Pb, Co, U, Nb, Zr, Hf, Ta, Mo	[80, 202, 211]

Структура хелатообразующей группы	Сорбируемые элементы	Литература
	Ag, Hg	[93, 211]
		
	Ca, Co, Ni, Zn, Hg, Pb, U, Fe, La, Mn	[202, 206, 209]
	Hg, Fe, Cu, Ni, Pb, Co, Zn, Cd, Ca	[384]
	Fe, Hg, Cu, Zn, Pb, Cd, Ca	[384]
	Cu, Zn, Cd, Ni, Ca	[73, 211]
	Be, Ca, Mg	[236, 237]

### Поликонденсация

Этот метод является наиболее простым. Он основан на способности фенолов, аминов и других соединений взаимодействовать с альдегидами в присутствии щелочных или кислотных катализаторов с образованием полимеров. В зависимости от строения и соотношения исходных компонентов, участвующих в конденсации, могут быть получены полимеры линейного, разветвленного и пространственного строения [42]. Обычно при синтезе образуется

смесь продуктов конденсации. Недостатками этого способа синтеза являются неопределенность структуры получаемых сорбентов, недостаточная воспроизводимость продуктов синтеза, малая емкость сорбентов и возможность потери селективности мономерного лиганда в процессе синтеза [135, 161, 177, 180, 274]. Вероятно, по этим причинам метод поликонденсации применяется сравнительно редко. Практическое значение приобрел метод фенол-формальдегидной конденсации:



Для получения хелатообразующих сорбентов используют полифенолы, замещенные фенолы или амины. Конденсацию этих соединений проводят в присутствии сшивающих агентов (часто для этой цели применяют резорцин).

Методом поликонденсации были получены хелатообразующие сорбенты на основе различных мономерных соединений: *m*-фенилендиглицина, *m*-фенилендиаминтетрауксусной, антрапиддиуксусной, циклогександиаминтetraуксусной кислот, комплексов, содержащих фенольные гидроксилы, 8-оксихинолина, салициловой, галловой, хромотроповой, amino- и оксифениларсоновой, гидроксамовой и других кислот, полифенолов, диоксимов, макроциклических и других соединений. Некоторые из этих сорбентов успешно используются для концентрирования и разделения элементов. Примеры хелатообразующих сорбентов, полученных поликонденсацией, которые применяются для сорбции элементов, приведены в табл. 6.

На примере поликонденсационных полимерных сорбентов, содержащих группы 8-оксихинолина, было показано, что проведение конденсации при контролируемых условиях и в герметичном сосуде, обеспечивающем постоянное количество воды при синтезе, можно получить сорбенты с высокой сорбционной емкостью, хорошими кинетическими и механическими свойствами [443]. Эти сорбенты весьма успешно применяются для концентри-

## Хелатообразующие сорбенты, полученные методом поликонденсации соединений с хелатообразующими группами

Мономерные соединения	Сорбируемые элементы	Литература
м-Аминофенол	Pt, Pd	[423]
Госсипол и госсиполовая смола	Co, Ni, Cu	[34]
Макроциклические соединения	Щелочные, щелочноземельные и переходные металлы	[185, 188, 456, 479]
2-Меркаптобензотиазол	Sb, Ni, Hg, As	[128]
2-Оксиацетофенон	Cu, Co, Zn, Mn, Fe	[372]
3-Окси-2-нафтойная кислота	Ca, Mg, Co, Ni, Zn, Cu	[294]
8-Оксихинолин	Cu, Co, Zn, Ni, Fe, Al, U, Ca, Mg	[110, 154, 177, 221, 374, 445]
Пирогаллол	B, Be, Nb, Ta, Zr, Hf	[88, 129]
Пирокатехин	B, Be, Ga, Sn, Mo, W, Th, U, Sb, Ca, Mg, Co, Ni, Zn, Cu	[88, 129, 294]
Резацетофенон	Cu, Co, Fe, Al	[369]
Резацетофеноксим	Cu	[420]
Салициловая кислота	Fe, U, Cu, Mn, Zn	[222, 447, 487, 499]
N, P-Содержащие соединения	Co, Ni, Mn, Fe, Hg	[114, 115, 158]
Таннин	Ag, Cd, Cu, Hg, Pb, Zn	[380]
Флуороны	Ge	[391]
Хромотроповая кислота	Ti	[94]

рования и разделения ряда элементов [444]. Ниже приводятся примеры синтеза некоторых хелатообразующих сорбентов методом поликонденсации.

**Синтез пирогаллолформальдегидной смолы** [88]. 2,2 г пирогаллола (~0,02 M) растворяют в 40 мл воды, прибавляют 4 мл (~0,04 M) 30—40%-ного раствора формалина и 0,4 мл конц. HCl. Смесь перемешивают и нагревают в колбе, погруженной в кипящую водяную баню, в течение 2—3 час. Образовавшийся полимер отфильтровывают, промывают горячей водой и сушат на воздухе. Перед употреблением продукт измельчают в ступке.

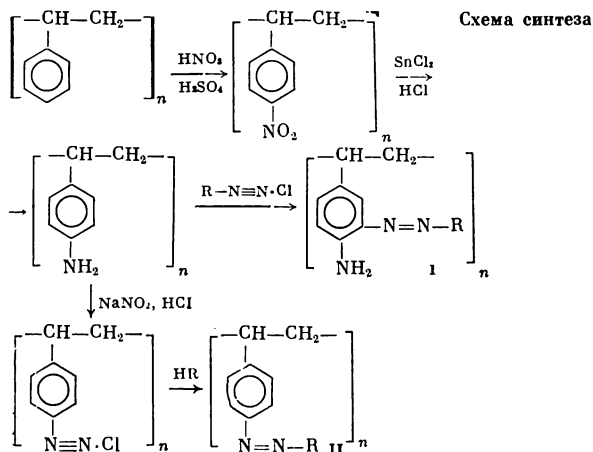
**Синтез сорбента с группами 8-оксихинолина** [444]. 29 г 8-оксихинолина (0,2 M) растирают с 95 мл 2 M NaOH и 37,5 мл 40%-ного раствора формалина (0,5 M); смесь разогревается, становится прозрачной и окрашивается в красный цвет. К смеси прибавляют раствор, содержащий 11 г резорцина (0,1 M) в 30 мл 2 M NaOH и 20 мл воды, переносят в стеклянную пробирку, герметически закрывают ее и выдерживают при 100° C в течение 60 час. Образовавшийся гель разбивают на кусочки, отмывают в течение двух дней водой, затем измельчают и фракционируют. Полученную смолу промывают водой и HCl до полного удаления растворимых продуктов и, наконец, промывают 0,1 M CH<sub>3</sub>COONa. Смолу сохраняют в набувшем состоянии, не допуская подсушивания.

## Полимераналогичные превращения

Этот метод является наиболее распространенным для синтеза хелатообразующих сорбентов. Метод основан на химических взаимодействиях реакционноспособных функциональных групп, содержащихся в полимерной матрице (например гидроксильных групп в целлюлозе или поливинилового спирте) или предварительно введенных в полимер (например хлорметилылы, аминогруппы и т. п.) с мономерными органическими соединениями, содержащими хелатообразующие группы [127, 135]. Эти реакции приводят к изменению химического состава полимера без существенного изменения природы полимерной матрицы.

Метод полимераналогичных превращений дает возможность получать разнообразные хелатообразующие сорбенты на основе различных полимерных матриц. Применение этого метода для синтеза хелатообразующих сорбентов удобно рассмотреть на примере полимерных матриц, которые наиболее часто используются для этой цели.

Полистирол линейного строения используется главным образом для получения сорбентов, представляющих собой полиазосоединения с различными хелатообразующими группами. Для этого вначале полистирол нитруют, затем нитрогруппы восстанавливают. Аминополистирол в виде солянокислой соли хорошо растворим в воде и легко диазотируется нитритом натрия в кислой среде, подобно мономерным ароматическим аминам. Диазопроизводное полистирола может сочетаться с различными реагентами с образованием полиазосоединений. Аминополистирол может быть использован также в качестве азосоставляющей при сочетании с диазосолями мономерных ароматических аминов. При этом также могут быть получены полиазосоединения с различными

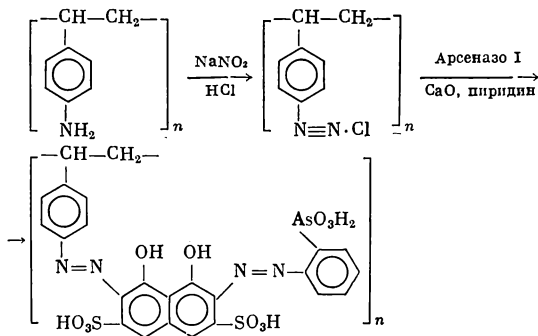


хелатообразующими группами. Синтез таких сорбентов на основе полистирола представлен на схеме (HR — мономерное органическое соединение, содержащее хелатообразующие группы).

С использованием полистирола в качестве полимерной матрицы синтезированы хелатообразующие сорбенты, структуры звеньев которых приведены в табл. 2.

Для синтеза полимерных сорбентов путем диазотирования аминополстирола с последующим сочетанием с мономерными реагентами обычно используют аминополстирол со степенью замещения аминогрупп в бензольных ядрах 0,6—0,7. Было установлено, что это условие является оптимальным для получения хелатообразующих сорбентов, особенно в случае сочетания диазополстирола с соединениями со многими заместителями [124]. Ниже приведен синтез наиболее широко применяемого хелатообразующего сорбента — полистиролазоарсеназо.

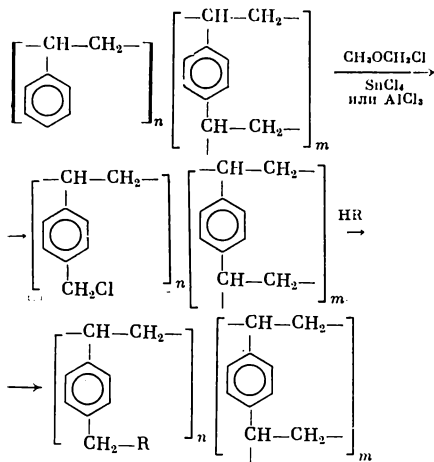
**Синтез полистиролазоарсеназо [124].** Схема синтеза:



1,55 г хлористоводородной соли аминополстирола, полученного по методике [9], растворяют в 10 мл воды, добавляют 8 мл 2 М HCl и охлаждают до  $\sim 0^\circ \text{C}$ . Затем медленно в течение 30 мин вводят в раствор 0,41 г  $\text{NaNO}_2$  в 10 мл воды. Раствор перемешивают и порциями вводят в раствор, полученный при растворении 6,58 г арсеназо I в 100 мл воды с добавлением 20%-ного раствора NaOH. В процессе сочетания прибавляют порциями суспензию CaO (6,7 г CaO в 20 мл горячей воды) и 1 мл пиридина. После добавления всего раствора диазополстирола реакционную смесь нагревают в течение 3 час до  $50^\circ \text{C}$  и оставляют стоять при комнатной температуре в течение  $\sim 40$  час. Затем смесь подкисляют соляной кислотой и полимер отфильтровывают, многократно промывают водой и сушат на воздухе.

Сополимеры стирола с дивинилбензолом представляют собой нерастворимые полимерные матрицы, для которых характерны реакции ароматических соединений. Многие из этих реакций используются для синтеза хелатообразующих сорбентов. Так, например, широко применяются аминопроизводные сополимеров стирола [135]. Аминосополимеры стирола используют для синтеза сорбентов, содержащих группы азосоединений, подобно линейному полистиролу [90, 92, 244, 245, 251].

Многие хелатообразующие сорбенты получают также на основе хлорметильных производных стирола. Схема синтеза этих сорбентов представлена ниже:



где HR — органические соединения, содержащие хелатообразующие группы и подвижные атомы водорода, способные взаимодействовать с хлором хлорметильной группы. Это могут быть амины, фенолы, соединения с меркаптогруппами и многие другие.

Особенно часто используют реакции аминирования хлорметилированных сополимеров стирола. Этим способом были получены сорбенты, содержащие иминодиацетатные, дифенилкарбазидные, аминоквинолиновые, метилпиразольные, сульфидрильные, формазановые и многие другие группы (см. табл. 3).

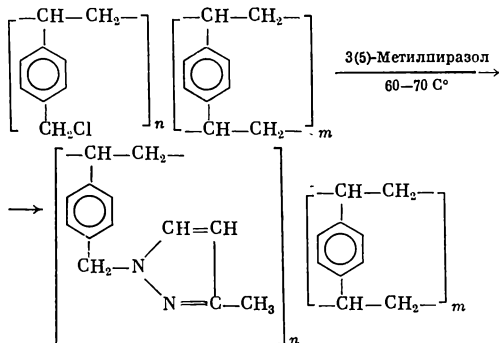
В отличие от хелатообразующих сорбентов на основе линейного полистирола сорбенты на основе сополимеров стирола имеют часто небольшую сорбционную емкость, особенно те из них, которые получены нитрованием и восстановлением сополимеров стирола, что связано с большей трудностью протекания реакций на сшитой матрице. В этом отношении более перспективным представляется использование аминосополимеров стирола, полученных сополимеризацией аминостирола с дивинилбензолом, в отличие от обычно применяемого способа нитрования и восстановления готовой матрицы — сополимера стирола. Для сополимеров аминостирола характерно наличие максимально возможного количества реакционноспособных аминогрупп в полимере по сравнению с аминополистиролом, полученным через нитрование и восстановление полистирола [4, 135, 459]. Однако хелатообразующие сорбенты, синтезированные на основе этой матрицы, не полу-

чили широкого применения из-за сложности синтеза аминости-рола и его сополимеров.

При синтезе хелатообразующих сорбентов используются также реакции хлорцетильных, карбонильных, аминотетильных и других производных сополимеров стирола.

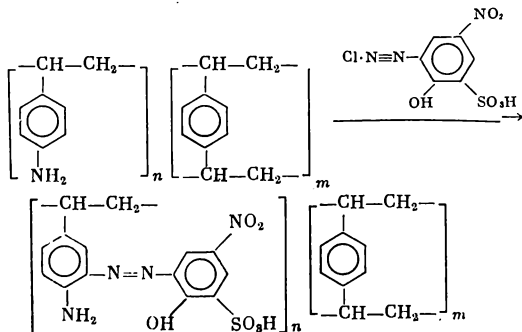
Хелатообразующие сорбенты на основе сополимеров стирола широко применяются для концентрирования и разделения элементов (см. табл. 3). Ниже приведены примеры синтеза некоторых сорбентов на основе сополимеров стирола.

**Синтез сорбента ПВВ-МП [352].** Схема синтеза сорбента:



К 30 г хлорметилированного сополимера стирола с дивинилбензолом (8,12 и 20%) макропористой структуры, полученного по методике [89], прибавляют 90 мл 3(5)-метилпиррола и выдерживают для набухания в течение 3 час. Смесь нагревают до 60–70° С и выдерживают при этой температуре в течение 8 час, периодически перемешивая. Затем полимер отфильтровывают, промывают водой и сушат на воздухе.

**Синтез сорбента с аминоазооксигруппами [90].** Схема синтеза:

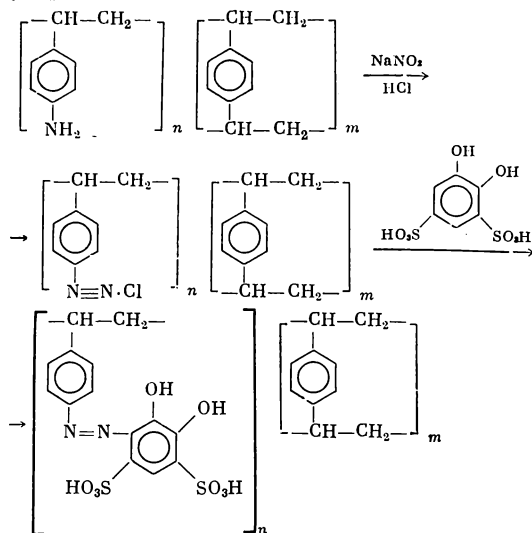


К 12 г аминосополимера стирола с дивинилбензолом (8%) макропористой структуры, полученного по методике [90], прибавляют 1 N HCl и оставляют для набухания в течение 2 час. Затем полимер отделяют и вносят в раствор,



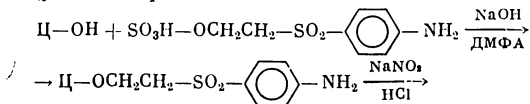
содержащий диазосоль, полученную из 11,7 г 2-амино-4-нитрофенол-6-сульфокислоты. Сочетание ведут при комнатной температуре в течение 2-3 час, поддерживая pH реакционной среды около 5 добавлением 20%-ного раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$ . Затем полимер отфильтровывают, промывают водой, разбавленной (1 : 10)  $\text{HCl}$ , и сушат на воздухе.

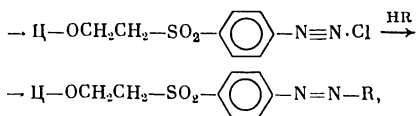
**Синтез сорбента, содержащего группы пирокатехин-3,5-дисульфокислоты (Тигон) [251].** Схема синтеза:



К 10 г аминокполимера стирола с дивинилбензолом (3%) макропористой структуры прибавляют 50 мл конц.  $\text{HCl}$  и 50 мл воды и охлаждают до  $0^\circ\text{C}$ . Затем прибавляют раствор 14 г  $\text{NaNO}_2$  в 40 мл воды по каплям в течение часа. Полимер отфильтровывают, промывают холодной водой с небольшим количеством  $\text{NaCl}$ . Полимер сразу же вводят в 500 мл раствора, содержащего 40 г пирокатехин-3,5-дисульфокислоты и 7,2 г  $\text{NaOH}$ . Смесь перемешивают 5 мин при  $10^\circ\text{C}$ , затем отфильтровывают и промывают.

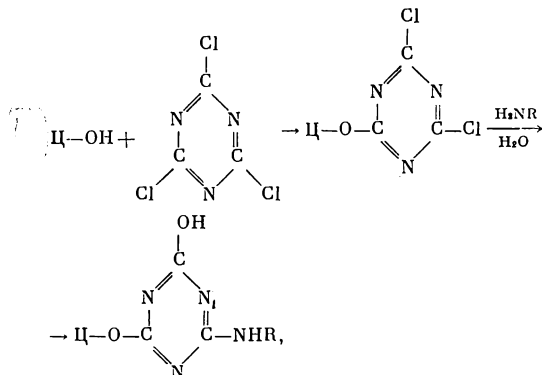
Многие целлюлозные хелатообразующие сорбенты в различных видах (порошки, гранулы, волокна) получают по типу реакций, применяющихся при синтезе активных красителей. Для этого вначале получают целлюлозу, содержащую амино- или оксифильные группы. Аминопроизводные целлюлозы затем диазотируют и сочетают с различными соединениями, содержащими комплексообразующие группы. Схема синтеза может быть представлена следующим образом:





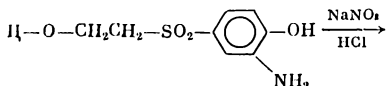
где Ц—ОН — целлюлоза, а HR — органические соединения, содержащие следующие хелатообразующие группы: пирокатехин, пирогаллол, хромотроповая, салициловая кислоты, роданин и т. п.

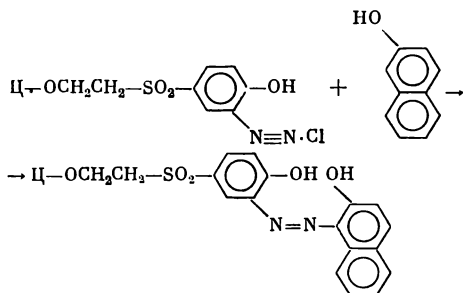
При синтезе хелатообразующих сорбентов на основе целлюлозы применяют также другие ее производные: аминокбензил-, тозил-, эпокси-, цианурцеллюлозу и т. п. Схема синтеза сорбентов на основе цианурпроизводных приведена ниже:



где NH<sub>2</sub>R — антралиловая, аминифениларсоновая, иминодиуксусная кислоты. Если NH<sub>2</sub>R представляет собой диамин, содержащий две ароматические аминогруппы, то в реакцию с цианурцеллюлозой вступает преимущественно одна из них; вторая ароматическая аминогруппа может диазотироваться и сочетаться подобно мономерным ароматическим аминам. Таким способом были получены некоторые хелатообразующие сорбенты на основе целлюлозы, представляющие интерес для избирательного концентрирования и разделения элементов методом тонкослойной хроматографии [13]. Ниже приведены синтезы некоторых сорбентов на основе целлюлозы.

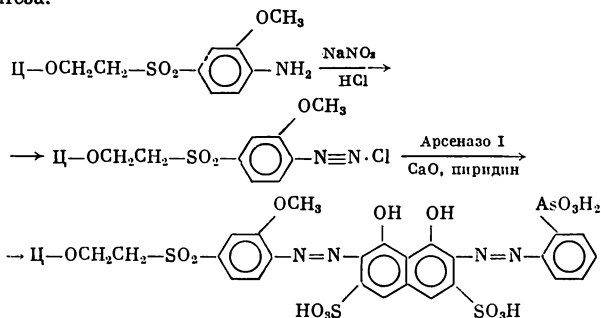
**Синтез сорбента с группами 1-(2-оксифенилазо)-2-нафтола (Нурфан) [211].** Схема синтеза:





К 4 г *o*-аминофенилцеллюлозы, полученной по методике [205] и суспендированной в 50 мл 5 М HCl при 0° С, прибавляют по каплям 20 мл 10%-ного раствора NaNO<sub>2</sub>. Реакционную смесь перемешивают в течение часа при 0—5° С. Затем целлюлозу отфильтровывают, промывают водой до нейтральной реакции и прибавляют при перемешивании к 50 мл 4,8%-ного раствора β-нафтола при pH 12,5, охлажденного до 10° С. Через 10 мин целлюлозу отфильтровывают, промывают водой и разбавленной HCl. Сорбент сохраняют в набухшем состоянии.

**Синтез волокнистого сорбента с группами арсеназо [160].** Схема синтеза:



1 г *o*-аминометоксифенилцеллюлозы, полученной по методике [15], помещают в 30 мл раствора 0,5 М по HCl и 0,25 М по NaNO<sub>2</sub> при 0° С и выдерживают в течение 30 мин. Затем волокно отделяют от раствора, промывают холодной водой и вносят в раствор, полученный при растворении 1 г арсеназо I в воде при добавлении 20%-ного NaOH. Прибавляют суспензию CaO (0,5 г CaO в воде) и 0,2 мл пиридина. Сочетание проводят в течение 12—18 час при температуре 5—10° С. Затем волокно отделяют от раствора, промывают водой, затем разбавленной HCl и снова водой. Сорбент сушат на воздухе.

Некоторые примеры применения хелатообразующих сорбентов, полученных полимераналогичными превращениями целлюлозы, приведены в табл. 5.

Метод полимераналогичных превращений широко используется для синтеза хелатообразующих сорбентов на основе дру-

гих полимерных матриц: метилметакрилатных, глицидилметакрилатных и акрилонитрильных сополимеров, полиаминов, поливинилспиртовых волокон и других полимеров [6, 8, 19, 41, 47, 51, 99].

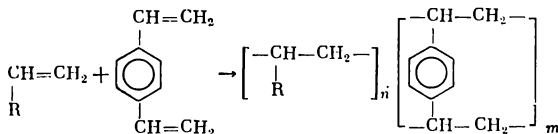
В некоторых случаях для синтеза хелатообразующих сорбентов в мономерные органические соединения вводят активные группы, которые могут реагировать с полимерной матрицей с образованием хелатообразующих сорбентов. Таким образом, например, были получены сорбенты с группами 8-оксихинолина при взаимодействии его хлорметильного производного с аминопластиролом [200, 459]. Однако этот метод применяется редко, что, вероятно, обусловлено сложностью синтеза винильных производных соединений с хелатообразующими группами.

Для получения хелатообразующих сорбентов с большой емкостью иногда полимераналогичные превращения проводят на линейных полимерах, на которых процессы протекают быстрее и эффективнее, чем на шитых матрицах. Такие полимеры с хелатообразующими группами линейного строения используют в виде порошков или тонких пленок, нанесенных на инертный носитель [305, 306, 455], или их сшивают для получения нерастворимых, более устойчивых сорбентов [438].

### Полимеризация винильных производных, содержащих хелатообразующие группы

Метод основан на способности винильных соединений полимеризоваться с образованием макромолекул. Для получения пространственно шитых полимеров полимеризацию проводят в присутствии дивинильных соединений. Этот способ позволяет получать сорбенты с высокой емкостью и равномерной структурой и широко используется при синтезе ионообменников и комплексообразующих сорбентов на основе винилпиридинов [58, 127].

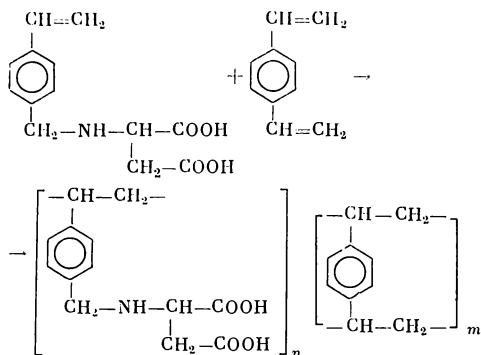
Для синтеза хелатообразующих сорбентов этот способ применяется сравнительно редко, что, по-видимому, объясняется сложностью синтеза винильных производных, содержащих хелатообразующие группы. Схема синтеза сорбентов методом полимеризации винильных соединений, содержащих хелатообразующие группы (R), в присутствии дивинилбензола может быть представлена следующим образом:



Методом полимеризации винильных производных, содержащих хелатообразующие группы, синтезированы сорбенты с группами пирозол-, имидазол- и триазолкарбоновых кислот, 8-оксипи-

хинолина, diketонов и некоторых других [135, 161, 200, 324—327].  
Ниже приведен синтез хелатообразующего сорбента с аспараги-  
натными группами методом полимеризации.

**Синтез сорбента с группами аспарагиновой кислоты [161].**  
Схема синтеза:



Смесь 85 г эфира N-винилбензиласпарагиновой кислоты, 4,5 г технического 55%-ного дивинилбензола, 0,9 г натрийвинилбензолсульфокислоты, 0,9 г азобисизобутиронитрила и 400 мл воды нагревают до 40—50° С при перемешивании, затем смешивают со 100 мл 1%-ного раствора  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ . Далее смесь нагревают при сильном перемешивании в течение 3 час при 100° С и на паровой бане 18 час без перемешивания. Гранулы промывают последовательно водой, ацетоном, снова водой. Затем кипятят с 15%-ной  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в течение 18 час в колбе с обратным холодильником.

Как уже отмечалось, методы синтеза оказывают большое влияние на свойства хелатообразующих сорбентов. При синтезе обычно получают сорбенты сложной и неоднородной структуры. Наряду с хелатообразующими группами они содержат другие химически активные группы, которые оказывают влияние на процессы комплексообразования в фазе сорбентов. Наблюдается также неоднородность хелатообразующих групп в сорбентах, что особенно проявляется в сорбентах на основе сшитых полимерных матриц. Например, при различных способах синтеза одного и того же сорбента могут получаться продукты разного состава [161]. Более однородными являются сорбенты монофункционального характера, получаемые специальными приемами [17, 161]. Однако даже в этих случаях имеет место неоднородность функциональных групп сорбентов, проявляющаяся в сорбционных свойствах сорбентов [68].

Для синтеза хелатообразующих сорбентов с равномерной структурой и со стерически благоприятным расположением групп применяют специальные способы. Например, путем циклополимеризации диаллиламинов и других мономерных соединений были получены полимеры, обладающие свойствами хелатообразующих сорбентов и отличающиеся равномерной структурой полимера [274].

При синтезе хелатообразующих сорбентов часто наблюдается изменение или потеря селективности сорбентов по сравнению с соответствующими мономерными лигандами. В связи с этим представляют интерес способы синтеза сорбентов, «настроенных» на сорбцию определенных ионов [52, 361, 431]. Этот прием заключается в том, что при синтезе сорбентов вначале получают комплекс полимерного лиганда с определенными ионами металлов. Затем полимер сшивается, образуется трехмерной полимер с включенными в него металлами.

После обработки полимера кислотой комплексы с металлом разрушаются и металлы вымываются из полимера. Полимер же сохраняет способность взаимодействовать с теми же самыми металлами при использовании их для сорбции из растворов. На примере сополимеров диэтилового эфира винилфосфоновой кислоты и поливинилпиридинов было показано, что полученные таким способом сорбенты обладают повышенной селективностью к ионам металлов, которые были использованы при синтезе в качестве комплексообразователей [52, 431].

### ОСНОВНЫЕ ТИПЫ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ

В настоящее время известно большое количество хелатообразующих сорбентов. Особенно много сорбентов, представляющих интерес для избирательного извлечения тяжелых, редких и благородных металлов, создано за последние годы. Ряд новых сорбентов применяется в аналитической химии.

Хелатообразующие сорбенты весьма разнообразны по химической природе и свойствам полимерных матриц, хелатообразующих групп, их типам и аналитическому назначению. В табл. 7 систематизированы хелатообразующие сорбенты по их хелатообразующим группам и полимерным матрицам. При составлении ее основное внимание уделялось новым и перспективным сорбентам. Названия и марки сорбентов взяты из соответствующих публикаций. Публикации и патенты, в которых описывается только синтез и не приводятся химико-аналитические свойства, в этой таблице не охватывались.

Как видно из табл. 7 многие хелатообразующие сорбенты содержат функциональные группы известных аналитических реагентов. Большую группу составляют сорбенты с иминоацетатными, ЭДТА, амидоксимными и гидроксамовыми группами, обладающие ценными аналитическими свойствами. Большое практическое значение приобрели также многие азот- и серосодержащие сорбенты, в том числе с гетероциклическими группами. Многие хелатообразующие сорбенты, представляющие интерес для аналитических целей, содержат группы моно- и бисазореагентов.

Большое разнообразие групп и полимерных матриц свидетельствует о больших возможностях синтеза хелатообразующих сорбентов с новыми группами и улучшенными физико-химическими свойствами.

Типы хелатообразующих сорбентов

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \diagup \\ \text{—N} \\ \diagdown \\ \text{CH COOH} \end{array}$	Сополимер стирола с дивинилбензолом  Сополимер аминостирола с дивинилбензолом Целлюлоза То же	АНКБ-10, АНКБ-35, АНКБ-50, Dowex A-1, Chelex-100, Wofatit MC 50, IDA  ХКА-1, ХКА-2  ЦИМДУ Целлюлоза с группами аланин-2(3)-N,N-диуксусной кислоты  GMA—EDMA—IDAA	[17, 161, 268, 320, 390, 466, 475]  [162]  [73, 153, 163] [493]  [287, 462]
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—N—(CH}_2\text{COOH)}_2 \\   \\ \text{—CH} \\   \\ \text{CH}_2\text{—N—(CH}_2\text{COOH)}_2 \end{array}$	Поликонденсат фенольного типа  Сополимер стирола с дивинилбензолом	Поликомплексоны  Сорбент с пропилендиаминтетраацетатными группами	[39, 429]  [349]
$\begin{array}{c} +\text{N—(CH}_2\text{COOH)}_2 \\   \\ (\text{CH}_2)_2 \\   \\ \text{N—(CH}_2\text{COOH)}_2 \end{array}$	То же	Сорбент с ЭДТА-группами	[291]

Таблица 7 (продолжение)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
$\begin{array}{c} \text{N}-(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\   \\ (\text{CH}_2)_2 \\   \\ \text{N}-\text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{CO}-\text{CH}_2\text{N}[(\text{CH}_2)_m(\text{COOH})]_2 \\   \\ \text{NH}-\text{CH}-\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	Целлюлоза	Целлюлозный сорбент с ЭДТА-группами	[293]
$\begin{array}{c} \text{COOH} \qquad \qquad \text{COOH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{CH}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}-\text{CH} \\   \qquad \qquad \qquad   \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \qquad \text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	Сополимер стирола с дивинилбензолом Сополимер аминостирола с дивинилбензолом Сополимер N-винилбензил-аспарагиновой кислоты с дивинилбензолом	Сорбент с кетоиминокарбокисильными группами (Полистирилен)аспарагиновая кислота Сорбент с группами аспарагиновой кислоты	[333] [136] [161]
$\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OCH}_2\text{COOH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{OCH}_2\text{COOH} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OCH}_2\text{COOH} \end{array}$	Поликонденсационный полимер То же	Сорбент с группами пирокатехин-О,О-диуксусной кислоты Сорбент с группами 1,8-диоксенафталин-О,О-диуксусной кислоты	[191] [190]



Таблица 7 (продолжение)

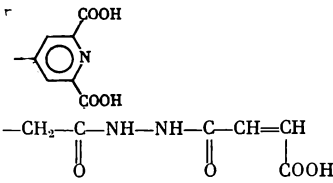
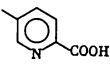
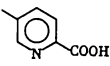
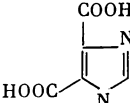
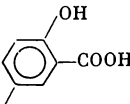
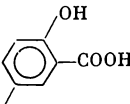
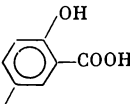
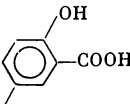
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Полиэтиленимин	Сорбент с группами 2,6-пиридидикарбоновой кислоты	[181, 182]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом и малеиновым ангидридом	Сорбент с группами дималеинилантарнокислого гидроксида	[192]
	Сополимер 2-метил-5-винилпиридина с дивинилбензолом	АНКВ-2	[127]
	Сополимер винилимидазолкарбоновых кислот с дивинилбензолом	Полимерные имидазолкарбоновые кислоты	[327]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Комплексы с группами азосалициловой кислоты	[56, 57]
	Целлюлоза	Целлюлозный сорбент с группами салициловой кислоты	[204]
	Гликольметакрилатный гель	SPHERON <sup>®</sup> SALICYL	[399]
	Поликонденсационный полимер	Сорбент с группами салициловой кислоты	[487]

Таблица 7 (продолжение)

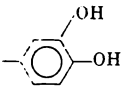
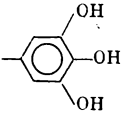
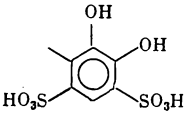
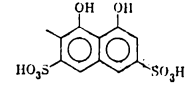
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Поликонденсационный полимер Целлюлоза	Пирокатехиформальдегидная смола —	[88, 129, 294] [211]
	Поликонденсационный полимер Сополимер стирола с дивинилбензолом Целлюлоза	Пирогаллолформальдегидная смола —	[88, 129] [129]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом Целлюлоза	Полистирол — Tiron Tiron — целлюлоза	[251, 252] [203]
	Поликонденсационный полимер Целлюлоза	Сорбент с группами хромотроповой кислоты Chromotrop — целлюлоза	[161] [211, 317]

Таблица 7 (продолжение)


Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Сополимер стирола с дивинилбензолом Поликонденсационный полимер Целлюлоза  Гликольметакрилатный гель Поли-5-винил-8-оксихинолин	<del>Сорбент с группами 8-оксихинолина</del> Сорбент с группами 8-оксихинолина То же , SPHERON <sup>®</sup> OXIN Сорбент с группами 8-оксихинолина	[159, 409, 439, 459, 498, 506] [110, 154, 370, 443] [80] [396, 402, 498] [200]
$\begin{array}{c} \text{—NH—C=O} \\   \\ \text{CH=NOH} \end{array}$	Сополимер стирола с дивинилбензолом м-Аминофенолформальдегидный полимер	Сорбент с изонитрозоацетамидными группами То же	[421] [421]
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{NH—OH} \end{array}$	Целлюлоза  Сополимер акрилонитрила с дивинилбензолом Сефадекс	Комплексит ЦГ Целлюлозный сорбент с гидроксамовыми группами Полигидроксамовый сорбент Сорбент с гидроксамовыми группами	[151, 467] [253] [440, 446, 505] [483]

Таблица 7 (продолжение)

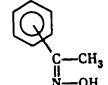
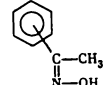
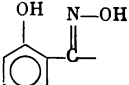
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
$\begin{array}{c} \text{—C=NOH} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Сополимер акрилонитрила с дивинилбензолом	Полиакрилоамидоксимный сорбент	[219]
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{HO—N—C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Полиакрилнитрильное волокно	Волокнистый сорбент с амидоксимными группами	[489]
$\begin{array}{c} \text{—C=O} \\   \\ \text{HO—N—C}_6\text{H}_5 \end{array}$	То же	ПОЛИОРГС <sup>®</sup> VII	[478]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	N-Фенилгидроксамовый сорбент	[376]
	То же	Сорбент с оксимными группами	[410]
	«	Сорбент с оксиоксимными группами	[300]
$\begin{array}{c} \text{—C=NOH} \\   \\ \text{—C=NOH} \end{array}$	«	Сорбент с диоксимными группами	[403]
$\begin{array}{c} \text{—C=NOH} \\   \\ \text{—C=NOH} \end{array}$	Поликонденсационный полимер	—	[161]

Таблица 7 (продолжение)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	<p>Сополимер стирола с дивинилбензолом</p> <p>Сополимер-N-винил-3(5)-метилпиразола</p> <p>Поливиниленовое волокно</p>	<p>ПВБ-МП (ПОЛИОРГС® IV)</p> <p>—</p> <p>ПОЛИОРГС® VI</p>	<p>[3, 352]</p> <p>[2, 143]</p> <p>[2, 87]</p>
	<p>Сополимер стирола с дивинилбензолом</p> <p>Сшитые декстраны</p>	<p>ХМС-8АХ</p> <p>—</p>	<p>[83, 386]</p> <p>[100]</p>
	<p>Сополимер глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом</p> <p>То же</p> <p>То же</p>	<p>GMA—EDMA</p> <p>GMA—EDMA—EDA</p> <p>GMA—EDMA—DEA</p>	<p>[417]</p> <p>[417]</p> <p>[417, 462]</p>
	<p>Полivinиловый спирт</p> <p>Полиметакрилатоацетон</p>	<p>β-Дикетонoвый сорбент</p> <p>—</p>	<p>[338]</p> <p>[390]</p>

Таблица 7 (продолжение)

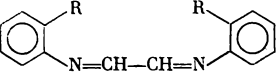
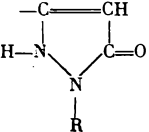
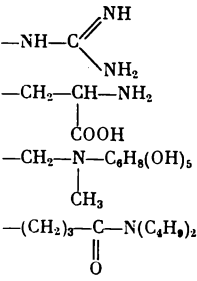
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Поликонденсационный полимер Целлюлоза	Полишиффовы основания Salen — целлюлоза	[453—455] [202, 312]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом Аминопوليستيرол Сшитые декстраны	Сорбент с группами сульфенилметилпиразолона Полистиролазоантипирин —	[10, 92] [9] [95]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом  То же  »  »	Гуанидиновый сорбент  Сорбент с фенилаланиновыми группами  Сорбент с N-метилглюкаминными группами  Амидный сорбент	[258]  [413]  [307, 377]  [366, 379]

Таблица 7 (продолжение)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
$\begin{array}{c} \text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H—NH—C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{NH—NH—C}_6\text{H}_5 \end{array}$	Сополимер стирола с дивинилбензолом Поликонденсационный полимер	Сорбент с дифенилкарбазидными группами Sel K-5	[228] [94]
87 $\begin{array}{c} \text{—}\overset{+}{\text{N}}\text{H—NH—C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{O}=\text{C} \\   \\ \text{N}=\text{N—C}_6\text{H}_5 \end{array}$	То же	Sel K-5 в дифенилкарбазонной форме	[94]
$\begin{array}{c} \text{NH—C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{CO} \\   \\ \text{—NH—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{R}^1, \text{R}^2) \rangle \text{—NH—N}=\text{C}=\text{N}=\text{N—} \langle \text{C}_6\text{H}_3(\text{R}^1, \text{R}^2) \rangle \text{—NH—} \end{array}$	Сополимер стирола с дивинилбензолом  Целлюлоза Сахарозометакрилат	Сорбент с формазановыми группами  То же »	[254, 255, 490]  [254, 490] [257]

Таблица 7 (продолжение)

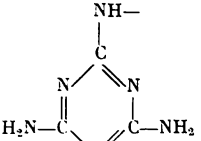
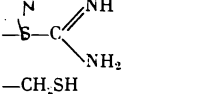

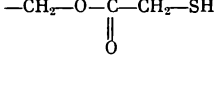
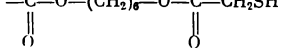

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сорбент с группами 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина	[318]
	То же	SRAFION <sup>®</sup> NMRR	[303]
	Гликольметакрилатный гель Сахарозометакрилат	Сорбент с тиоловыми группами SPHERON <sup>®</sup> TIOL	[61, 284] [394]
	Полиакриламид	Сорбент с тиоловыми группами Поли[N-акрилонламинометил]меркаптоацетамид	[256] [223]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом Сахарозометакрилат	Сорбент с тиогликолятными группами То же	[375] [256]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сорбент с гексилтиогликолятными группами	[348]



Таблица 7 (продолжение)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература	
$\text{HS}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$	Сополимер акрилонитрила	Сорбент с группами цистеина	[213]	
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{CH}-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{CH}_2\text{SH} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	Сополимер глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом	Сорбент с меркаптогруппами	[230, 231]	
50	$\begin{array}{c} \diagup \\ \text{N}-\text{C}=\text{S} \\ \diagdown \quad \text{SH} \end{array}$	Сополимеры стирола с дивинилбензолом	Сорбент с дитиокарбамидными группами	[269]
	Целлюлоза	То же	[279]	
	Полиамины	»	[225]	
	Сахарозометакрилат	»	[256]	
	Целлюлозное волокно	Мтилон Т	[148]	
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{NH} \\   \\ \text{SH} \end{array} \quad \left( \begin{array}{c} -\text{C}-\text{NH}_2 \\ \parallel \\ \text{S} \end{array} \right)$	ПВС-волокно	ПВС-волокно с тиамидами	[132—134]	

Таблица 7 (продолжение)

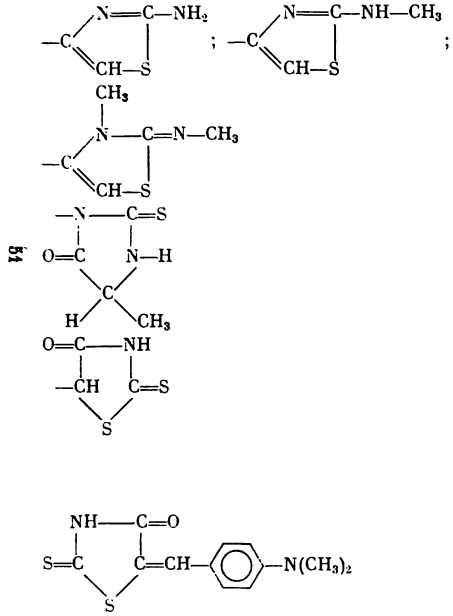
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	<p>Сополимеры стирола с дивинилбензолом</p> <p>То же</p> <p>»</p> <p>Аминопластирод Целлюлоза</p> <p>То же</p>	<p>Сорбенты с тиазольными и тиазолиновыми группами</p> <p>Сорбент с тиогидантоновыми группами</p> <p>Сорбент с группами роданина</p> <p>Полистиролазороданин</p> <p>Целлюлозный сорбент с группами азороданина</p> <p>DMAVR-целлюлоза</p>	<p>[417]</p> <p>[407]</p> <p>[92]</p> <p>[9]</p> <p>[93]</p> <p>[321]</p>

Таблица 7 (продолжение)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
<div style="display: flex; flex-direction: column; align-items: flex-start;"> <div style="margin-bottom: 10px;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{NH}-\text{NH}_2 \\   \\ \text{C}=\text{S} \\   \\ \text{NH}_2 \end{array}</math> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> <math display="block">\begin{array}{c} \text{AsO}_3\text{H}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{N}=\text{N}- \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}</math> </div> <div style="margin-bottom: 10px;"> <math display="block">\text{C}_6\text{H}_4-\text{AsO}_3\text{H}_2</math> </div> <div> <math display="block">\begin{array}{c} \text{HO} \\   \\ \text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})-\text{N}=\text{N}- \\   \\ \text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}</math> </div> </div>	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Полистирол — DMABR	[251]
	Поликонденсационный полимер	—	[390]
	Сополимер N-(оксиметил)акриламида с N,N-метилендиакриламидом	Сорбент с группами тиосемикарбазида	[497]
	Аминополистирол	Полистиролазо-о-оксифениларсоновая кислота	[123]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сорбент с мышьяковокислыми группами	[242]
	Аминополистирол	Полистиролазо-ПАР	[40]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сорбент с группами ПАР	[229]
	Поликонденсационный полимер	—	[229]
Целлюлоза	ПАР-целлюлоза	[202, 312]	

Таблица 7 (продолжение)

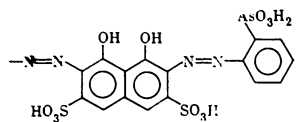
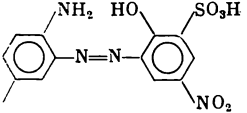
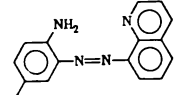
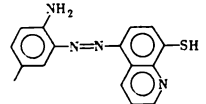
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	<p>Аминополистирол</p> <p>Целлюлозное волокно</p> <p>Сополимер стирола с дивинилбензолом</p> <p>Сшитые декстраны</p>	<p>Полистиролазоарсеназо (полиарсеназо)</p> <p>Волокнистый сорбент с группами арсеназо</p> <p>—</p> <p>—</p>	<p>[122, 124]</p> <p>[160]</p> <p>[89, 91]</p> <p>[100]</p>
<p>ЭЗ</p> 	<p>Аминополистирол</p> <p>Сополимер стирола с дивинилбензолом</p>	<p>Полинитроксаминазо</p> <p>Сорбент с аминоазооксигруппами</p>	<p>[30]</p> <p>[90]</p>
	<p>То же</p>	<p>—</p>	<p>[90]</p>
	<p>То же</p>	<p>—</p>	<p>[92]</p>

Таблица 7 (продолжение)

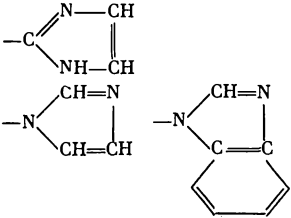
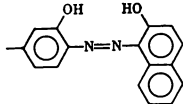
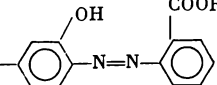
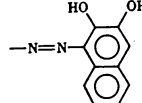
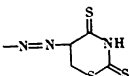

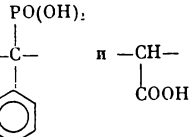

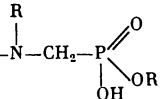
Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	<p>Аминополистирол То же</p> <p>Сополимер N-вицилимид-азола и N-винилбензимидазола с дивинилбензолом</p>	<p>Политиоксия Полистиролазоимидазол</p> <p>A-5, A-6, A-7, A-8</p>	<p>[101, 386] [84]</p> <p>[465]</p>
<p>54</p> 	<p>Целлюлоза</p>	<p>Нурпан-целлюлоза</p>	<p>[205]</p>
	<p>Сополимер 4-оксистирола с дивинилбензолом</p>	<p>Сорбент с группами o-(2-оксифенилазо)бензойной кислоты</p>	<p>[183]</p>
	<p>Аминополистирол</p>	<p>Полистиролазо-2,3-диокси-нафталин</p>	<p>[9]</p>

Таблица 7 (окончание)

Структура хелатообразующей группы	Полимерная матрица	Название или марка сорбента	Литература
	Аминополистирол	Полистиролазотиазандитион-2,4	[9]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Сорбенты с группами 2-нитрозо-1-нафтола и 1-нитрозо-2-нафтола	[245, 254]
	Сополимеры α-фенилвинилфосфиновой кислоты с акриловой кислотой	Сорбенты с фосфорнокислыми группами	[335]
	Сополимер стирола с дивинилбензолом	Тиофосфорсодержащие сорбенты	[103, 104]
	То же	Полимерные комплексы с группами аммоноэтилфосфиновых кислот	[8, 20, 63, 471]
<p>Макроциклические лиганды</p>	<p>Поликонденсационные полимеры</p> <p>Полиамид</p> <p>Целлюлоза</p>	<p>Сорбенты с группами циклических эфиров</p> <p>То же</p> <p>Краун-полиамид</p> <p>—</p>	<p>[22, 185, 188, 479, 507]</p> <p>[185, 188, 456, 479]</p> <p>[277]</p> <p>[227]</p>

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ

Основными физико-химическими свойствами хелатообразующих сорбентов, определяющими их эффективность, являются сорбционная емкость, селективность, кислотно-основные, комплексообразующие и кинетические свойства. Существенно важными характеристиками сорбентов являются также их набухаемость, химическая устойчивость, регенерационные свойства и возможность многократного использования. Эти свойства сорбентов зависят от природы полимерной матрицы и хелатообразующих групп, способа синтеза сорбентов и условий их применения.

### СОРБЦИОННАЯ ЕМКОСТЬ

Сорбционная емкость сорбента определяется количеством химически активных групп, содержащихся в полимерном сорбенте, и характеризует максимально возможное количество иона металла, способного извлекаться данным сорбентом из раствора в определенных, оптимальных для данного металла условиях. Хелатообразующие сорбенты наряду с группами, способными взаимодействовать с металлом с образованием хелатных циклов, обычно содержат другие ионогенные группы. Поэтому полная сорбционная емкость зависит от количества и сорбционных возможностей всех функциональных групп.

Для характеристики сорбционных свойств хелатообразующих сорбентов, так же как для других ионообменников, используют величину полной обменной емкости, которая характеризует сорбционную способность сорбента в условиях функционирования всех его химически активных групп. Полную обменную емкость сорбента определяют по стандартным методикам статическим или динамическим методом, а также по данным химического анализа функциональных групп и методом потенциометрического титрования [127, 130]. Для определения содержания функциональных групп в хелатообразующих сорбентах применяют методы анализа их на характерные элементы, например азот, серу, фосфор, мышьяк и т. п., а также функциональный анализ на отдельные группы, например карбоксильные, аминные, амидоксимные и т. п. [127, 219].

Определение сорбционной емкости хелатообразующих сорбентов по данным потенциометрического анализа проводят титрованием «щелочной» или «кислотной» форм сорбентов [122]. Сорбцион-

ная емкость по определенным ионам металла обычно определяется в статических условиях при длительном контакте раствора, содержащего в достаточном избытке ионы металла. Например, сорбент (0,5—1 г), предварительно набухший в растворе при том же pH, при котором определяется сорбционная емкость, встряхивают или выдерживают, изредка перемешивая в 50—100 мл 0,1 М раствора соли металла в течение 1—3 суток.

Для хелатообразующих сорбентов особенно важной характеристикой является сорбционная емкость, обусловленная взаимодействием металла с хелатообразующими группами сорбента, которые определяют его селективные свойства. Поэтому для характеристики сорбционной способности хелатообразующих сорбентов определяют сорбционную емкость в тех условиях, при которых сорбент взаимодействует с металлом в основном за счет хелатообразующих групп. Так, например, для характеристики сорбентов с иминодиацетатными, оксихинолиновыми и другими группами пользуются величиной сорбционной емкости этих сорбентов по иону  $Cu(II)$ . Для оценки эффективности хелатообразующих сорбентов, предназначенных для концентрирования благородных металлов, определяют их сорбционную емкость в сильноокислых (1—6 М) растворах, содержащих эти металлы в присутствии солей неблагородных элементов [3, 95]. Для характеристики сорбционной способности хелатообразующих сорбентов с гидразидными группами определяют сорбционную емкость по цинку в присутствии солей кальция [232].

Величину сорбционной емкости хелатообразующих сорбентов обычно выражают количеством сорбированного иона металла (в ммольях, мг-экв или мг) на 1 г сорбента. Теоретически величина сорбционной емкости сорбента должна быть эквивалентна содержанию хелатообразующих групп. Однако в действительности часто сорбционная емкость оказывается значительно меньше, что обусловлено особенностями взаимодействия хелатообразующих сорбентов с ионами металлов, находящимися в растворе. Например, малая сорбционная емкость сорбентов может быть связана со стерическими особенностями структуры полимерного сорбента, малой их набухаемостью, плотностью структуры и т. д., что особенно характерно в случае спитых полимеров. В качестве примера в табл. 8 приведены величины сорбционной емкости двух сорбентов, содержащих иминодиацетатные группы, на основе разных полимерных матриц и степень реализации теоретической сорбционной емкости [287]. Из приведенных данных видно, что хелатообразующие группы сорбента I на основе сополимера глицидилметакрилата этилендиметакрилатом насыщаются металлом более полно, чем в случае сорбента II на основе сополимера стирола с дивинилбензолом. Это объясняется тем, что полимерная матрица сорбента I гидрофильная и пористая, что обеспечивает более благоприятные условия для сорбции ионов этим сорбентом [287].

Высокую сорбционную емкость имеют хелатообразующие сорбенты, полученные на основе полимерных матриц линейного строе-



Сорбционная емкость хелатообразующих сорбентов с иминодиацетатными группами

Сорбируемые ионы	I (GMA — EDMA — IDAA)			II (Lewatit TP207)		
	рН	сорбция		рН	сорбция	
		мМ/г	% от теор.		мМ/г	% от теор.
Co(II)	5,5	1,15	97,0	5,2	1,75	56,3
Cu(II)	5,4	1,0	84,0	5,4	1,35	43,4
Ni(II)	5,4	0,89	74,8	5,9	1,53	49,2
Zn(II)	5,4	0,79	66,4	5,5	1,28	41,1

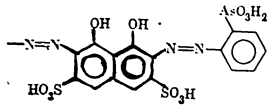
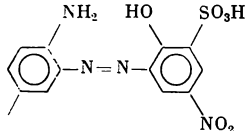
ния, что обусловлено более полным превращением активных групп при синтезе сорбентов, а также благоприятным расположением лигандных групп для сорбции ионов металлов такими сорбентами.

Сорбционные свойства сорбентов на сшитых трехмерных матрицах зависят от многих факторов: степени сшитости и гибкости полимера, содержания и пространственного расположения функциональных групп и т. п. [127]. В некоторых случаях экспериментальная сорбционная емкость хелатообразующих сорбентов оказывается больше теоретического значения, что объясняется возможностью дополнительной координации ионов металлов с функциональными группами сорбентов, например с близко расположенными соседними донорными атомами или группами, или взаимодействием с атомами, образующими полимерную цепь сорбента [141]. Сорбционная емкость хелатообразующих сорбентов может увеличиваться также за счет процессов, одновременно протекающих при сорбции ионов металлов на хелатообразующих сорбентах, например за счет понообменного взаимодействия, восстановления ионов металлов в фазе сорбента, физической сорбции и т. п. В табл. 9 приведены величины сорбционной емкости некоторых хелатообразующих сорбентов на основе различных полимерных матриц.

### КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА

Хелатообразующие сорбенты часто имеют сложную химическую структуру. Кроме хелатообразующих групп, они содержат другие химически активные группы. Это могут быть группы кислотного или основного характера. Часто хелатообразующие сорбенты являются полиамфолитами.

Кислотно-основные свойства хелатообразующих сорбентов являются важной их характеристикой и в значительной мере определяют их селективность. На сорбционные свойства хелатообразующих сорбентов оказывает влияние состояние всех ионогенных групп сорбентов.

Хелатообразующая группа	Полимерная матрица	Сорбционная емкость	Литература
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\   \\ -\text{N} \\   \\ \text{CH}_2\text{COOH} \end{array}$	Соплимер стирола с дивинилбензолом Соплимер глицидилметакрилата с этилендиметакрилатом Целлюлоза	Cu(II) — 2,9—3,2 мг-экв/г Cu(II) — 1,15 ммоль/г Cu(II) — 1,1 мг-экв/г	[127] [287] [163]
	Аминополистирол Соплимер стирола с дивинилбензолом Целлюлоза	Cu(II) — 2 ммоль/г La(III) — 1,0 ммоль/г La(III) 8,4 мг/г Th(IV) — 0,15 ммоль/г	[122] [89] [312]
$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH} \\   \\ -\text{N}=\text{N}-\text{CH} \quad \text{C}=\text{S} \\   \\ \text{S} \end{array}$	Аминополистирол Соплимер стирола с дивинилбензолом (8%)	Pd(II) — 220 мг/г Pd(II) — 46,2 мг/г	[9] [92]
	Аминополистирол Соплимер стирола с дивинилбензолом	Pd(II) — 94 мг/г Cu(II) — 32 мг/г	[30] [90]
$\begin{array}{c} -\text{C}=\text{NH} \quad (-\text{C}=\text{SH}_2) \\   \quad \quad \quad    \\ \text{SH} \quad \quad \quad \text{S} \end{array}$	Целлюлозное волокно ПВХ-волокно	Pd(II) — 93 мг/г Pd(II) — 1,5 мг-экв/г	[148] [132]
$\begin{array}{c} \text{CH}=\text{CH} \\   \\ -\text{N} \\   \\ \text{N}=\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ -\text{S}-\text{C}=\text{NH} \\ \quad \quad   \\ \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$	Соплимер стирола с дивинилбензолом Поливиниленовое волокно Соплимер стирола с дивинилбензолом	Ag(I) — 263 мг/г; Au(III) — 660 мг/г Ag(I) — 80 мг/г; Au(III) — 219 мг/г Pd(II) — 58 мг/мл; Au(III) — 150 мг/мл	[3, 352] [2, 86] [303]

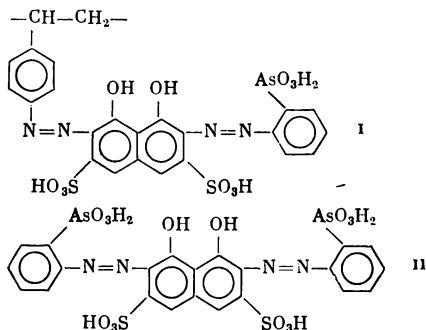
Для установления кислотно-основных свойств полимерных сорбентов широко применяется метод потенциометрического титрования. Этот метод позволяет установить наличие определенных групп в полимерном сорбенте, а в некоторых случаях и их концентрацию, рассчитать константы диссоциации ионогенных групп и полную обменную емкость сорбента [122].

Метод потенциометрического титрования заключается в построении кривых титрования. Константы диссоциации функциональных групп сорбентов могут быть рассчитаны по модифицированному уравнению Гендерсона—Гассельбаха:

$$pK_a = pH - n \lg \frac{\alpha}{1 - \alpha},$$

где  $\alpha$  — степень диссоциации кислотных групп, определенная из кривых титрования [69, 168]. Для отдельного определения кислотных и основных групп в иминодиацетатных сорбентах применен метод потенциометрического титрования в сочетании с определением количества поглощенных ионов натрия и водорода [69].

Величины констант диссоциации функциональных групп полимерных сорбентов во многих случаях оказываются достаточно близкими к константам диссоциации соответствующих мономерных реагентов [130, 168, 234, 304, 390]. Однако полимерная природа сорбентов, наличие других химически активных групп, степень их однородности и другие факторы оказывают существенное влияние на кислотно-основные свойства сорбентов и величины констант диссоциации хелатообразующих групп. Существенные различия величин констант диссоциации функциональных групп в полимерных сорбентах и соответствующих мономерных соединениях характерны для многих типов хелатообразующих сорбентов. В то же время изменение кислотно-основных свойств при переходе от одной группы к другой у хелатообразующих сорбентов подчиняется тем же закономерностям, что и у соответствующих им аналогов [168].



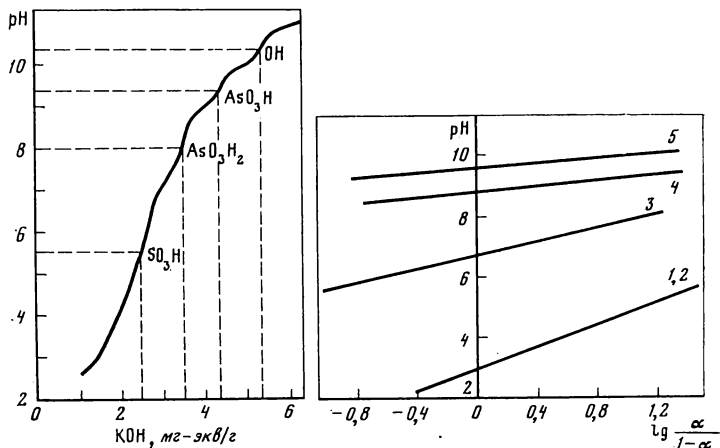


Рис. 1. Кривая потенциметрического титрования полистиролазарсеназо

Рис. 2. Определение условных констант диссоциации кислотных групп полистиролазарсеназо графическим методом

1, 2 —  $pK_1 = pK_2 = 2,9$ ; 3 —  $pK_3 = 6,9$ ; 4 —  $pK_4 = 8,9$ ; 5 —  $pK_5 = 9,8$

На рис. 1 приведена кривая титрования хелатообразующего сорбента полистиролазарсеназо (I), являющегося полимерным аналогом органических аналитических реагентов группы арсеназо III (II). Точки перегиба этой кривой, соответствующие диссоциации групп  $SO_3H$ ,  $AsO_3H_2$ ,  $AsO_3H$  и  $OH$ , содержащихся в этом сорбенте, показывают, что последовательность диссоциации групп в сорбенте аналогична наблюдаемой для реагентов этой серии [121]. Условные константы диссоциации, рассчитанные по уравнению Гендерсона—Гассельбаха, для указанных групп равны соответственно 2,9; 2,9; 6,9 и 8,9 (рис. 2).

В табл. 10 приведены значения констант диссоциации карбоксильных ( $pK_a$ ) и аминных ( $pK_N$ ) групп в иминодиацетатных сорбентах [69].

Таблица 10

Кислотно-основные свойства иминодиацетатных сорбентов

Сорбент	$pK_{a1}$	$pK_{a2}$	$pK_{N1}$	$pK_{N2}$
АНКБ-50	$4,8 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,2$	$1,60 \pm 0,05$	$0,17 \pm 0,01$
АНКБ-10	$5,8 \pm 0,1$	$8,6 \pm 0,2$	$1,55 \pm 0,05$	$0,15 \pm 0,01$
Wofatit MC 50	$4,2 \pm 0,1$	$9,7 \pm 0,2$	$0,76 \pm 0,02$	$0,42 \pm 0,02$

Константы диссоциации, характеризующие кислотно-основные свойства других хелатообразующих сорбентов, приведены в соответствующих публикациях. Методы определения констант диссоциации и влияние кислотно-основных свойств сорбентов на их сорбционные и селективные свойства подробно описаны в работе [127].

При интерпретации данных потенциометрического титрования функциональных групп полимерных сорбентов используют также другие физико-химические методы, например ИК-спектроскопию [54, 127, 146] и другие [501].

### КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА

Отличительной особенностью хелатообразующих сорбентов является образование прочных комплексов при взаимодействии ионов металлов с хелатообразующими группами сорбента. Характер взаимодействия химически активных групп, закрепленных на полимерной матрице, определяется природой групп иона и металла и зависит также от условий сорбции. При сорбции ионы металла могут взаимодействовать с группами сорбента, образуя ионные или координационные связи, или оба типа связей реализуются одновременно [50, 127, 146]. При использовании хелатообразующих сорбентов обычно стремятся создать условия, наиболее благоприятные для образования комплексов, что обеспечивает селективность при сорбции этими сорбентами.

Процессы взаимодействия ионов металлов с хелатообразующими сорбентами довольно сложны. На комплексообразование в фазе полимера большое влияние оказывают свойства полимерной матрицы, что в значительной степени затрудняет изучение и описание этих процессов. Лишь для некоторых из большого числа известных сорбентов исследованы процессы комплексообразования ионов металлов с хелатообразующими сорбентами. Наиболее детально изучены в этом отношении иминодиацетатные сорбенты [67—71, 146, 161, 272, 320, 462, 475, 476].

Процессы комплексообразования при сорбции ионов металлов комплексообразующими сорбентами обычно рассматривают с позиций координационной химии низкомолекулярных соединений. Действительно, комплексообразование ионов металлов, находящихся в растворе, с хелатообразующими группами сорбентов подчиняется некоторым закономерностям, характерным для соответствующих мономолекулярных лигандов. Эта аналогия весьма полезна в практическом отношении и служит косвенным подтверждением процесса комплексообразования в фазе полимерного сорбента. Вместе с тем специфика взаимодействия комплексообразующих сорбентов с ионами металлов, обусловленная их полимерной структурой, проявляется в существенных отличиях комплексообразующих свойств макромолекулярных и низкомолекулярных лигандов. На примере многих хелатообразующих сорбентов было показано, что физическая и химическая природа матрицы оказывает большое влияние на комплексообразующие свойства сорбентов [17, 39, 50, 68, 155, 156, 159, 161, 437, 498].

Полифункциональный характер, сложность структуры матрицы, химическая неоднородность групп хелатообразующих сорбентов обуславливают возможность формирования нескольких типов координационных центров в фазе полимера, что может проявляться в различной прочности образуемых комплексов и селективности сорбентов по отношению к ионам элементов [12, 68, 127, 142, 320].

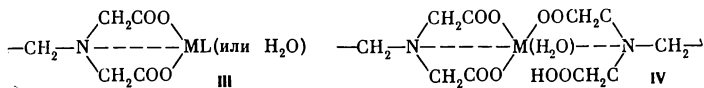
Исследованию комплексообразующих свойств полимерных сорбентов посвящено много работ. Общие вопросы, касающиеся комплексообразования ионов металлов при сорбции полимерными сорбентами, факторы, влияющие на комплексообразующие свойства сорбентов, и методы исследования комплексов с макромолекулярными лигандами достаточно подробно освещены в работах [127, 161]. Здесь мы рассмотрим некоторые особенности комплексообразования при сорбции ионов металлов на хелатообразующих сорбентах.

Способность хелатообразующих сорбентов к комплексообразованию с ионами металлов обусловлена наличием в полимерном сорбенте химически активных групп (первичные, вторичные и третичные амины, нитро-, нитрозо- и диазогруппы, карбонильные, фосфорильные, тиольные, меркапто- и другие группы), содержащих электронодонорные атомы азота, кислорода и серы [114]. На основании многочисленных данных по изучению комплексообразующих сорбентов методами потенциометрии, ИК- и УФ-спектроскопии, ЭПР установлено, что сорбция ионов металлов осуществляется за счет координации их с донорными атомами, содержащимися в сорбенте [62, 67, 68, 70, 272, 273, 389]. Возможность образования хелатных циклов, отличающихся особой прочностью, зависит от природы функциональных групп, а также от свойств полимерного сорбента в целом.

Введение определенной комплексообразующей группы в полимерную матрицу в значительной мере определяет координационные свойства сорбентов. Так, например, введение в полимерную матрицу групп 8-оксихинолина обеспечивает сродство полученных сорбентов к меди, кобальту, никелю, марганцу, цинку, урану и некоторым другим элементам. При этом сродство тем больше, чем более прочный комплекс образует металл с 8-оксихинолином [154, 159]. Хелатные комплексы могут образовываться с комплексообразующими группами, находящимися в пределах одного звена полимера, а также с участием групп соседних звеньев или цепей полимера [44, 147, 166, 362, 419]. Большое значение имеет также количество и пространственное расположение комплексообразующих групп, степень их однородности и другие факторы. Так, например, ряды селективности, отражающие степень сродства элементов к определенной хелатообразующей группе, могут существенно различаться для сорбентов на основе различных полимерных матриц. Это объясняется участием в комплексообразовании с ионами металлов не только хелатообразующих, но и других групп, содержащихся в полимерном сорбенте [68, 287]. На комплексообразование ионов металлов с хелатообразующими группами сорбен-

тов могут оказывать влияние также структура полимерной матрицы, конформационные и другие эффекты [50, 127, 155, 161].

Особенности полимерного характера макромолекулярных лигандов проявляются в составе и прочности комплексов, образующихся в фазе полимера! Для хелатообразующих сорбентов наиболее вероятным является координация иона металла с одним координационным центром полимерного лиганда. Вакантные связи металла обычно заполняются находящимися в растворе низкомолекулярными лигандами или молекулами воды [70, 161, 320]. Так, например, при взаимодействии  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  с иминодиацетатными сорбентами образуются комплексы типа III [67, 70], а для редкоземельных элементов — типа IV [67—70]:



На основании данных ИК-спектроскопического исследования комплексов меди с иминодиацетатными сорбентами высказано предположение, что сорбция осуществляется за счет взаимодействия меди с кислородными атомами ацетатных групп с образованием циклов [146].

Комплексообразующие свойства сорбентов обычно характеризуют константами устойчивости комплексов, образующихся в фазе полимера. Применяют разные способы расчета этих констант, основанные на измерении изменений концентрации иона металла в растворе при контакте с комплексообразующими сорбентами [67, 127, 168, 280, 424—427]. Получаемые при этих расчетах величины констант устойчивости являются приближенными, поскольку методы расчета основаны на ряде допущений и не могут учесть всех факторов, оказывающих влияние на процесс комплексообразования в твердой фазе. Однако эти приближенные константы устойчивости дают весьма ценную информацию об относительной прочности комплексов, образующихся при взаимодействии сорбентов с ионами металлов, характеризуют селективность сорбента и его аналитические возможности. Существуют также косвенные методы оценки относительной прочности комплексов, образующихся при сорбции на хелатообразующих сорбентах: определение рН декомплексообразования ( $\text{DpH}$ ) [161], метод конкурирующих лигандов и другие [127, 168, 280, 320].

Устойчивость комплексов металлов с макромолекулярными лигандами в целом подчиняется основным закономерностям, характерным для низкомолекулярных соединений. Так, ряды сродства (селективности), характеризующие прочность комплексов, образующихся в фазе полимерного сорбента, находится в соответствии с рядами прочности комплексов, полученных при взаимодействии металлов с соответствующими мономерными лигандами [57, 130, 152, 154]. Вместе с тем при образовании комплексов металлов с функциональными группами хелатообразующих сорбент-

тов проявляется специфика полимерных сорбентов. Комплексообразование ионов металлов с хелатообразующими группами, закрепленными на полимерной матрице, связано со значительно большими энергетическими затратами по сравнению с мономерными лигандами, находящимися в растворе. Это приводит к образованию менее прочных комплексов ионов металлов с полимерами по сравнению с соответствующими мономерами [127]. Особенно это проявляется в случае сложной структуры полимерной матрицы. Например, комплексы меди, никеля и магния с полимерным сорбентом, содержащим группы 8-оксихинолина, являются менее прочными, чем соответствующие комплексы с 8-оксихинолином [159]. Меньшая устойчивость комплексов, образуемых при сорбции меди и никеля, установлена для иминодиацетатного сорбента АНКБ-50 (монофункционального характера) по сравнению с бензилиминодиацетатом [70]. Для тех марок иминодиацетатных сорбентов, которые отличаются значительной неоднородностью химически активных групп, характерно образование смешанных комплексов, прочность которых выше, чем прочность соответствующих мономерных лигандов [67]. Высокая прочность комплексов, образующихся в фазе полимера, наблюдается также при сорбции меди и никеля на Dowex А-1, в присутствии оксиэтилендиаминтетрауксусной кислоты, что объясняется участием в комплексообразовании как иминодиацетатных групп хелатообразующего сорбента, так и дополнительных лигандов, находящихся в растворе [70, 320].

В табл. 11 приведены значения констант устойчивости комплексов ряда металлов с некоторыми хелатообразующими сорбентами.

Процессы комплексообразования ионов металлов с хелатообразующими группами сорбентов зависят от условий сорбции: рН раствора, ионной силы, концентрации ионов металлов и мономерных лигандов и других факторов. Состав раствора, в котором проводится сорбция, оказывает влияние на состояние ионов-комплексообразователей, хелатообразующих и прочих групп сорбента, набухаемость и другие свойства сорбента [321]. Зависимость комплексообразующей способности сорбентов от ионной силы раствора носит сложный и неоднозначный характер, что обусловлено особенностями полимерных сорбентов и многими другими факторами [127]. Для некоторых хелатообразующих сорбентов наблюдается уменьшение сорбционной способности с возрастанием ионной силы раствора, для других — увеличение. В качестве примера на рис. 3 приведены зависимости коэффициентов распределения при сорбции железа и стронция от ионной силы раствора [203].

Влияние ионной силы раствора на комплексообразующие свойства сорбентов имеет большое практическое значение, так как применение их часто связано с извлечением ионов металлов из растворов сложного солевого состава. Особенно это важно при концентрировании микроэлементов из растворов с высокой концентрацией солей макрокомпонентов, например при извлечении



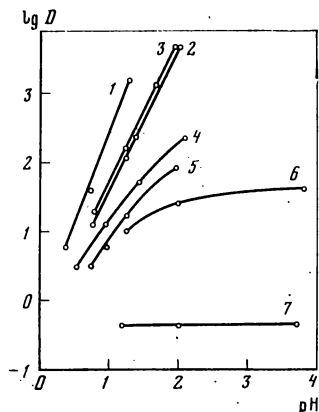


Рис. 3. Зависимость коэффициентов распределения от pH при сорбции Fe(III) и Sr(II) в присутствии солей

1 — Fe в отсутствие солей; 2 — Sr в отсутствие солей; 3 — Fe из 0,1 М KCl; 4 — Fe из 0,1 М Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; 5 — Fe из 1 М KCl; 6 — Sr из 0,1 М KCl; 7 — Sr из 1 М KCl

микроэлементов из природных вод, при концентрировании микроколичеств благородных металлов из сложных растворов и т. д. [96, 312]. Обычно влияние макрокомпонентов на сорбционные свойства сорбентов устанавливают экспериментально для определенных условий. Важно подчеркнуть, что в присутствии солей макрокомпонентов селективность хелатообразующих сорбентов по отношению к ионам металлов, для которых эти группы характерны, в основном сохраняется.

Отмеченные выше особенности влияния полимерной природы матрицы на комплексообразующие свойства имеют большое значение, особенно при сопоставлении свойств полимерных сорбентов с мономерными реагентами.

### СЕЛЕКТИВНОСТЬ

Селективные свойства хелатообразующих сорбентов определяются природой хелатообразующих групп в них содержащихся, а также зависят от ряда других факторов, оказывающих влияние

Устойчивость комплексов, образуемых некоторыми металлами с хелатообразующими группами сорбентов

Тип сорбента	lg K <sub>уст</sub>	Литература
IDA	9,01 (Cu); 7,01 (Ni); 6,21 (Zn); 6,11 (Co); 2,91 (Ca); 2,11 (Mg)	[161]
АНКБ-50	6,4 ± 0,3 (Cu); 5,5 ± 0,3 (Ni); 7,4 ± 0,1 (Ce); 7,2 ± 0,1 (Yb)	[68]
АНКБ-10	6,9 ± 0,1 (Cu); 5,7 ± 0,1 (Ni); 7,04 ± 0,06 (Ce); 6,92 ± 0,05 (Yb)	[68]
Сорбент с ЭДТА-группами	18,2 (Cu); 17,1 (Zn); 17,0 (Co); 15,5 (Cd); 9,2 (Ca); 8,8 (Mg); 8,2 (Sr)	[280]
Сорбенты с 8-оксидинолиновыми группами	17,6 (Cu); 14,3 (Ni); 14,0 (Zn); 12,5 (Co); 8,49 (Cu); 6,64 (Ni)	[110] [159]
Полистиролазоарсеназо	5,7 (Ca); 8,9 (La)	[168]

на комплексобразование при сорбции элементов. При введении в полимерную матрицу хелатообразующих групп селективность сорбентов часто оказывается меньшей, чем можно было ожидать, исходя из свойств соответствующих мономерных реактивов. В то же время в селективных свойствах сорбентов особенно наглядно проявляется аналогия во взаимодействии полимерных сорбентов и их мономерных аналогов с ионами металлов.

Селективность хелатообразующих сорбентов отражает различие в устойчивости комплексов, образуемых в фазе сорбента. На этих различиях основано аналитическое применение хелатообразующих сорбентов.

Селективность хелатообразующих сорбентов зависит от условий сорбции: pH раствора, концентрации и состояния ионов металлов в растворе, солевого фона и присутствующих в растворе лигандов. Общие представления о селективности хелатообразующих сорбентов дают ряды селективности, составленные на основании определений сорбционной емкости сорбентов, констант равновесия, устойчивости или коэффициентов распределения. Ряды селективности для некоторых сорбентов приведены в табл. 12.

Селективность хелатообразующих сорбентов по отношению к разным ионам выражают с помощью коэффициентов селективности  $\beta$ , которые равны отношению коэффициентов распределения ( $D$ ) ионов металлов ( $M_1$  и  $M_2$ ) между раствором и сорбентом

$$\beta_{M_1/M_2} = D_{M_1}/D_{M_2}$$

или отношению констант устойчивости [127]

$$\beta_{M_1/M_2} = K_{уст M_1}/K_{уст M_2}$$

Селективность сорбента выражают также через разность логарифмов коэффициентов распределения [312]:

$$S = \lg D_{M_1} - \lg D_{M_2}$$

Различие в селективности сорбентов наглядно иллюстрируют графические зависимости коэффициентов распределения элементов при сорбции от pH раствора. Например, такие зависимости представлены на рис. 4. Сорбент DMABR-стирол проявляет высокую селективность по отношению к Au(III) и Hg(II) по сравнению с другими элементами, а для сорбента Dowex A-1 наблюдается не большое различие в селективности по отношению к этим металлам. Эти данные показывают, что сорбент DMABR может использоваться для избирательного концентрирования и разделения этих элементов, в то время как Dowex A-1 более целесообразно использовать для концентрирования группы элементов [252].

Особенностью хелатообразующих сорбентов является сохранение высокой селективности по отношению к переходным металлам в присутствии больших концентраций солей щелочных и щелочноземельных элементов [312]. Это обусловлено значительно большим средством хелатообразующих сорбентов по отношению

## Ряды селективности хелатообразующих сорбентов

Сорбент	Последовательность селективности	Литература
Dowex A-1	Cr(III) > Fe(III) > Pd(II) > Cu(II) > > Hg(II) > Ni(II) > Pb(II) > > Zn(II) > Co(II) > U(VI) > > PЗЭ(III) > Ga(III) > Al(III) > > Fe(II) > Mn(II) > Ca(II) > > Mg(II) > Sr(II) > Ba(II)	[161]
GMA—EDMA—IDAA	Cu(II) > Fe(III) > Co(III) > Al(III) > > Ni(II) > Mn(II) > Ag(I) > Zn(II) > > Pb(II) > U(VI)	[287, 417]
Сорбент с пропилендиамин-тетраацетатными группами	Zr(IV) > Th(IV) > U(VI) > Cu(II) > > Bi(III) > Ni(II) > Fe(III) > Zn(II). Co(II) > Cd(II) > Mn(II) > Mg(II)	[349]
Сорбент с 8-оксихинолиновыми группами	Cu(II) > Ni(II) > Mg(II)	[43]
Целлюлоза с гидроксамовыми группами	Fe(III) > Ag(I) > Cu(II) > Al(III) > > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Cd(II) > > Ca(II)	[152]
Сорбент с изонитрозоацетамидными группами	Pd(II) ≧ Hg(II) ≧ U(VI) ≧ Cu(II) ≧ ≧ Ag(I) ≧ Pb(II) > Fe(III), Al(III) > > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Ca(II) > > Mn(II) ≧ Mg(II)	[421]
ПСАСК	Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) > Ca(II)	[57]
Сорбент с дитиокарбамидными группами	Ag(I) > Hg(II) > Cu(II) > Sb(III) > > Pb(II) > Cd(II) > Ni(II) > Zn(II) > > Co(II)	[225]
Тигон-целлюлоза	Ba(II) > Ca(II) > Sr(II) > Mg(II)	[203]
Сорбент с тиогидантоиновыми группами	Hg(II) ≧ Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > > Co(II) > Ni(II) > Mg(II)	[407]
Мышьяковокислый сорбент	Th(IV) > U(VI) > PЗЭ(III) > Cu(II) > > Pb(II) > Al(III), Fe(III) > Zn(II) > > Ni(II) > Co(II) > Cd, Mn(II) > > Mg(II)	[242]
Сорбент с фосфорнокислыми группами	Sc(III) > Fe(III) > In(III) > Ga(III) > > Al(III) > La(III) > Pb(II) > Cu(II) > > Co(II) > Ca(II)	[332]
АНКБ-2	Cu(II) > Ni(II) > Co(II) > Zn(II) > > Mn(II) ≧ Ca(II)	[127]
Сорбент с группами DB-18-C-6	K > Rb > Na > Cs > Li	[186]
Поли[N-акрилоламинометил]меркаптоацетамид	Hg(II) > Cu(II) > Pb(II) > Zn(II) > > Cd(II)	[223]
Полимерные имидазолкарбоновые кислоты	Cu(II) > Ni(II) > Cd(II) > Zn(II) > > Mg(II)	[327]

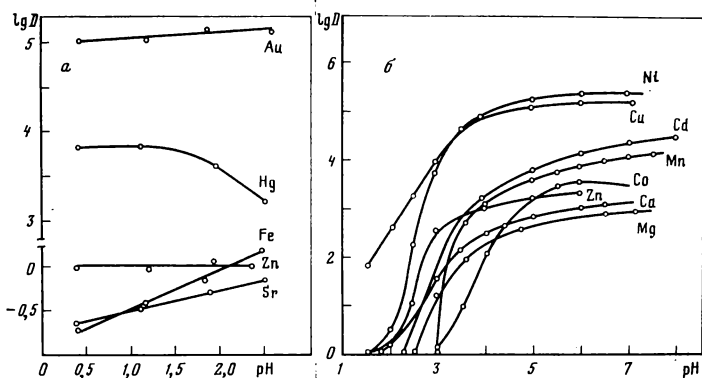


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения от pH при сорбции элементов на сорбенте Полистирол—DMABR (а) и Dowex A-1 (б)

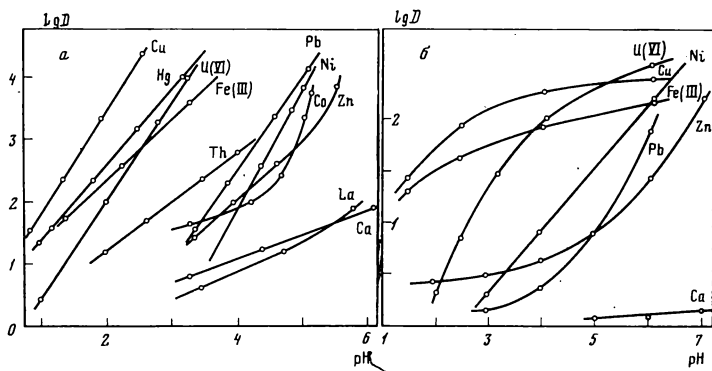


Рис. 5. Зависимость коэффициентов распределения при сорбции элементов сорбентом Нурфан—целлюлоза от pH в отсутствие солей (а) и из 0,5 М раствора NaCl (б)

к переходным металлам. Однако, как уже отмечалось, ионная сила раствора может оказывать влияние на процессы комплексообразования в фазе сорбентов, что приводит в некоторых случаях к изменению рядов селективности, например при изменении ионной силы раствора изменяется селективность некоторых комплексообразующих ионитов к меди, цинку, кадмию и никелю [127]. На рис. 5 приведены кривые, характеризующие селективность хелатообразующего сорбента Нурфан в отсутствие солей щелочных металлов и в растворе 0,5 М NaCl, из которых видно, что селектив-

ные свойства сорбента Purhan в присутствии NaCl сохраняются, что позволило применить этот сорбент для концентрирования микроэлементов из природных вод [342].

Селективность сорбции на хелатообразующих сорбентах существенно изменяется в присутствии в растворе мономерных лигандов. Конкуренция процессов комплексообразования в фазе сорбента и в растворе может приводить к существенным различиям в селективности, что широко используется в процессах разделения [161]. Так, например, применение комплексонов позволило разделить редкоземельные элементы на монофункциональном иминодиацетатном сорбенте [161]. Увеличение селективности сорбции некоторых переходных металлов на иминодиацетатных сорбентах достигнуто благодаря применению глицина, тетраэтилентетрамина и других лигандов, что используется для их разделения [197—199].

### КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Скорость достижения равновесия при сорбции ионов металлов из раствора является очень важной характеристикой хелатообразующих сорбентов. Если сорбция протекает медленно, то увеличивается время, необходимое для концентрирования, ухудшается селективность сорбента и эффективность разделения элементов.

Кинетические свойства сорбентов зависят от свойств полимерной матрицы: строения и структуры полимера, природы и состояния ионогенных групп сорбента, расположения и количества химически активных групп и других факторов [108, 127]. С целью улучшения кинетических свойств для синтеза хелатообразующих сорбентов применяют полимерные матрицы, обладающие пористой и гидрофильной структурой, например макропористые сополимеры, целлюлозу, волокна. При синтезе также применяют специальные приемы, обеспечивающие хорошие кинетические свойства получаемых сорбентов [111, 438, 443]. Улучшение кинетических свойств хелатообразующих сорбентов может быть достигнуто увеличением набухаемости сорбента и уменьшением степени сшитости полимера [127].

При взаимодействии ионов металлов с хелатообразующими группами сорбентов происходит химическая реакция — образование комплексов в фазе сорбента. Этому процессу предшествует диффузия иона металла к частице сорбента и внутрь ее к хелатообразующей группе. Известно, что скорость сорбции определяется наиболее медленным процессом. Изучение кинетики сорбции элементов на некоторых комплексообразующих сорбентах показало, что скоростьюопределяющей стадией может быть как диффузия, так и химическая реакция [108, 127, 263].

Диффузионные процессы, протекающие при сорбции на ионообменниках, разделяются на внешнюю, внутреннюю и продольную диффузии. Последние имеют значение главным образом в динамических процессах. Внешняя (пленочная) диффузия характеризует процесс переноса ионов металла через внешний слой, окружаю-

щей частицу сорбента; внутренняя диффузия имеет место при переносе ионов металла внутри частицы сорбента [130]. Какой процесс определяет скорость сорбции, зависит от свойств полимерного сорбента и условий сорбции. Например, при сорбции меди и кальция на 8-оксихинолиновом сорбенте был установлен внутридиффузионный механизм сорбции [110], а также при сорбции урана на фосфорнокислом сорбенте [113] и в ряде других случаев [74]. При сорбции ртути на сорбенте СТФ преобладающим является внешнедиффузионный механизм сорбции [64]. На многих целлюлозных сорбентах скоростьопределяющей стадией также является внешняя диффузия [38]. В то же время было установлено, что при сорбции ионов металлов на целлюлозном сорбенте с группами 8-оксихинолина скоростьопределяющей стадией процесса является химическая реакция [312]. В некоторых случаях при сорбции на хелатообразующих сорбентах возможен смешанный механизм сорбции [127] и изменение скоростьопределяющей стадии в процессе сорбции, например, с увеличением степени заполнения сорбента металлом [127, 149].

Большое влияние на скорость протекания сорбции оказывают условия проведения сорбции: pH раствора, ионная сила, температура, концентрация ионов металла [127].

Кинетические закономерности сорбции на хелатообразующих сорбентах изучены очень мало. При изучении кинетических свойств сорбентов обычно применяют те же методы, которые используют при изучении кинетики обычных ионообменников [130]. Для характеристики кинетических свойств хелатообразующих сорбентов часто используют отрезок времени, необходимый для достижения равновесия сорбции, или время 50%-ной сорбции (полуобмена) [312, 437].

Важной характеристикой кинетики сорбции являются величины эффективных коэффициентов диффузии, которые отражают влияние разных факторов на кинетику сорбции данным сорбентом. Значения коэффициентов диффузии зависят от структуры полимерной матрицы, состояния групп сорбента, состава раствора и других факторов [127, 389, 500].

При изучении кинетики сорбции ионов металлов некоторыми комплексообразующими сорбентами было установлено, что для них численные значения коэффициентов внутренней диффузии меньше, чем для ионообменников, причем тем меньше, чем больше ковалентность связи химически активных групп полимерного сорбента с металлом [127].

Для описания внутридиффузионных процессов и определения кинетических параметров сорбции на комплексообразующих сорбентах применяют различные способы [127, 130, 137--140]. Так, например, были определены коэффициенты внутренней диффузии при сорбции никеля на пиколиниовокислотном сорбенте ВПК ( $2,3 \cdot 10^{-7}$  см<sup>2</sup>/сек [164]), меди на иминодвенадцатном сорбенте Dowex A-4 ( $1,7 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек [389]) и палладия(IV) на полиизохируниевом сорбенте ( $5,0 \cdot 10^{-6}$  см<sup>2</sup>/сек [389]).

В последние годы большой интерес проявляется к использованию волокнистых сорбентов, содержащих комплексообразующие группы [15]. При изучении некоторых типов волокнистых сорбентов был установлен интрадиффузионный механизм сорбции [81, 113, 169]. Коэффициенты внутренней диффузии, определенные методом тонкого слоя [130], при сорбции меди и серебра на волокнистых сорбентах, содержащих хелатообразующие группы, как оказалось, имеют малые значения, например для  $\text{Cu(II)}$  —  $1,3 \cdot 10^{-11}$ , а для  $\text{Ag(I)}$  —  $0,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек при сорбции на волокнистом сорбенте ПОЛИОРГС VIII [169].

При сопоставлении кинетических свойств хелатообразующих сорбентов можно заключить, что лучшими кинетическими свойствами обладают сорбенты на основе целлюлозы, гидрофильных и макропористых сополимеров, фильтров и волокон. Например, время достижения равновесия при сорбции на целлюлозных фильтрах и сорбентах на основе гликольметакрилатных гелей составляет несколько минут [261, 398], в то время как при сорбции на некоторых других сорбентах — до нескольких часов [111].

### ХИМИЧЕСКАЯ И МЕХАНИЧЕСКАЯ СТОЙКОСТЬ И РЕГЕНЕРАЦИОННЫЕ СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

Для синтеза хелатообразующих сорбентов применяются различные полимерные матрицы и способы синтеза, которые в значительной степени определяют их химические и механические свойства. Так, например, некоторые сорбенты на основе линейных полимеров малоустойчивы в сильнокислых и щелочных средах, растворимы в органических растворителях [306, 455]. Некоторые поликонденсационные сорбенты значительно набухают, что приводит к деструкции сорбента; полимеры фенолформальдегидного типа механически мало прочны, что препятствует их применению для сорбции в динамических условиях. Высокой химической и механической устойчивостью в различных средах характеризуются сорбенты на основе сшитых полимерных матриц: сополимеров стирола, винилпиридина и другие. Повышенной стойкостью к кислотам и радиации отличаются многие фосфорсодержащие сорбенты [45].

Вместе с тем необходимо отметить, что хелатообразующие группы полимерных сорбентов, подобно их аналогам — мономерным органическим реагентам, могут быть весьма чувствительны к нагреванию, присутствию окислителей и т. п., что может привести к потере емкости, селективности и невозможности многократного использования сорбентов. К сожалению, сведения об устойчивости хелатообразующих сорбентов в разных условиях практически отсутствуют. Значение, которое могут иметь такие данные, можно проиллюстрировать на примере результатов исследования устойчивости иминодиацетатных сорбентов — Wofatit MC-50, Chelex-100 и Dowex A-1 — в растворах азотной кислоты. Хелатообразующие группы этих сорбентов в результате взаимо-

действия с азотной кислотой претерпевают значительные изменения, в результате чего в сорбенте появляются новые функциональные группы, при этом изменяются сорбционные свойства сорбента по отношению, например, к ионам  $Cs^+$ ,  $TcO_4^-$  и  $PdCl_2^{2-}$  [374].

Изменение структуры и сорбционных свойств сорбентов может быть вызвано также радиационным облучением, что имеет значение при работе с облученными пробами [145].

Возможность регенерации хелатообразующих сорбентов и многократного их использования зависит от природы хелатообразующих групп и прочности комплексов, образуемых в фазе сорбентов. Регенерационные свойства сорбентов зависят также от особенностей полимерной матрицы, возможности протекания необратимых процессов в фазе сорбента и других факторов.

В тех случаях, когда ионы металлов образуют с хелатообразующими группами сорбента очень прочные комплексы, регенерация сорбента затруднена или практически невозможна. Часто регенерация сорбента просто нецелесообразна, так как объемы регенерационных растворов могут быть очень большие, требуется применение очень сильных кислот или комплексообразующих веществ, что затрудняет последующее определение элементов. Полимерная структура сорбентов при этом может подвергаться значительной деформации, что приводит к частичному ее разрушению и ухудшению сорбционных свойств. Однако в ряде случаев регенерация хелатообразующих сорбентов легко осуществима и сорбенты могут использоваться многократно [83, 90, 161]. В качестве регенерационных растворов чаще всего применяют растворы минеральных кислот ( $HCl$ ,  $H_2SO_4$ ,  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ), слабых щелочей, солей или комплексообразующих веществ, например комплексонов, цианидов, тиомочевины и т. п.



## АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ

### ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ

В аналитической химии хелатообразующие сорбенты находят применение главным образом для избирательного концентрирования и разделения элементов на стадиях анализа, предшествующих собственно определению элементов любыми методами. Известно много методов концентрирования; все они приобретают все большее значение в аналитической химии [49, 60]. Благодаря концентрированию можно существенно снизить пределы обнаружения элементов, расширить круг определяемых элементов, использовать для анализа большие навески образцов, ускорить и упростить схемы анализа.

Концентрирование элементов является необходимой стадией перед их определением при анализе различных природных и промышленных объектов: пород, руд, морской и других типов вод, чистых веществ и в других случаях, когда необходимо устранение или уменьшение влияния макрокомпонентов. Методы сорбционного концентрирования и разделения элементов широко используются для этих целей.

Применение хелатообразующих сорбентов для сорбционного концентрирования элементов весьма перспективно. Высокая избирательность и эффективность извлечения микроэлементов из сложных по составу растворов, простота выполнения концентрирования, возможность сочетания его с различными методами последующего определения способствуют все более широкому распространению методов, основанных на использовании хелатообразующих сорбентов, в практике химического анализа [98, 460].

Особенно часто применяется сорбционное концентрирование с помощью хелатообразующих сорбентов для отделения микроэлементов от больших количеств макрокомпонентов, которые необходимо отделить полностью или частично. Наиболее часто это осуществляют избирательной сорбцией микроэлементов на хелатообразующих сорбентах. Возможна также сорбция макрокомпонентов на хелатообразующих сорбентах для отделения от микроэлементов.

Хелатообразующие сорбенты используют и для разделения элементов, что в большинстве случаев необходимо делать перед их определением. Разделение с помощью хелатообразующих сор-

бентов достигается избирательной сорбцией одних элементов в присутствии других, если различие в сродстве разделяемых элементов к хелатообразующим группам сорбентов достаточно велико. Например, хелатообразующие сорбенты используются для отделения переходных металлов от щелочных и щелочноземельных. Разделение может выполняться также последовательным элюированием сорбированных ионов металлов растворами кислот или комплексообразующих соединений. Успешно используются хелатообразующие сорбенты для разделения сложных смесей и близких по свойствам элементов. Для лучшего разделения иногда при сорбции мешающие ионы маскируют [161]. Сорбционное концентрирование с помощью хелатообразующих сорбентов применяют в сочетании с другими методами концентрирования, например с экстракционным [415, 502] и пробирным методами [21, 29], соосаждением [97].

Применение хелатообразующих сорбентов в аналитической химии перспективно для очистки растворов, например кислот, щелочей, солей щелочных и щелочноземельных элементов от меди, никеля, кобальта, ртути и других тяжелых металлов [161, 296]. Соли тяжелых металлов могут быть очищены избирательной сорбцией примесей хроматографическим методом на колонках, содержащих хелатообразующие сорбенты. Например, тонкая очистка солей никеля от кобальта, солей кобальта от никеля достигается с помощью сорбента Dowex A-1 [161]. Возможно получение чистых растворов комплексообразующих веществ, органических растворителей и других соединений [404].

Среди областей применения хелатообразующих сорбентов в химическом анализе можно отметить возможность разделения смесей комплексообразующих веществ на закомплексованных формах хелатообразующих сорбентов. Другие области применения рассмотрены в работе [161].

При использовании хелатообразующих сорбентов для сорбционного концентрирования и разделения элементов одновременно может выполняться определение сорбированных элементов по окраске, возникающей на сорбенте при взаимодействии ионов металлов с хелатообразующими группами [13, 240, 253].

## ИЗБИРАТЕЛЬНОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ

Возможность избирательной сорбции одних элементов в присутствии других основано на различии в прочности комплексов образуемых элементами с хелатообразующими группами сорбентов. Чем прочнее связываются с этими группами элементы, которые необходимо выделить из раствора, и чем меньшей склонностью к комплексообразованию обладают элементы, которые необходимо отделить, тем более избирательным является метод концентрирования.

Обычно хелатообразующие сорбенты способны взаимодействовать с большим числом элементов, но прочность образуемых

ими комплексов с хелатообразующими группами различна при равных условиях. Подбором сорбента с определенными хелатообразующими группами и условий сорбции можно достичь определенной селективности сорбции для одного или группы элементов. Так, например, переходные металлы образуют достаточно прочные комплексы с хелатообразующими группами многих сорбентов в отличие от щелочных и щелочноземельных металлов, которые не взаимодействуют с хелатообразующими сорбентами или образуют малопрочные комплексы. Это широко используется для избирательного концентрирования ряда переходных металлов в практике аналитической химии [94, 98, 161, 428].

В настоящее время известно много хелатообразующих сорбентов, которые могут быть использованы (и многие из них используются) для избирательного сорбционного концентрирования элементов. Среди них сорбенты, содержащие группы 8-оксихинолина, салициловой и гидроксамовой кислот, группы комплексонов, дитиокарбаминатов и т. п. Широкое применение в аналитической химии получили сорбенты с иминодиацетатными группами. Эти сорбенты известны давно и достаточно хорошо изучены; некоторые марки иминодиацетатных сорбентов выпускаются в промышленном масштабе. Большой вклад в изучение сорбентов класса N-полиуксусных кислот внесли работы Р. Херинга, обобщенные в монографии [161], в которой рассмотрены теоретические аспекты взаимодействия этих сорбентов с элементами и приведено много примеров их применения, в том числе для избирательного концентрирования. В последнее время особенно широко используется сорбент с иминодиацетатными группами Chelex-100 для концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах, рудах, породах, чистых солях, продуктах питания и других объектах. Для группового концентрирования микроэлементов используются также хелатообразующие сорбенты: полистиролазоарсеназо, полистиролазо-ПАР, пирогаллолформальдегидная смола и другие. Избирательное концентрирование с помощью хелатообразующих сорбентов широко применяется при определении микроколичеств благородных металлов в различных природных и промышленных объектах [96].

В табл. 13 приведены примеры хелатообразующих групп сорбентов, применяющихся для избирательного концентрирования элементов.

Как видно из перечисленных в таблице элементов, для избирательного концентрирования многих из них могут использоваться сорбенты с различными хелатообразующими группами. Какой из этих сорбентов является предпочтительным для решения определенной аналитической задачи, зависит от объекта анализа и метода, который предполагается применить после концентрирования для определения элементов. Большое значение имеют условия концентрирования: рН и состав раствора. Особенно важно знать полноту отделения от макрокомпонента при концентрировании. Имеют значение при выборе сорбентов и

Хелатообразующие группы сорбентов, применяющихся  
для избирательного концентрирования


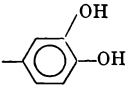
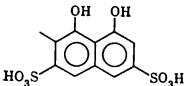
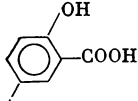
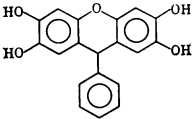
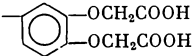
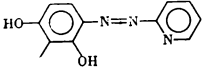
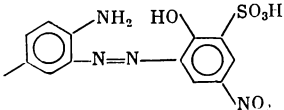
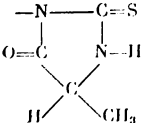
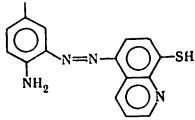
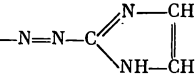

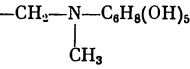
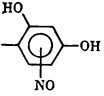
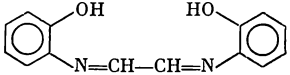
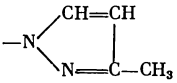
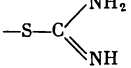

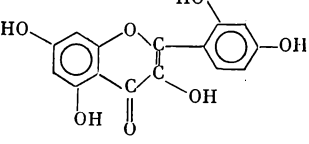
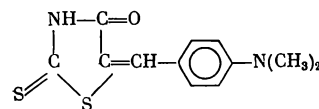
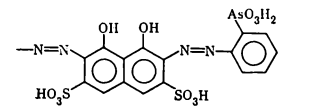
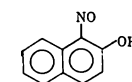
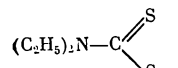
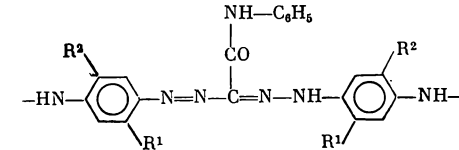
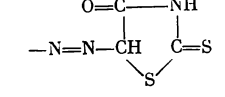
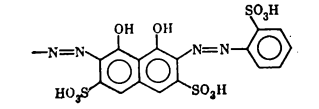
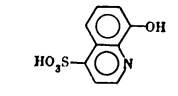
Хелатообразующая группа	Избирательно сорбирующиеся элементы	Литература
	Cu, Co, Ni, Mn, Mg, Hg, U, Al	[110, 154, 439]
	B, Be, Ga, Ge, Sn, Ti, Nb, Mo, W, U	[88, 129, 211]
	Fe, Cu, Zn, Ti	[135, 317]
	Ni, Cu, Cd, Co, Fe, U, Mn	[56, 207, 222]
	Ge	[276]
	Zr	[191]
	Pb, Co, U, Pd, Cu, PЗЭ	[40, 229]
	Pd, Pt, Au Cu	[30, 386] [90]
	Hg	[407]

Таблица 13 (продолжение)

Хелатообразующая группа	Набирательно сорбирующиеся элементы	Литература
	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Ag, Au	[92, 101, 386]
	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Ag, Au	[84]
	Ni, Zn, Cd, Cu, Pd	[161]
	B	[307, 377]
	Cu, Co, Fe	[408]
	Cu, Ni, Co, U	[390]
	Pd, Pt, Rh, Ir, Os, Ru, Ag, Au	[3, 352]
	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ag, Au, Hg	[296, 303, 449]
	Cr, Re, Hg	[94, 228]
	Zr, Hf	[94]

Хелатообразующая группа	Избирательно сорбирующиеся элементы	Литература
	Pt, Pd, Os, Hg, Ag, Au	[161, 303]
	U, Th, PЗЭ, Nb, Ta, Pa, Hf, Zr, Am, Cm, Pu	[122, 124]
	Pd, U	[244]
	Fe, Cr, PЗЭ, Mo, W, Th, Os, Hg	[269, 346]
	Pd, Hg, Ag	[255]
	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Ag, Au	[9, 92, 93, 386]
	Sr	[122]
	Cu, Zn, Cd, Mn, Fe	[452]

другие факторы: удобство работы с сорбентом, скорость проведения сорбции и т. д. Так, например, в одних случаях для концентрирования микроэлементов (Cu, Co, Ni, Cd, Fe, Mn, Zn, Mo, W, U и др.) из морских вод вполне достаточным является отделение этих элементов от основной массы щелочных и щелочноземельных металлов, и для этой цели применяют многие сорбенты, в том числе и иминодиацетатные [406], в других — даже небольшие количества щелочных и щелочноземельных элементов нежелательны при определении, например рентгенофлуоресцентным или нейтронно-активационным методом [402, 436]. В этих случаях используют более избирательные сорбенты, например целлюлозный сорбент Нурхан [206] или фильтры с хелатообразующими группами [261, 317].

Полистиролазарсеназо применяется для группового концентрирования микроэлементов при определении их в породах [36], природных водах [35] и других объектах [121], а также для избирательного концентрирования Pa [350], Am и Cm [351]. С использованием сорбента SRAFION NMRH разработаны методы группового концентрирования благородных металлов [354], а также методы концентрирования отдельных элементов, например методы избирательного концентрирования Au [249], Ag [355], Mo [356], Cu [246] с целью их последующего определения разными методами. Для избирательного концентрирования урана из морской воды применяют разные хелатообразующие сорбенты [98]. Для увеличения избирательности сорбционного концентрирования применяют маскирование мешающих элементов при сорбции или при последующем определении урана [239, 297, 367, 378]. Целлюлозный сорбент волокнистой структуры, содержащий группы арсеназо, позволяет избирательно концентрировать уран из морской воды без маскирования мешающих элементов. Сочетание сорбционного концентрирования урана этим сорбентом с последующим избирательным методом определения его с реагентом арсеназо III (в сильнокислом растворе) обеспечивает необходимую селективность и экспрессность метода определения урана в морской воде [120].

Большой ассортимент известных в настоящее время хелатообразующих сорбентов, а также возможность синтеза новых сорбентов открывают широкие перспективы применения хелатообразующих сорбентов для решения сложных аналитических задач. Варьирование условий сорбции, применение различных методов определения обеспечивают необходимую селективность при концентрировании. При применении хелатообразующих сорбентов степень концентрирования может достигать  $2 \cdot 10^4$  и более [314].

## РАЗДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ

Разделение элементов с помощью хелатообразующих сорбентов основано на различии в селективности сорбентов по отношению к ионам разных элементов. Селективность сорбентов

определяется природой хелатообразующих групп и зависит от способности ионов металлов образовывать комплексы с этими группами. В зависимости от условий эксперимента селективность сорбента по отношению к разным ионам различна и зависит от прочности комплексов, образуемых этими ионами с хелатообразующими группами сорбентов. Если это различие достаточно большое, коэффициенты распределения этих ионов отличаются на несколько порядков, то разделение может осуществляться избирательной сорбцией одного или группы элементов в присутствии других. Так, например, разделение меди и железа может быть достигнуто пропусканием раствора через сорбенты с иминодиацетатными [161] или аминоксигруппами [90]. Иминодиацетатные сорбенты используют так же для отделения алюминия от железа и титана, тория от церия и т. п. [98]. Для разделения благородных металлов и никеля, кобальта, меди и других неблагородных металлов используется избирательная сорбция благородных металлов хелатообразующими сорбентами в сильнокислых растворах [96].

Условия разделения элементов сорбцией на хелатообразующих сорбентах устанавливают из экспериментальных данных, отражающих зависимость сорбционной емкости или степени сорбции от pH раствора, а также данных по элюированию сорбированных элементов. Применимость сорбента для разделения ионов элементов характеризуют коэффициенты селективности  $S$ . Эффективность разделения зависит также от условий эксперимента и свойств полимерного сорбента. Большое значение для разделения имеют кинетические свойства хелатообразующих сорбентов [312, 388, 439]. На рис. 6 приведены зависимости факторов разделения ( $\alpha$ ) от pH раствора при сорбции на оксигиноллиновом сорбенте [437]. В области pH 1—2 железо(III) образует более устойчивый комплекс с хелатообразующими группами сорбента, чем медь, и фактор разделения  $\alpha_{\text{Fe/Cu}}$  возрастает, в то время как при pH 4, при котором и медь и железо образуют достаточно устойчивые комплексы, наблюдается более высокая селективность сорбента по отношению к меди, что объясняется кинетическими особенностями сорбции полимерным сорбентом в этой области pH [437].

Более сложной является задача разделения элементов, обладающих близким сродством к хелатообразующим группам сорбента. В таких случаях разделение осуществляют последовательным элюированием сорбированных металлов кислотами. При этом комплексы, образованные металлами с хелатообразующими группами сорбента, разрушаются и элюируются (десорбируются). В зависимости от прочности комплексов pH элюента, при котором они разрушаются, для разных металлов различно. Менее прочные комплексы разрушаются растворами элюентов с более высокими pH. Для десорбции элементов, образующих более прочные комплексы в фазе сорбента, требуется применение сильных кислот или комплексообразующих соединений.



Значение рН, при котором происходит разрушение комплекса, образованного в фазе сорбента, и десорбция металла с данного сорбента, являющуюся определенной величиной — рН декомплексобразования ( $DpH$ ) [161]. Это значение соответствует концентрации ионов водорода, при которой 50% функциональных групп сорбента связаны с ионами металла в комплекс (рис. 7). Для полного элюирования металла с сорбента рН раствора элюента обычно должно быть ниже величины  $DpH$  [161].

Величина  $DpH$  связана с устойчивостью комплексов, образуемых металлами в фазе сорбента, и отражает селективность сорбента по отношению к ряду ионов. Подбором рН элюента можно добиться определенной селективности при разделении, например, меди и никеля, цинка и кобальта на иминодиацетатном сорбенте (см. рис. 7). В то же время для цинка и кобальта различие  $DpH$  очень мало и это означает, что количественное разделение этих элементов на данном сорбенте элюированием кислотой невозможно [161].

Различие в прочности комплексов, образующихся при взаимодействии ионов элементов, находящихся в растворе, с хелатообразующими группами сорбентов используется при разделении

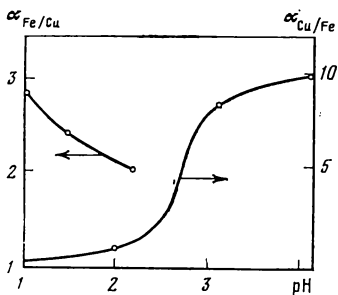


Рис. 6. Зависимость коэффициентов разделения Cu(II) и Fe(III) от рН при сорбции на 8-оксихинолиновом сорбенте

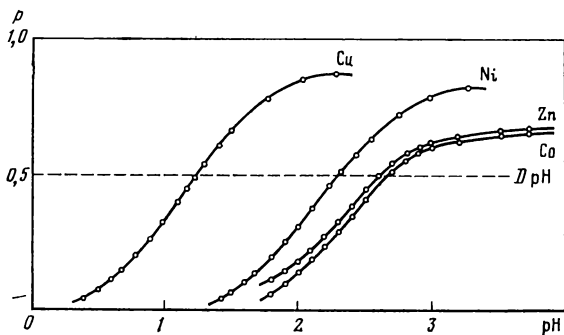
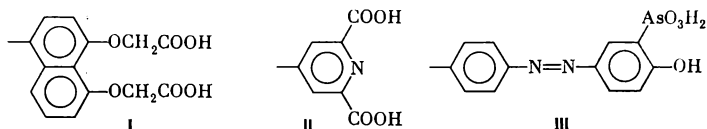


Рис. 7. Зависимость степени заполнения иминодиацетатного сорбента ионами Cu, Ni, Zn и Co от рН

близких по свойствам элементов. Например, для решения таких сложных аналитических задач, как разделение Zr и Hf, Nb и Ta, Sr и Ca, синтезированы хелатообразующие сорбенты, содержащие группы



Хелатообразующий сорбент, содержащий группы 1,8-диоктинфталин-О,О-диуксусной кислоты(I), образует с Zr(IV) и Hf(IV) устойчивые комплексы. В области pH до 8,4 комплексы, образуемые Zr(IV), более прочные, чем комплексы Hf(IV). На этом различии в прочности комплексов циркония и гафния основан способ разделения этих элементов сорбцией Zr(IV) и Hf(IV) сорбентом с хелатообразующими группами I с дальнейшим последовательным элюированием их. На рис. 8 приведены выходные кривые, полученные при разделении 2 мг Hf(IV) и 18 мг Zr(IV). Для элюирования Hf применяли 3 М HCl. При этом извлекалось ~80% Hf. Zr элюировали 0,075 М щавелевой кислотой; одновременно извлекался оставшийся Hf. (Определение Hf проводили радиометрическим, Zr — гравиметрическим методами [190].)

На этом же принципе основано разделение Sr(II) и Ca(II) на сорбенте, содержащем группы пиридин-2,6-дикарбоновой кислоты (II). На рис. 9 приведены выходные кривые и условия разделения этих элементов. После сорбции основного количества Sr его элюировали 0,2 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> при pH 5,5, для полного извлечения Sr колонку промывали 0,2 М CH<sub>3</sub>COONH<sub>4</sub> при pH 4,5. Кальций элюировали 1 М HNO<sub>3</sub> [181].

Для разделения Nb(V) и Ta(V) применен сорбент, содержащий хелатообразующие группы III. В сильноокислых растворах степень сорбции Nb и Ta этим сорбентом различна: в 20 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Ta сорбируется на 85—90%, Nb — на 5%. На этом различии основаны методы разделения микроколичеств Nb и Ta и очистки препаратов Nb от следов Ta [123].

Селективность хелатообразующих сорбентов при разделении элементов может быть увеличена применением различных химических форм сорбентов, изменением температуры, подбором состава элюентов и т. д. [161]. Например, при разделении металлов платиновой группы часто используют различие в условиях взаимодействия этих элементов с хелатообразующими группами сорбента при разных концентрациях кислоты и температуре [30, 83]. На рис. 10 приведены зависимости сорбции палладия, платины, родия и иридия от концентрации HCl на хелатообразующем сорбенте с группами 8-аминохинолина — XMC-8AX [83]. Степень сорбции этих элементов в солянокислых растворах существенно различна. На этом основан способ отделения микроко-

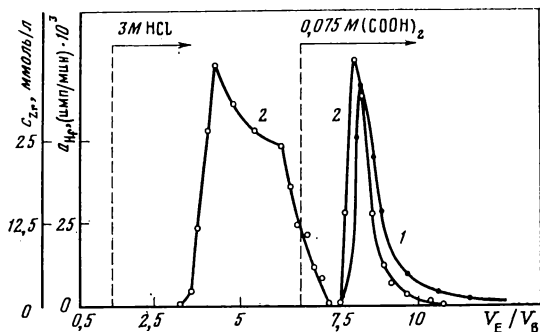


Рис. 8. Разделение Zr(IV) (1) и Hf(IV) (2) при их соотношении 91 : 1  
 $V_E$  — объем элюата;  $V_B$  — объем сорбента

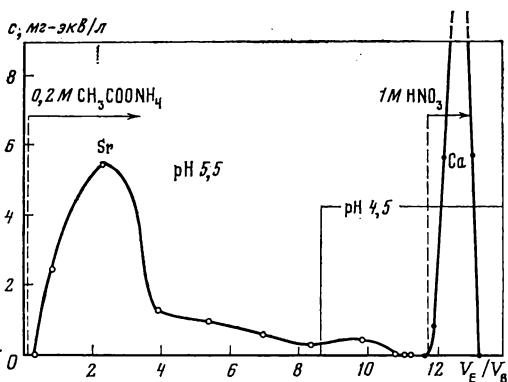


Рис. 9. Разделение Ca(II) и Sr(II) при их соотношении 1 : 1  
 $V_E$  — объем элюата;  $V_B$  — объем сорбента

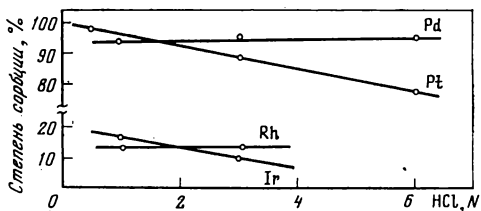


Рис. 10. Зависимость сорбции Pd, Pt, Rh и Ir в статических условиях от кислотности раствора

личество родия от платины, палладия и золота, который применен при спектрофотометрическом определении родия в сплавах благородных металлов [83, 386]. Большое различие степени сорбции палладия и родия на полинитроксалиназо из растворов 10 N  $H_2SO_4$  использовано для разделения этих элементов при определении родия в металлическом палладии [30].

В табл. 14 приведены хелатообразующие группы сорбентов, рекомендуемых для разделения элементов с целью их последующего определения.

При разделении элементов с помощью хелатообразующих сорбентов дополнительная селективность достигается применением комплексообразующих веществ, в присутствии которых увеличивается различие в прочности связывания металлов хелатообразующими группами сорбентов. Этот прием имеет большие аналитические возможности. Например, применение нитрилтриуксусной или  $\beta$ -оксиэтилиминодиуксусной кислот при элюировании позволяет разделять на иминодиацетатных сорбентах редкоземельные элементы, тогда как элюирование кислотами не приводит к четкому их разделению [161].

В присутствии комплексообразующих веществ при сорбции создаются дополнительные возможности варьирования условий разделения. Однако этот метод используется сравнительно редко в практике химического анализа, что, вероятно, связано со сложностью и неоднородностью структуры хелатообразующих сорбентов, оказывающих большое влияние на процессы взаимодействия между ионом металла, мономерным лигандом и полимерным сорбентом [161]. В присутствии комплексообразующих лигандов ряды селективности хелатообразующих сорбентов могут существенно изменяться [127, 161]. В некоторых случаях изменение селективности сорбента может быть связано с образованием смешанных комплексов в фазе сорбентов. Так, например, установлено, что смешанные комплексы образуются в присутствии оксалат- и других ионов при сорбции некоторых металлов на иминодиацетатных сорбентах [197—199]. Некоторые теоретические аспекты и рекомендации для разработки методов разделения элементов в присутствии комплексообразующих соединений приведены в работе [161].

В практическом отношении применение некоторых комплексообразующих соединений увеличивает коэффициенты разделения ряда ионов при сорбции, например на Chelex-100 в присутствии триэтилентетрамина, тетраэтилентетрамина, глицина, оксалат-иона и других соединений [197—199]. При разделении смесей переходных металлов на сорбенте Dowex A-1 используют сульфосалициловую, винную и фтористоводородную кислоты и другие соединения [161].

Применение хелатообразующих сорбентов для разделения элементов

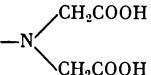
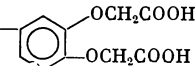
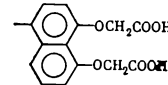
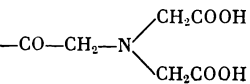
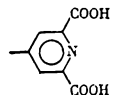
Хелатообразующая группа сорбентов	Разделяемые смеси элементов	Литература
	Al—Cu—Pb; Cu—Ni—Pb; Cu—Zn—Pb; Al—Zn—Pb; Co—Cu; Cu—Al—Pb; Cu, Ni—Co; Cr—Ni; Co—Ni—Mg; Al—Cu—Mn; Al—Zn; Al—Mn; Fe—Cr; Zr—Cu; Cu—Se; Te; Al—Fe, Ti; Nb—Y—U; Pd—Rh—Pt; Am—Cm; U—Th	[98, 161, 197—199, 235, 259, 266, 268, 462, 488]
	Zr—La; Zr—Ti; Zr—U; Zr—Fe; Zr—Nb	[191]
	Zr—Hf; Zr—U; Zr—Ti; Zr—Th; Zr—Ce; Zr—Be; Zr—Pb; Zr—La; Zr—Nb; Zr—Fe—Mg	[190]
	Th—Mg; Pb—Ca, Mg; Cu—Mg; Ca—La; Th—La; Cu—Co	[333]
	Sr—Ca; Cs—Ba; Ca—Mg	[181, 182]

Таблица 14 (продолжение)


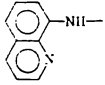
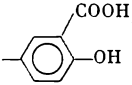
Хелатообразующая группа сорбентов	Разделяемые смеси элементов	Литература
$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \\   \\ \text{---CH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2 \end{array}$	<p>Mn—Zn; Mn—Zn, Cd; Cu—Mn, Ni, Cd, Zn, Co, Pb; U—Th—Zr</p>	[349]
<p>48.</p> 	<p>Fe—Cu; Cu—Ni; Cu—Co; Cu—Zn; Al—Zn; V—Nb; V—Ti; V—W; Ti—Zr; Ni—Mg</p>	[371, 444]
	<p>Rh—Pd, Pt, Au Pd—Pt, Rh</p>	[83, 386] [95]
	<p>Cu—Fe; Cu—Ni; U—Cu</p>	[204]
$\begin{array}{c} \text{---NH---C=O} \\   \\ \text{CH=NOH} \end{array}$	<p>Pd—Ag, Cu</p>	[421]

Таблица 14 (продолжение)

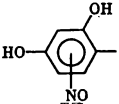
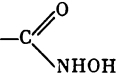
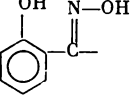
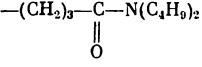
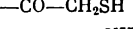
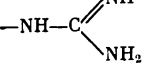
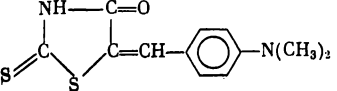
Хелатообразующая группа сорбентов	Разделяемые смеси элементов	Литература
	Co—Fe	[408]
	Fe—V, Cu; Cu—Co, Ni; Fe—Cu—U; Au—Fe, Au—Ag; Au—Fe, Cu, Ag	[440—442]
	Cu—V—Mo—Bi Cu—Zn, Ni; Mo—Cu	[151] [300]
	U—Th—Zr	[366, 379]
	Zn—Cd—Pb; Pb—Bi—Hg; Sn, As—Sb	[375]
	Pd—Pt	[258]
	Ag—Cu; Ag—Pb; Hg—Zn; Hg—Cd; Au—Hg	[252]

Таблица 14 (продолжение)

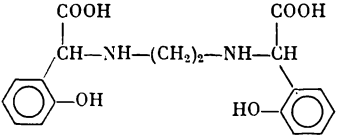
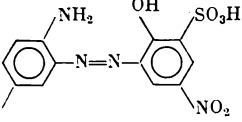
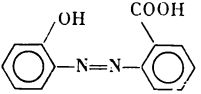
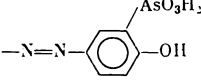
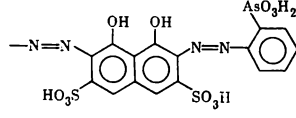
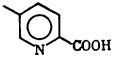
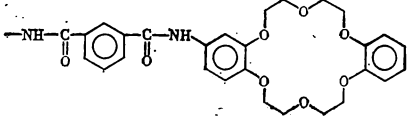
Хелатообразующая группа сорбентов	Разделяемые смеси элементов	Литература
	Cu—Zn; Cu—Pb	[252]
<span data-bbox="152 505 175 526" style="writing-mode: vertical-rl; transform: rotate(180deg);">68</span> 	Cu—Fe; Rh—Pd	[30, 90]
	Be—Al; K—Ca; Sr—Ca	[184, 187]
	Nb—Ta	[123]
	Am—Eu; La—Ca	[168, 351]



Таблица 14 (окончание)

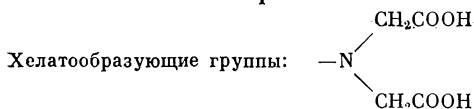
Хелатообразующая группа сорбентов	Разделяемые смеси элементов	Литература
$[-PO(OH)_2]$ $[-COOH]$ $-PO(OH)_2$	Fe—Co; Fe—Ni; Zn, Cd, Cu—U; Cu, Cd, Zn—P3Э; Th—P3Э; Th, Sc—P3Э, Th—U Sc—Y, P3Э; Ga—Zn, In—Cd; Cd—Ga, Fe; Co—Fe; Cm—Cf	[331, 334, 336] [31, 32, 332]
	Pt—Pd	[417]
06 $-C-NH_2$ $\parallel$ $S$	Pt—Rh	[131]
$(C_2H_5)_2N-C$ $\diagup$ S $\diagdown$ S—	Cr(III)—Cr(VI)	[346]
$-CH-CH_2-NH-CH_2-CH_2-NH_2$ $ $ $OH$	Rh(III)—Ir(IV)	[288]
	Li—Na—K	[277, 278]

## АНАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОТДЕЛЬНЫХ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ

Для характеристики аналитических свойств хелатообразующих сорбентов используют различные параметры: величины полной обменной и сорбционной емкости по отдельным металлам в определенных условиях, ряды селективности, факторы разделения, коэффициенты распределения и время достижения равновесия. Обычно также рекомендуются области применения этих сорбентов в аналитической химии.

Широкое применение в аналитической практике получили сорбенты с иминодиацетатными группами. В настоящее время известно много сорбентов этого типа, синтезированных на основе различных полимерных матриц. Практическое значение приобрели Chelex-100, Dowex A-1, Wofatit MC 50. Синтезированы и исследованы также сорбенты АНКБ-10, АНКБ-35 и АНКБ-50, содержащие иминодиацетатные группы на основе сополимеров стирола [17, 127]. В последнее время ассортимент хелатообразующих сорбентов значительно расширился. Появилось много новых сорбентов, представляющих интерес для аналитического применения. Ниже приводятся аналитические характеристики отдельных хелатообразующих сорбентов, которые уже применяются в аналитической практике или рекомендованы для этих целей. Названия и марки, структуры хелатообразующих групп и характеристики сорбентов приведены в соответствии с цитируемыми работами.

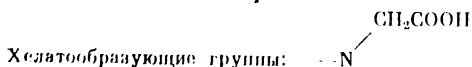
### Сорбент Chelex-100



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом.

Сорбент представляет собой гранулы сферической формы; используется в виде гранул с размером 50—400 меш, а также в виде фильтров, содержащих закрепленный на них сорбент [175, 436], и в виде патронов с сорбентом [215, 216]. Сорбционная емкость по Cu(II) составляет 2,9 мг-экв/г. Сорбент используется для группового концентрирования микроэлементов при определении их в природных водах [170, 260, 261, 301, 302, 308, 353, 383, 481], при определении Cu, Ni, Zn, Pb и других элементов в породах, рудах и других объектах [195, 342, 434], а также для разделения ряда элементов [197—199, 259].

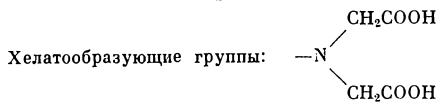
### Сорбент Dowex A-1



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом.

Сорбент представляет собой гранулы сферической формы; используется в виде гранул с размером 50—100 меш. Сорбционная емкость сорбента по Cu(II) составляет 2,9 мг-экв/г. Последовательность в селективности сорбента: Cr(III) > Fe(III) > Pd(II) > Cu(II) > Hg(II) > Ni(II) > Pb(II) > Zn(II) > Co(II) > U(VI) > PЗЭ(III) > Ga(III) > Al(III) > Fe(II) > Mn(II) > Ca(II) > Mg(II) > Sr(II) > Ba(II) [161]. Сорбент применяется для концентрирования микропримесей при определении их и для очистки растворов солей, кислот, щелочей и других соединений [270, 383, 390, 432], для концентрирования микроэлементов при определении их в природных водах [214, 275, 239, 309, 340], породах [243, 433], для разделения Am и Cm [235] и др. [341, 428, 486].

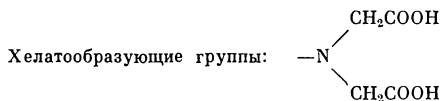
#### Сорбент Wofatit MC 50



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом.

Сорбционная емкость сорбента по Cu(II) составляет 0,78 моль/л. Сорбент используется для концентрирования тяжелых металлов из природных и сточных вод [218, 484] и извлечения Fe(III) и Ti(IV) из растворов солей алюминия [266]; для концентрирования ряда элементов при определении их в вольфраме [264]; отделения благородных металлов от неблагородных [491].

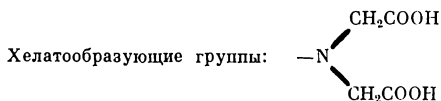
#### Сорбент АНКБ-50



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом.

Сорбционная емкость сорбента по Cu(II) составляет 3,2 мг-экв/г [127]. Исследованы кислотно-основные и сорбционные свойства сорбента по отношению к Cu, Ni и PЗЭ [53, 67—71].

#### Сорбент GMA—EDMA—IDAA

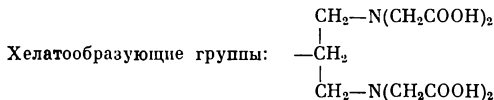


Полимерная матрица — сополимеры глицидилметакрилат—этилендиметакрилат макропористой структуры.

Сорбент представляет собой гранулы сферической формы (диаметр частиц — 125—150 мкм), устойчивые в кислых и щелочных растворах [287]. Сорбционная емкость сорбента в (ммоль/г): по Cu(II) — 1,15; Fe(III) — 1,14; Co(III) — 1,0; Ag(I) — 1,0;

Al(III) — 0,92; Ni(II) — 0,89; U(VI) — 0,88; Mn(II) — 0,87  
 Zn(II) — 0,79; Pb(II) — 0,78. Последовательность селективности  
 при pH 5: Cu(II) > Fe(III) > Co(III) > Al(III) > Ni(II) >  
 > Mn(II) > Ag(I) > Zn(II) > Pb(II) > U(VI). Скорость дости-  
 жения равновесия при сорбции 20—30 мин. Сорбент рекомендоу-  
 ется для концентрирования Ag, Pb и других элементов [287] и раз-  
 деления платиновых металлов [462, 488].

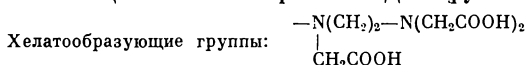
#### Сорбент с пропилендиаминтетраацетатными группами



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом макро-  
 пористой структуры.

Сорбент представляет собой гранулы светло-коричневого цве-  
 та, устойчивые в кислых и щелочных растворах при обычных ус-  
 ловиях. Сорбционная емкость сорбента составляет 0,45—  
 0,55 ммоль/г. Последовательность селективности: Zr(IV) >  
 > Th(IV) > U(VI) > Cu(II) > Bi(III) > Ni(II) > Fe(III) >  
 > Zn(II) > Co(II) > Mn(II) > Mg(II). Сорбент рекомендуется  
 для концентрирования микроэлементов из морской воды и для  
 разделения элементов [349].

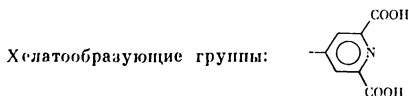
#### Целлюлозный сорбент с ЭДТА-группами



Полимерная матрица — «гранулированная» целлюлоза.

Используется в виде гранул с размером 0,40—0,63 мм в на-  
 бухшем состоянии. Сорбционная емкость сорбента по Cu(II) —  
 0,90 (в статических условиях) и 1,01 ммоль/г (в динамических  
 условиях). Сорбент устойчив в нейтральных и кислых растворах;  
 в щелочных растворах гидролизуетсся с уменьшением сорбцион-  
 ной емкости. Сорбент характеризуется хорошими кинетическими  
 свойствами; рекомендуется для избирательного концентрирова-  
 ния микроэлементов [293].

#### Сорбент с группами 2,6-пиридиндикарбоновых й кислоты



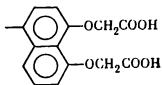
Сорбенты получают на основе полиаминостирола (сорбент А), поли-  
 этиленмина (сорбент Б) и методом поликонденсации (сорбент В) [181, 182].

Сорбенты представляют собой химически и механически устой-  
 чивые частицы. Сорбционная емкость сорбентов, мг-экв/г: по  
 Cu(II) — 3,76 (А); 4,91 (Б) и 4,50 (В); по Ca(II) — 3,58 (А); 4,18

(B) и 1,52 (B). Сорбенты рекомендуются для разделения Ca(II) и Sr(II). Наиболее подходит для этой цели сорбент, полученный на основе полиэтиленимина [181].

### Сорбент с группами 1,8-диоксинафталин-О,О-диуксусной кислоты

Хелатообразующие группы:

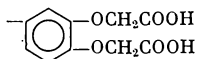


Сорбент получают поликонденсацией 1,8-диоксинафталина с формальдегидом с одновременным частичным замещением водорода OH-группи уксуснокислыми группами.

Сорбент представляет собой мелкозернистый продукт, окрашенный в темно-коричневый или черный цвет, в набухшем состоянии механически устойчив. Сорбционная емкость сорбента по Zr(IV) составляет 0,5 ммоль/г. Сорбент рекомендуется для разделения Zr(IV) и Hf(IV), а также для разделения смесей Zr(IV)—U(VI), Zr(IV)—Ti(IV); Zr(IV)—Th(IV); Zr(IV)—Ce(IV); Zr(IV)—Ve(II), Zr(IV)—Pb(II); Zr(IV)—La(III); Zr(IV)—Fe(III)—Mg(II) [190].

### Сорбент с группами пирокатехин-О,О-диуксусной кислоты

Хелатообразующие группы:

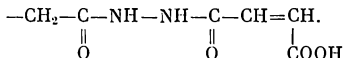


Сорбент получают поликонденсацией пирокатехин-О,О-диуксусной кислоты с формальдегидом и пирокатехином с последующей этерификацией OH-групп монохлоруксусной кислотой.

Сорбент устойчив в кислых средах; в щелочных средах окрашивается, но механически устойчив. Сорбционная емкость сорбента зависит от соотношения исходных компонентов и составляет (в ммоль/г): по Zr(IV) — 4,5—1,95; по Cu(II) — 2,6—1,7 (при pH 5). Сорбент проявляет селективность к Zr(IV); рекомендуется для отделения Zr(IV) от Mg, Cu, Ni, Al, Y, La, Ti(IV), U(VI), Fe(III) и разделения La(III)—Zr(IV), Ti(IV)—Zr(IV), U(VI)—Zr(IV), Fe(III)—Zr(IV), Zr(IV)—Nb(V) [191].

### Сорбент с группами дималенилинтарнокислого гидразида

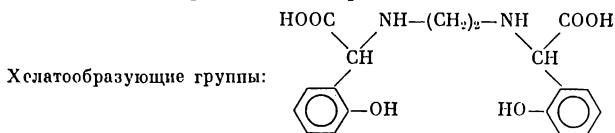
Хелатообразующие группы:



Полимерная матрица — сополимер стирол — дивинилбензол — маленовый ангидрид.

Сорбент проявляет селективность к тяжелым металлам, соответствующую ряду Cu > Ni > Zn > Co > Fe(II) > Mg. Сорбционная емкость по Cu(II) составляет 3,2 мг-экв/г. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования тяжелых металлов из растворов, содержащих соли щелочных и щелочноземельных металлов, и для разделения [192].

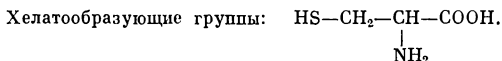
### Сорбент полистирол—Chel-1



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом (2 или 3%) гелевой и макропористой структуры.

Используется в виде гранул с размером 0,1—0,2 мм. Сорбционная емкость составляет 1,5 ммоль/г [251]. Сорбент рекомендуется для разделения Cu—Zn, Cu—Pb при pH 2,5 [252].

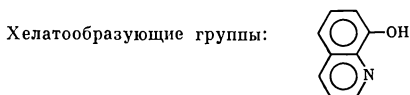
### Сорбент с группами цистеина



Полимерная матрица — сополимер полиакрилонитрила.

Сорбент обладает высокой селективностью к Ag, Hg, Au и Pt. Сорбционная емкость сорбента (в ммоль/г) по: Ag(I) — 0,97; Hg(II) — 0,65; Au(III) — 1,22; Pt(II) — 0,39. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования и разделения этих металлов [243].

### Сорбенты с группами 8-оксихинолина



I. Сорбент получают поликонденсацией 8-оксихинолина и резорцина с формальдегидом по методу [443]; представляет собой частицы размером 22—60 мкм в набухшем состоянии. Сорбент устойчив в кислых и щелочных растворах. Сорбционная емкость сорбента (в ммоль/г) по: Al(III) — 1,1; V(V) — 2,5; W(VI) — 2,7; (pH 4,0); Co(II) — 1,1; Ni(II) — 1,7; Zn(II) — 2,3 (pH 5,4); Cu(II) — 3,6 (pH 5); Fe(III) — 2,0 (pH 3,0); Zr(IV) — 1,4 (pH 3,6) [443]. Сорбент используется для разделения пар элементов Cu—Fe, Cu—Ni, Cu—Co, Cu—Zn и других смесей [444]. Синтез сорбента приведен в главе I.

II. Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (7,5%) макропористой структуры. Сорбент представляет собой гранулы коричневого цвета, устойчивые в кислых растворах. Полная обменная емкость сорбентов составляет 3,6 и 2,4 мг-экв/г (в зависимости от условий синтеза). Сорбционная емкость сорбента составляет по Hg(II) 3,62 и 1,22 ммоль/г в 0,1 M HCl и 2,70 и 0,98 ммоль/г в 0,1 M HNO<sub>3</sub>. Сорбенты проявляют высокую селективность к Hg(II) и Cu(II) [439]. Сорбенты аналогичного типа описаны в работе [409]. В зависимости от способа синтеза сорбенты проявляют селективность к Cu(II) и Hg(II) или

только к Hg(II). Аналогичный сорбент применяется для концентрирования Cd, Zn, Pb, Cu, Fe, Mn, Ni и Co при определении их в морской воде [506].

### Сорбент SPHERON<sup>®</sup> OXIN

Хелатообразующие группы:



Полимерная матрица — сополимеры гликольметакрилата с гликольметакрилатом макропористой структуры.

Используется в виде частиц размером 20—63 мкм. Сорбционная емкость сорбента (в мг/г) составляет по: Mn(II) — 4,82; Al(III) — 3,35; Pb(II) — 46,5; Zn(II) — 13,9; Cd(II) — 20,5; Co(II) — 10,4; Ni(II) — 10,7; Fe(III) — 19,7; Cu(II) — 16,6 [398]. Скорость достижения равновесия при сорбции 5—10 мин; коэффициенты распределения достигают  $10^5$ . Сорбент применяют для концентрирования U, Co, Fe, Mn, Ni, Pb из растворов солей и для разделения [396, 400].

### Полигидроксамовый сорбент

Хелатообразующие группы:  $\begin{array}{c} -C=O \\ | \\ -N-OH \end{array}$

Полимерная матрица — сополимеры акрилонитрилэтилакрилата с дивинилбензолом (5%).

Используется в виде частиц размером 50—100 меш. Сорбционная емкость сорбента (в ммоль/г) составляет по: Cu(II) — 3,0 (pH 4); Au(III) — 4,0 (pH 1); Ag(I) — 1,2 (pH 1). Количественное извлечение достигается для Au(III) из 0,5 М HNO<sub>3</sub>, Ag(I) — из 0,05 М HNO<sub>3</sub>, а также из нейтральных растворов. Сорбент рекомендуется для отделения Au от Cu, Fe и Ag, а также для извлечения Au и Ag из растворов цианида калия и Au из речной воды [446].

### Полиакриламидоксимный сорбент

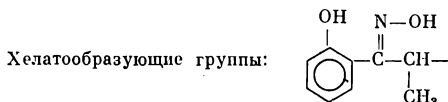
Хелатообразующие группы:  $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ // \\ -C \\ \backslash \\ \text{NH}_2 \end{array}$

Полимерная матрица — сополимер акрилонитрила с дивинилбензолом.

Сорбент используется в виде частиц размером 60—80 меш. Сорбент окрашен в щелочных растворах в коричнево-желтый цвет, в кислых растворах — белого цвета. Сорбционная емкость сорбента составляет (в ммоль/г при pH 5) по: Ti(IV) — 1,00; V(V) — 0,90; Cr(VI) — 0,84; Mn(II) — 0,13; Co(II) — 0,34; Ni(II) — 0,40; Cu(II) — 1,45; Zn(II) — 0,38; Cd(II) — 0,19; Hg(II) — 1,07;

Pb(II) — 0,72; (pH 2) Fe(II) — 0,24; Fe(III) — 0,75. Рекомендуются для концентрирования Fe, Cu, Cd, Pb, Zn при определении их в морских и пресных водах [219]; применяется при определении Al, Ti, V, Cu, Fe и Si в графите особой чистоты [495].

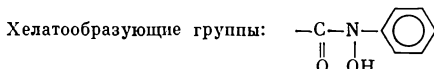
### Сорбент с оксиоксимными группами



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Используется в виде гранул размером 250—325 меш. Проявляет селективность к Cu(II) при pH > 3,5 и Mo(VI) в 0,1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Рекомендуется для отделения Cu и Mo от большого числа элементов, кроме Fe(III) и U(VI). Применяется при определении меди и молибдена в сплавах с помощью высокопроизводительного хроматографа [300].

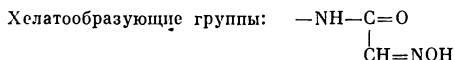
### N-Фенилгидроксамовый сорбент



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Проявляет селективность к Nb(V), Mo(VI), Sn(IV), U(VI), Sb(III), Zr(IV) и W(VI) в 2 M HCl, к Cu — при pH 4. Сорбент рекомендуется для разделения этих элементов [376].

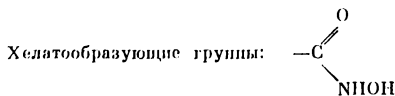
### Сорбенты с изонитрозоацетамидными группами



Полимерные матрицы — поликонденсат на основе м-аминофенола и формальдегида и сополимеры стирола с дивинилбензолом (2%).

Сорбционная емкость сорбентов (в мг-экв/г) составляет по: Cu(II) — 5 (pH 5,6); Pd(II) — 4,5 (1 M HNO<sub>3</sub>). Селективность сорбентов уменьшается в ряду Pd ≫ Hg ≫ U(VI) ≫ Cu ≫ Ag ≫ Pb > Fe; Al > Ni > Zn > Co > Ca > Mn ≫ Mg. Сорбенты рекомендуются для отделения Pd от Ag, Pd от Ni, Cu и Fe [421].

### Целлюлозный волокнистый сорбент с гидроксамовыми группами



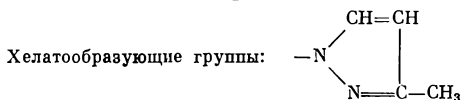
Полимерная матрица — целлюлоза.



Сорбент устойчив в нейтральных и кислых растворах, в щелочных растворах растворим. Сорбционная емкость сорбента составляет 2,13 мг-экв/г. Сорбент окрашивается при взаимодействии с металлами: с Fe(III) — в красно-коричневый; с Cu(II) — в желто-зеленый; с Au(III) — в серый цвет. Заметную цветную реакцию с сорбентами дают следующие металлы при концентрации 10 мкг в 0,05 мл: Ag(I), Al(III), Bi(III), Cd(II), Cr(III), Hg(II), La(III), Mn(III), Mn(II), Ni(II), Pd(II), Sb(III), Th(IV), Ti(III), U(VI), Zr(IV). Наибольшую селективность сорбент проявляет к Fe(III). Сорбент рекомендуется для обнаружения и концентрирования элементов при определении их в объектах окружающей среды [253].

Целлюлозный сорбент с гидроксамовыми и амидоксимными группами (Комплексит ЦГ) рекомендуется для хроматографического разделения ряда катионов [151, 467].

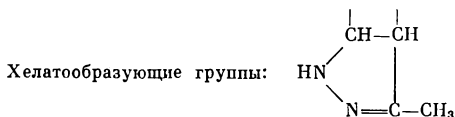
### Сорбент ПВБ-МП



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (8,12—20%) макропористой структуры.

Сорбент представляет собой гранулы (0,25—0,5 мм) сферической формы бледно-желтого цвета, устойчивые в кислых и щелочных растворах и при нагревании растворов до  $\sim 100^\circ \text{C}$ . Сорбционная емкость сорбента (с 8% дивинилбензола) составляет по: Ag(I) — 263 (0,5 M  $\text{HNO}_3$ ); по Au(III) — 660 мг/г (1 M  $\text{HCl}$ ) [3, 352]. Сорбент проявляет селективность к Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Au и Ag. Рекомендуется для концентрирования этих элементов из кислых растворов, содержащих Cu, Ni, Co, Fe, Al и другие элементы [3, 352]. Применяется при определении благородных металлов в медноникелевых рудах, промышленных растворах и других продуктах [21, 27, 28, 33, 125, 464]. Синтез сорбента приведен в главе I.

### Сорбент ПОЛИОРГС VI <sup>®</sup>



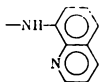
Полимерная матрица—поливиниленовое волокно.

Сорбент представляет собой волокна коричневого цвета, устойчивые в кислых и нейтральных растворах и при нагревании растворов до  $\sim 100^\circ \text{C}$ . Сорбционная емкость сорбента (мг/г в 1N  $\text{HCl}$ ) по: Pt — 20; Pd — 48; Ir — 30; Au — 219; Ag — 80 (0,5N  $\text{HNO}_3$ ). Сорбент проявляет высокую селективность к благо-

родным металлам в сильноокислых растворах; рекомендуется для избирательного концентрирования Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os, Au и Ag [2]. Применяется при определении этих элементов в сложных природных и промышленных объектах [23, 26, 86, 87].

### Сорбент ХМС-8АХ

Хелатообразующие группы:

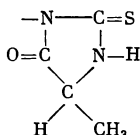


Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (8%) макропористой структуры.

Сорбент представляет собой гранулы (0,25—0,5 мм) сферической формы серо-желтого цвета, устойчивые в сильноокислых растворах. Сорбционная емкость сорбента (мг/г в 3N HCl) по: Pd(II) — 110 (в статических условиях); Pd(II) — 20 и Au(III) — 100 (в динамических условиях). Обладает селективностью к Pd, Pt и Au и рекомендуется для избирательного концентрирования этих элементов. Применяется при определении Rh в сплавах благородных металлов [83, 386].

### Сорбент с тиогидантоиновыми группами

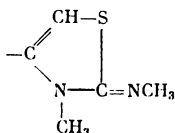
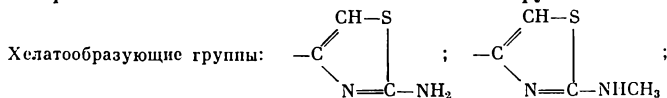
Хелатообразующие группы:



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Сорбент представляет собой гранулы желтого цвета, устойчивые в кислых и щелочных растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет по Hg(II) 1,9 ммоль/г. Порядок селективности: Hg(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II) > Mg(II). Рекомендуется для избирательного концентрирования ртути [407].

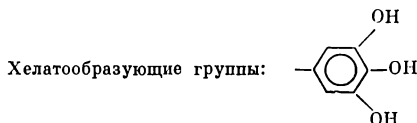
### Сорбенты с тиазольными и тиазолиновыми группами



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Сорбционная емкость сорбентов составляет по  $\text{Hg(II)}$  1,8—2,8 ммоль/г (0,1 М  $\text{HCl}$ ). Сорбенты обладают высокой селективностью к  $\text{Hg(II)}$ ; устойчивы в кислых и щелочных растворах. Сорбенты рекомендуются для концентрирования ртути из морской воды [411].

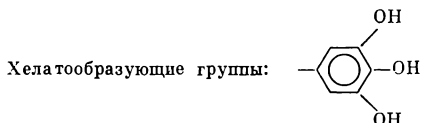
### Целлюлозный сорбент с группами пирогаллола



Полимерная матрица — целлюлоза.

Сорбционная емкость сорбента составляет 0,3 ммоль/г. Сорбент проявляет селективность к  $\text{U(VI)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Sb(III)}$  [ $\text{Sb(V)}$  не сорбируется]. Сорбент рекомендуется для определения микроэлементов в водопроводной воде и для разделения  $\text{Sb(III)}$  и  $\text{Sb(V)}$  [241, 430].

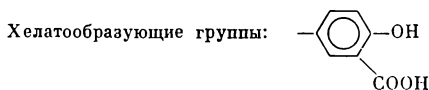
### Пирогаллолформальдегидная смола



Сорбент получают поликонденсацией пирогаллола с формальдегидом в присутствии кислоты по методу [88].

Представляет собой порошок темно-красного цвета, устойчивый в кислых и нейтральных растворах; в щелочных растворах сорбент растворяется. Рекомендуется для концентрирования  $\text{Be}$ ,  $\text{Ge}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{Zr}$ ,  $\text{Hf}$ ,  $\text{Nb}$ ,  $\text{Ta}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$  [88]. Применяется при определении этих элементов в рудах, минералах, сталях и природных водах [75—79]. Синтез сорбента приведен в главе I.

### Целлюлозный сорбент с группами салициловой кислоты



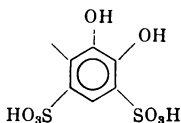
Полимерная матрица — целлюлоза (волокнистая или микрокристаллическая).

Сорбционная емкость зависит от способа синтеза и составляет 0,04—0,7 мг-экв/г [315]. Сорбент проявляет наибольшую селективность к  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Th(IV)}$ ; рекомендуется для концентрирования  $\text{Ag}$ ,  $\text{Sr}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{U}$ ,  $\text{Y}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Fe(III)}$ ,  $\text{Th}$ . Применяется для разделения  $\text{Fe(III)}$  и  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Ni(II)}$  [204]. При сорбции микроэлементов сорбент окрашивается, что может использоваться для их определения [207, 240].

Сорбенты с аналогичными группами получены также на основе сополимеров стирола [56, 474], метакрилатных гелей [399] и поликонденсацией салициловой кислоты с формальдегидом [223].

### Сорбент Тигон-целлюлоза

Хелатообразующие группы:

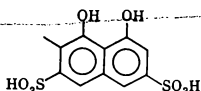


Полимерная матрица — целлюлоза (микрористаллическая).

Сорбционная емкость составляет 0,2 ммоль/г. Время достижения равновесия при сорбции 3 мин [203]. Сорбент проявляет селективность к Fe(III), Cu(II) и Hg(II), а также сорбирует щелочноземельные металлы, при этом последовательность селективности убывает в ряду Ba(II) > Ca(II) > Sr(II) > Mg(II). Рекомендуется для концентрирования этих металлов из растворов солей щелочных металлов [204]. Сорбент с аналогичными группами синтезирован на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом (3%) макропористой структуры [251].

### Сорбент Chromotop-целлюлоза

Хелатообразующие группы:

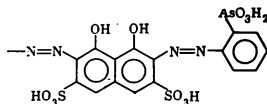


Полимерная матрица — целлюлоза.

Используется в виде фильтров, полученных из 50 мг сорбента; диаметр фильтров 31 мм. Сорбционная емкость сорбента 0,075 мг-экв/г. Равновесие при сорбции Fe(III) и при pH 1,5 устанавливается за 10 сек. Время, необходимое для полного концентрирования фильтрованием 100 мл раствора, 10 мин. Сорбент рекомендуется для концентрирования Fe, Cu, Zn, Sr и других элементов из вод для последующего их рентгенофлюоресцентного определения непосредственно на фильтре [317].

### Сорбент полистиролазоарсеназо (полиарсеназо)

Хелатообразующие группы:



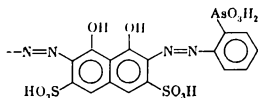
Полимерная матрица — аминополстирол дивейного строения.

Сорбент представляет собой мелкозернистые частицы (0,1 мм), устойчивые в кислых и нейтральных растворах; в щелочных растворах сорбент частично растворим [124]. Сорбционная емкость сорбента (в ммоль/г) составляет по: Cu(II) — 2,1 (pH 5); La(III) —

**1** (рН 5); Zr(IV) — 0,4 (5 N HCl) [122]. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования U, Th, PЗЭ, Zr, Hf, Nb, Ta, Pa, Am, Cm и других элементов [122—124, 350, 351, 477]. Применяется при определении микропримесей в породах [36], для концентрирования Am и Cm [351], отделения Pa от Fe, U, Zr, Nb, Th и Po [350] и для разделения La и Ca [168]. Синтез сорбента приведен в главе I.

### Волокнистый сорбент с группами арсеназо

Хелатообразующие группы:

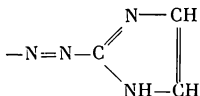


Полимерная матрица — целлюлозное волокно.

Представляет собой волокна черного цвета, **устойчивые** в кислых и нейтральных растворах. Проявляет **селективность** к U, Th, PЗЭ, Zr, Hf и другим элементам. **Рекомендуется** для избирательного концентрирования микроэлементов **из растворов** с высокой концентрацией солей щелочных и **щелочноземельных** металлов. Применяется при определении урана в морской воде [120], а также урана и тория в осадочных породах [160].

### Сорбент полистиролазоимидазол

Хелатообразующие группы:

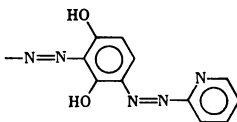


Полимерная матрица — аминополистирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок темно-красного цвета, **устойчивый** в кислых и щелочных растворах и при нагревании до  $\sim 100^\circ\text{C}$ . Сорбционная емкость сорбента (в мг/г в 2 M HCl) составляет по: Au(III) — 340; Rh(III), Ir(IV) и Ru(IV) — 12,5; Pd(II) — 18,4; Ag(I) — 107 (0,5 M HNO<sub>3</sub>). Сорбент проявляет высокую селективность к благородным металлам в кислых растворах в присутствии меди, железа и других элементов. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования благородных металлов из растворов, содержащих соли Fe(III) и других неблагородных металлов [84].

### Сорбент полистиролазо-ПАР

Хелатообразующие группы:

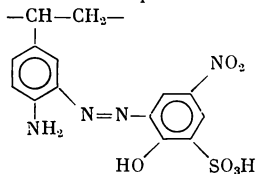


Полимерная матрица — аминополистирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок темно-коричневого цвета, нерастворимый в нейтральных и кислых растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет по Cu(II) 1,6 (рН 5); 0,9 ммоль/г (рН 2) [40]. Сорбент проявляет селективность к Cu, Nb, U и La; применяется для концентрирования микроэлементов при определении их в породах [36].

### Сорбент полинитроксаминазо

Звено полимера с хелатообразующими группами:

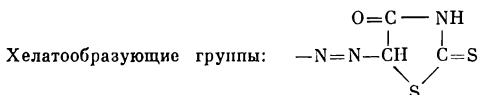


Полимерная матрица — аминополистирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок темно-коричневого цвета, нерастворимый в нейтральных и кислых растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет 94 мг/г по Pd(II) (10 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Сорбент рекомендуется для отделения Pd и Au от Rh и Ir; применяется при определении родия в металлическом палладии [30].

Хелатообразующий сорбент с аналогичными группами на основе полимерной матрицы — сополимер стирола с дивинилбензолом (8%) макропористой структуры — проявляет селективность к меди в присутствии Fe(III) и других элементов в кислых растворах (рН 1—2). Сорбционная емкость сорбента составляет по Cu(II) (0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 32 (в статических) и 20 мг/г (в динамических условиях). Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования меди [90].

### Сорбент полистиролазороданин

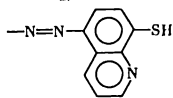


Полимерная матрица — аминополистирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок желтого цвета, устойчивый в кислых и нейтральных растворах и при нагревании до ~100° С. Сорбционная емкость сорбента (в мг/г) составляет по: Pt(II) — 19,5; Pd(II) — 22,0; Au(III) — 197 (1 N HCl) [9]. Сорбент обладает селективными свойствами по отношению к благородным металлам в присутствии Fe, Ni, Co, Cu и других элементов [9, 92]. Сорбент применяется при определении благородных металлов в минеральном сырье [9].

## Сорбент политиоксин (полистиролазо-8-меркаптохинолин)

Хелатообразующие группы:  
(возможная структура)

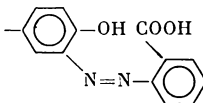


Полимерная матрица — аминополстирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок темно-коричневого цвета, устойчивый в кислых и нейтральных растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет по Pd(II) в 1 N HCl 300 мг/г. Сорбент проявляет селективность к благородным металлам в кислых растворах в присутствии Cu, Ni, Co, Fe и других элементов. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования Pt, Pd, Rh, Ir, Au, Ag [101, 167].

## Сорбент с группами *o*-(2-оксифенилазо)бензойной кислоты

Хелатообразующие группы:

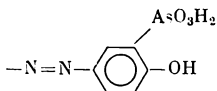


Полимерная матрица — сополимер 4-оксиполистирола с дивинилбензолом (3%).

Используется в виде гранул размером 100—200 меш. Сорбционная емкость составляет 3,2 ммоль/г. Сорбент проявляет селективность к Fe(III) и щелочноземельным металлам. Рекомендуется для избирательного концентрирования железа и разделения K—Ca, Ca—Sr, Be—Al [183, 184].

## Сорбент полистиролазо-*o*-оксифениларсоновая кислота

Хелатообразующие группы:

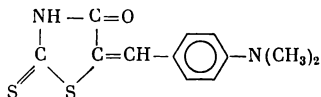


Полимерная матрица — аминополстирол линейного строения.

Сорбент представляет собой порошок желтого цвета, устойчивый в нейтральных и кислых растворах. Полная обменная емкость по KOH составляет 2,8 мг-экв/г. Сорбент проявляет селективность к танталу в присутствии ниобия в 10 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Рекомендуется для концентрирования и отделения микроколичеств тантала от ниобия [123].

## Сорбент полистирол-DMABR

Хелатообразующие группы:



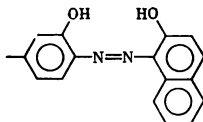
Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом (2 и 3%) гелевой и макропористой структуры.

Используется в виде гранул размером 0,1—0,2 мм. Сорбционная емкость составляет 1,4 ммоль/г [251]. Рекомендуется для разделения Ag—Cu, Ag—Pb, Hg—Zn, Hg—Cd при pH 2 [252].

Сорбенты с аналогичными группами получены на основе целлюлозы [173, 211].

### Сорбент Нурпан-целлюлоза

Хелатообразующие группы:

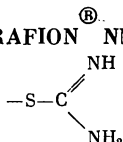


Полимерная матрица — целлюлоза (мелкокристаллическая, гранулированная, волокнистая, ткань).

Сорбент в  $H^+$ -форме имеет ярко-красную окраску. Сорбционная емкость сорбента составляет 0,3—1,0 ммоль/г (в зависимости от вида целлюлозы) [312]. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования Co, Cr, Cd, Cu, Fe, Hg, Mn, Mo, Ni, Pb, U, Zn из растворов солей щелочных и щелочноземельных металлов; применяется при определении этих элементов в речных, морских, питьевых и минеральных водах [201, 202, 206, 208—210] и в растворах солей [240]. Синтез сорбента приведен в главе I.

### Сорбент SRAFION<sup>®</sup> NMRR

Хелатообразующие группы:



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (2%).

Сорбент представляет собой гранулы бледно-желтого цвета. Сорбционная емкость сорбента (в г/л при pH ~0,5) составляет по: Au(III) — 150; Pt — 65; Pd — 58; Ir — 25; Rh — 25 [303, 354]. Проявляет селективность к благородным металлам и ртути. Применяется для группового концентрирования благородных металлов при определении их в породах, рудах, метеоритах, лунном грунте, сталях, биологических объектах [249, 354—357, 416]. Используется также в виде дисков и фильтров [195, 250]. Применяется при определении Mo [356] и Cu [246] и очистке растворов от Hg [296]. Сорбент с аналогичными хелатообразующими группами синтезирован на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом макропористой структуры [448, 449].

### Сорбент Мтилон Т

Хелатообразующие группы: —C—NH<sub>2</sub>

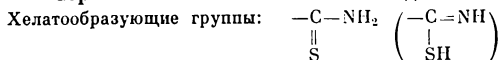


Полимерная матрица — сополимер целлюлозы с акрилонитрилом волокнистой структуры.



Сорбент представляет собой волокна желтого цвета, устойчивые в кислых (до 1 M HCl) и нейтральных растворах. Проявляет селективность к благородным металлам и ртути в кислых растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет (мг/г в 1 N HCl) по: Pt — 97,5; Pd — 93,0; Rh — 20,0; Ir — 72,5. Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования благородных металлов и ртути. Применяется при определении Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au в различных объектах [25, 55, 148].

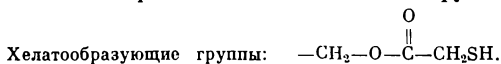
#### Сорбент ПВС-волокно с тиоамидными группами



Полимерная матрица — сополимер поливинилового спирта с акрилонитрилом волокнистой структуры.

Сорбент представляет собой волокна золотисто-коричневого цвета, устойчивые в сильноокислых растворах. Сорбционная емкость сорбента составляет по Pd(II) в 2 N HCl 1,5 мг-экв/г. Селективность сорбента уменьшается в ряду Pd(II) > Pt(II) > Ru(III) > Ir(IV) > Rh(III). Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования металлов платиновой группы из растворов с большим солевым фоном и для разделения Pt(II) и Rh(III) [131—134]. Сорбент применяется при анализе сплавов [131].

#### Сорбент с тиогликолятными группами

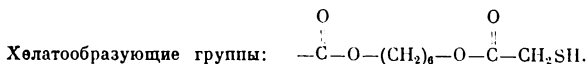


Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Используется в виде гранул размером 150—200 меш. Сорбционная емкость сорбента составляет по Ag(I) 1,39—1,77 ммоль/г. Сорбент устойчив в кислых растворах; менее устойчив при высоких pH и в присутствии окислителей и солей Cu(II). Наибольшим сродством сорбент обладает к Hg(II). В 0,1 M HClO<sub>4</sub> сорбирует Ag(I), Hg(II), Bi(III), Sn(IV), Au(III); при pH 4 — Mg, Ca, Ba, Zn, Cd, Pb, Ni, Mn, Co, Cu, Fe(II), U(VI), La, Th. Сорбент рекомендуется для разделения смесей Pb—Bi—Hg; Sn, As—Sb; Zn—Cd—Pb [375].

Сорбент с аналогичными группами на основе макропористых сополимеров акрилонитрила с дивинилбензолом проявляет высокую селективность к Ag(I), Hg(II), Au(III) и Bi(III) [214]. Сорбент на основе сахарозометакрилатных гелей с тиогликолятными группами селективен к Ag(I) и Hg(II) [257].

#### Сорбент с гексилтиогликолятными группами

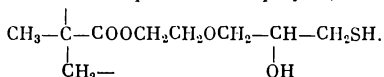


Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Сорбционная емкость сорбента (в ммоль/г) составляет по: Ag(I) — 1,93; Hg(II) — 0,99; Bi(III) — 0,75. Сорбент обладает высокой селективностью к Ag, Hg, Bi и Au и рекомендуется для разделения этих элементов [348].

### Сорбент SPHERON<sup>®</sup> TIOL

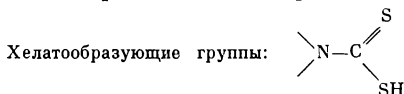
Звено полимера с хелатообразующими группами:



Полимерная матрица — сополимер гликольметакрилата с гликольмонометакрилатом макропористой структуры.

Сорбент используется в виде частиц размером 40—63 мкм. Сорбционная емкость сорбента составляет по Hg(II) 0,5—1,0 ммоль/г в 0,05 М HCl. Сорбент проявляет высокую селективность к Hg, Sb, Bi, As, Ag, Cu и Pt в сильноокислых растворах (1—3 М H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl). Сорбент применяется для избирательного концентрирования Hg, As, Sb, Bi и определения их атомно-абсорбционным методом путем введения суспензии сорбента в атомизатор [394, 395, 397].

### Сорбенты с дитиокарбаминатными группами

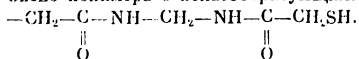


I. Полимерная матрица — целлюлоза микрокристаллическая. Сорбент устойчив в кислых растворах. Сорбционная емкость сорбента (в мг/г) составляет по: Hg(II) — 370 (pH 4,3); Cr(VI) — 155 (pH 2,6); Ag(I) — 120 (pH 5,2); Se(IV) — 86 (pH 3,2); Cu(II) — 15 (pH 5,4); Pb(II) — 9,5 (pH 5,9). Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования металлов из водных растворов [279].

II. Полимерная матрица — полиамины. Сорбционная емкость сорбента (в мг/г) составляет по: Ag — 200; Hg — 54; Cu — 21; Sb — 4,0; Pb — 3,9; Cd — 1,0. Селективность сорбента уменьшается в следующем ряду: Ag > Hg > Cu > Sb > Pb > Cd > Ni > Zn > Co [225]. Сорбент рекомендуется для концентрирования тяжелых металлов [344, 451].

### Сорбент (поли[N-акрилоиламинометил]меркаптоацетамид)

Звено полимера с хелатообразующими группами:

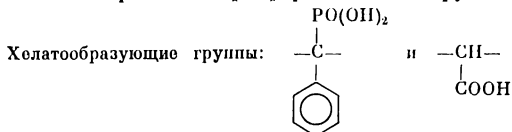


Полимерная матрица — полиакриламид.

Сорбционная емкость сорбента (в мг/г) при pH 5,5 составляет по: Mn(II) — 8,8; Fe(II) — 33; Co(II) — 41; Ni(II) — 67,5; Cu(II) —

82,5; Zn(II) — 111; Ag(I) — 421; Cd(II) — 146; Hg(II) — 602; Pb(II) — 342; U(VI) — 300. Сорбент окисляется при сорбции Cu(II), Ag(I) и Hg(II). Селективность сорбента соответствует ряду  $Zn < Cd < Pb < Cu(II) < Hg(II)$ . Рекомендуется для концентрирования тяжелых металлов [223, 224].

### Сорбенты с фосфорнокислыми группами

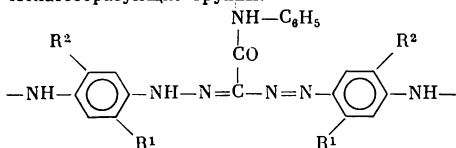


Полимерная матрица — сополимеры  $\alpha$ -фенилвинилфосфоновой кислоты с акриловой кислотой.

Сорбционная емкость сорбентов — 5,7 мг-экв/г. Селективность сорбентов уменьшается в ряду  $\text{Th(IV)} > \text{Sc(III)} > \text{Fe(III)} > \text{U(IV)} > \text{Me(II)}$ . Сорбент рекомендуется для разделения Fe—Co; Fe—Ni; Zn, Cd, Cu—U; Cu, Cd, Zn — PЗЭ, Sc; PЗЭ—Th—Sc [335].

### Сорбент с формазаповыми группами

Хелатообразующие группы:

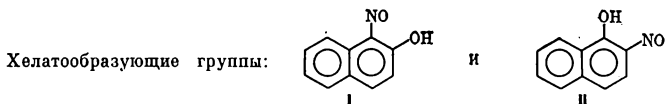


Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом макропористой структуры.

Сорбционная емкость сорбента (ммоль/г в 0,01 M HCl) составляет по: Ru(III) — 0,03; Rh(III) — 0,1; Pd(II) — 0,75; Ir(IV) — 0,43; Pt(II, IV) — 0,54; Au(III) — 0,90 (0,1 N HCl); Ag(I) — 0,92 (0,01 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>); Hg(II) — 0,63; U(VI) — 0,61 (ацетатный буфер). Сорбент обладает высокой селективностью к Hg, Pd, Ag и другим благородным металлам; рекомендуется для отделения Pd от Co и Ni [255].

Сорбенты с аналогичными группами получены на основе целлюлозы [254, 490] и сахарозометакрилатных гелей [256].

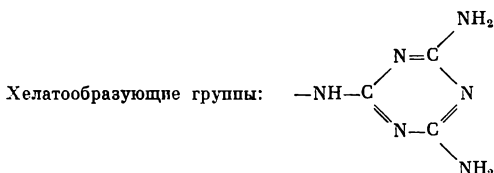
### Сорбенты с группами 1-нитрозо-2-нафтола и 2-нитрозо-1-нафтола



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом (8%) макропористой структуры.

Сорбционная емкость сорбента с хелатообразующими группами I составляет по Pd(II) 0,67 ммоль/г в 1 М HCl. Этот сорбент рекомендуется для отделения U и Pd от Cr, Mn, Co, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Hg и Al [244]. Хелатообразующий сорбент с группами II характеризуется стабильностью в кислых и щелочных растворах и рекомендуется для разделения Pd(II)—Pt(IV); Pd(II)—Ag(I), Pb(II); U(VI)—V(V) и извлечения микроэлементов из морской воды [245].

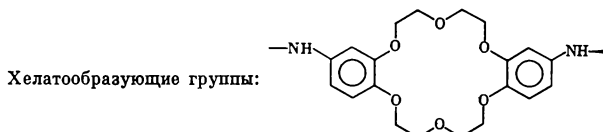
### Сорбент с группами 2,4,6-триамино-1,3,5-триазина



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом (3%).

Используется в виде гранул размером 0,08—0,20 мм. Сорбционная емкость по Cu(II) составляет 0,275 ммоль/г. Сорбент проявляет селективность к Cu(II), Hg(II), Cd(II) и Ag(I), а также сорбирует анионы  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,  $AsO_4^{3-}$  и  $CrO_4^{2-}$  [318].

### Сорбенты с группами диаминодобензо-18-краун-6



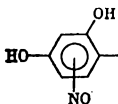
Полимерные матрицы — полиамидизофталевая кислота (I) [277, 278] и целлюлоза (II) [227].

Сорбент с матрицей I используется в виде частиц размером 200—400 меш. Сорбционная емкость сорбента составляет 1,92 мг-экв/г. Сорбент проявляет селективность к калию. Рекомендуется для избирательного концентрирования калия, например из морской воды, и для разделения калия и натрия [277, 278].

Сорбент с матрицей II имеет сорбционную емкость 0,25 ммоль/г. Селективность этого сорбента в водном растворе иодидов убывает в ряду  $K > Na > Ba > Zn > Ca$ , а в 50%-ном метаноле — в ряду  $Ba > K > Na > Ca > Zn$ . Значительного различия в селективности не наблюдается [227].

## Сорбент с нитрозорезорциновыми группами

Хелатообразующие группы:

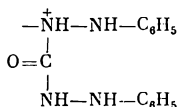


Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (7%).

Сорбент представляет собой гранулы, окрашенные в коричневый цвет. Используется в виде гранул размером 35—100 меш. Полная обменная емкость сорбента составляет 7 мг-экв/г. Сорбент проявляет сродство к Fe, Cu, Co, Hg, Ni, Zn, Cd, Mn; наиболее селективен к Cu и Fe. Сорбент рекомендуется для концентрирования кобальта из морской воды и разделения кобальта и железа [408].

## Сорбент с дифенилкарбазидными группами

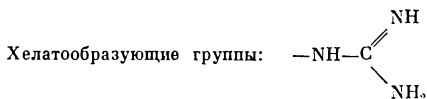
Хелатообразующие группы:



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (6% макропористой структуры).

Сорбционная емкость сорбента по Cr(VI) при pH 1 составляет 12,85 мг/мл (в динамических условиях). Сорбент восстанавливает Cr(VI) до Cr(III) и при регенерации сорбента элюируется Cr(III). Сорбент рекомендуется для избирательного концентрирования хрома [228].

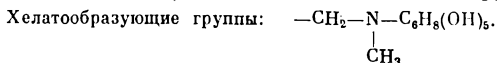
## Гуанидиновый сорбент



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом (2%).

Используют в виде гранул размером 10—30 мкм. Сорбент проявляет сродство к Pd(II) и Pt(II); рекомендуется для отделения Pd от Pt [258].

## Сорбент с N-метилглюкаминными группами



Полимерная матрица — сополимер стирола с дивинилбензолом.

Сорбционная емкость сорбента по бору составляет 1,35 мг-экв/г. Сорбент рекомендуется для концентрирования бора из нейтральных и щелочных растворов [307, 377].

### Сорбент с фенилalaniновыми группами

Хелатообразующие группы:  $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{NH}_2$ .



Полимерная матрица — сополимеры стирола с дивинилбензолом (7,5%) макропористой структуры.

Используется в виде гранул размером частиц 60—100 меш; устойчив в растворах кислот и щелочей. Сорбционная емкость сорбента по  $\text{Cu(II)}$  составляет 1,4 (при pH 4) и 1,7 ммоль/г (при pH 7). Сорбент обладает высокой селективностью к меди и ртути. Применяется для концентрирования меди при определении ее в морской воде и для разделения  $\text{Cu—Co}$  и  $\text{Cu—Ni}$  [413].

## ПРИМЕНЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ МЕТОДОВ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

### ВВЕДЕНИЕ

Хелатообразующие сорбенты находят все большее применение в практике аналитической химии. Особенно большое значение приобрели методы сорбционного избирательного концентрирования микроэлементов при определении их в природных водах, рудах, породах, чистых веществах и т. п. Возможность быстрого и эффективного извлечения микроколичеств элементов из больших объемов растворов широко используется при определении их в морских, речных, минеральных, грунтовых и других водах. Успешно применяются хелатообразующие сорбенты при анализе различных минеральных объектов, например при определении редких и благородных металлов в минералах, рудах, породах, метеоритах, лунном грунте и т. п.

Разработано много методов концентрирования и разделения с использованием хелатообразующих сорбентов. Практические приемы, применяемые для сорбционного концентрирования и разделения, довольно просты и подобны приемам, используемым при ионообменных методах концентрирования и разделения. Вместе с тем успешное выполнение этих операций существенно зависит от правильного выбора сорбента, его подготовки к работе, выбора способа работы и условий проведения процесса, а также от способа определения элементов после концентрирования и разделения. Сочетание методов концентрирования и разделения с последующими методами определения является весьма существенным этапом при определении элементов физическими методами, предусматривающими предварительную химическую обработку объектов анализа [49, 98]. При применении хелатообразующих сорбентов концентрат, полученный после сорбционного концентрирования, может использоваться непосредственно в качестве матрицы при определении или сорбент разрушают кислотным или сухим озолением. При этом существенно важным является соблюдение необходимых мер, исключающих возможные потери при озолении органических веществ, особенно это касается легколетучих элементов. В тех случаях, когда элементы после концентрирования десорбируют, необходимо учитывать, что при этом в раствор может попадать некоторое количество органических соединений, которые могут оказывать влияние на определение. Учитывая важность этих факторов, целесообразно остановиться

на некоторых особенностях работы с хелатообразующими сорбентами в практике химического анализа. В этом разделе приведены также некоторые методики концентрирования и разделения элементов на хелатообразующих сорбентах применительно к анализу природных вод, геологических объектов и промышленных материалов.

### ВЫБОР СОРБЕНТА И ПОДГОТОВКА ЕГО К РАБОТЕ

Необходимость предварительного концентрирования и разделения элементов определяется теми требованиями, которые предъявляются к методу анализа данного объекта. Выбор хелатообразующего сорбента для выполнения концентрирования или разделения зависит от характера объекта и тех задач, которые должны быть решены с помощью сорбента, т. е. какие элементы необходимо сконцентрировать, а какие — отделить. В ряде случаев ставится задача группового концентрирования микроэлементов с отделением от макрокомпонентов; при этом последние могут быть отделены полностью или частично. Это в значительной мере зависит также от метода определения, который предполагается применить после концентрирования. Поскольку обычно хелатообразующие сорбенты могут взаимодействовать с несколькими или многими элементами, то один и тот же сорбент применяют для концентрирования и разделения разных элементов в зависимости от объекта анализа. И наоборот, при определении одних и тех же элементов в разных объектах могут применяться разные хелатообразующие сорбенты.

При выборе хелатообразующих сорбентов для концентрирования или разделения обычно руководствуются свойствами их функциональных групп. Как уже отмечалось, наблюдается аналогия во взаимодействии мономерных хелатообразующих реагентов с полимерными сорбентами, содержащими аналогичные группы. Аналогия проявляется в сходстве условий взаимодействия элементов с мономерными органическими реагентами и полимерными сорбентами. Селективность полимерных сорбентов по отношению к определенным ионам подобна селективности соответствующих мономерных реагентов. Большую помощь при выборе сорбента оказывают сведения по применению мономерных органических реагентов, содержащих такие же хелатообразующие группы, при экстракции, осаждении, в спектрофотометрии. Однако аналитические свойства хелатообразующих сорбентов зависят также от свойств полимерной матрицы и условий проведения процесса. Поэтому методика концентрирования или разделения, основанная на применении одного сорбента, содержащего определенные хелатообразующие группы, может существенно отличаться, если применить сорбент с аналогичными группами на основе другой матрицы.

Обычно методика концентрирования или разделения предусматривает применение определенного типа сорбентов, характе-



ризующихся стандартными параметрами: хелатообразующие группы и матрица сорбента, зернение, сорбционная емкость, селективность и т. д. Однако даже при использовании одних и тех же марок сорбента характеристики сорбентов могут несколько отличаться. Это связано с особенностями синтеза и структуры полимерной матрицы. Эти вопросы обсуждались в предыдущих разделах. В связи с этим обычно выбранный для работы сорбент предварительно испытывают на модельных растворах и стандартных образцах, что позволяет оценить эффективность применения выбранного сорбента в конкретной системе.

Для проведения концентрирования и разделения большое значение имеет подготовка сорбента к работе. Обычно применяют сорбенты в определенной химической форме: «кислотной», «щелочной» или «солевой». Чаще всего сорбенты используют в предварительно набухшем состоянии. Большое внимание уделяется предварительной проверке чистоты сорбентов и очистке их от нежелательных примесей.

Необходимо отметить, что хелатообразующие сорбенты в зависимости от свойств полимерной матрицы могут иметь малую устойчивость в кислых или щелочных растворах или к нагреванию растворов. Например, сорбенты на основе целлюлозы заметно разрушаются в сильно кислых или щелочных растворах [293]. Некоторые хелатообразующие сорбенты весьма неустойчивы в присутствии в растворе окислителей [148]. Отмечено изменение сорбционных свойств некоторых хелатообразующих сорбентов под действием радиационного облучения [145]. Эти факторы также принимают во внимание при выборе сорбентов.

## ПОДГОТОВКА РАСТВОРОВ

Для успешного проведения концентрирования и разделения элементов с помощью хелатообразующих сорбентов важным является подготовка раствора. Обеспечение необходимой селективности при сорбции обычно достигается в условиях определенного интервала рН или кислотности раствора.

Для концентрирования и разделения большое значение имеют формы существования ионов металлов в подготовленном растворе. Ионы металлов должны находиться в таких формах, которые могут взаимодействовать с хелатообразующими группами сорбента. Особенно это относится к легкогидролизующимся ионам элементов и тем, которые склонны к образованию полимерных форм, отличающихся инертностью к химическим реакциям в растворах. Для того чтобы эти элементы могли сорбироваться хелатообразующими сорбентами, иногда требуется специальная обработка растворов, содержащих эти элементы, с целью перевода их в формы, способные взаимодействовать с хелатообразующими группами сорбентов. Например, при концентрировании металлов платиновой группы часто их вначале необходимо перевести в хлоридные комплексные ионы [133]. При сорбционном концентрировании

микроэлементов из природных вод используют различные приемы, обеспечивающие переведение микроэлементов в лабильные формы [172, 212]. Необходимо также учитывать возможность существования их в коллоидном состоянии. При определении микроэлементов в природных водах необходимо также исключить возможность потери элементов или загрязнения воды при хранении и транспортировке ее до стадии концентрирования. Обычно концентрирование микроэлементов из природных вод проводят сразу после отбора проб воды или применяют специальные меры, например консервирование подкислением [353] или замораживанием воды [381].

Приведенные выше примеры показывают, что при выполнении сорбционного концентрирования и разделения с помощью хелатообразующих сорбентов подготовка раствора имеет большое значение.

### СПОСОБЫ ВЫПОЛНЕНИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

Сорбционное концентрирование и разделение элементов с помощью хелатообразующих сорбентов может выполняться статическим, динамическим или хроматографическим методом. В последнем случае применяют и колоночный и тонкослойный варианты. При использовании фильтров или дисков, содержащих хелатообразующие сорбенты, применяют способ многократного фильтрования раствора через сорбент [436]. Эта техника обеспечивает быстрое концентрирование и особенно удобна для последующего рентгенофлуоресцентного или нейтронно-активационного определения элементов на этих фильтрах [194, 195].

Статический метод сорбции широко применяется при использовании хелатообразующих сорбентов для избирательного концентрирования. В некоторых случаях этот метод более предпочтителен, чем динамический, особенно тогда, когда нет необходимости десорбировать элементы после концентрирования. В этом случае сорбент отделяют от раствора и в нем определяют элементы или сорбент озоляют перед определением. Для концентрирования элементов в статических условиях хелатообразующие сорбенты обычно берут в небольших количествах, что уменьшает возможность загрязнения концентрата микрокомпонентами, обеспечивает более равномерное распределение элементов в концентрате, упрощает процесс концентрирования, сокращает расход сорбента. Все эти факторы имеют большое значение, особенно при массовых анализах.

Статический способ также удобен при выполнении сорбции при повышенных температурах и при применении очень мелкозернистых сорбентов. При сорбции в статических условиях на волокнистых сорбентах обеспечивается хороший контакт раствора с волокнами, имеющими разветвленную структуру [86, 87].

Оригинальный способ концентрирования в статических условиях был применен при определении золота в природных материалах. Для этого диски, содержащие хелатообразующий сорбент SRAFION NMRR, обладающий высокой селективностью к золоту, свободно подвешивали в растворе с осадком, полученным после растворения больших (до 200 г) навесок образцов. В этих условиях за 16 час извлекалось из раствора до 30% золота. Определение золота выполнялось затем непосредственно на диске. Простота и надежность выполнения такого способа концентрирования золота, исключающие многие трудоемкие операции, позволили получить удовлетворительные результаты [249].

Динамический способ также широко применяется при использовании хелатообразующих сорбентов. Особенно он удобен при концентрировании элементов из больших объемов раствора, а также для разделения элементов. При сорбции в динамических условиях используют колонки разных размеров, которые заполняют сорбентами в виде гранул сферической формы, частиц разного размера, волокон, порошков, смешанных с инертными наполнителями, или в виде тонких пленок, образованных полимерными сорбентами на носителях. Выполнение собственно процесса концентрирования или разделения на хелатообразующих сорбентах обычное, как в случае ионообменных процессов. Для лучшего отделения от макрокомпонентов и повышения эффективности концентрирования в некоторых случаях применяют специальную технику работы. Например, при сорбции микроэлементов на Chelex-100 применили специальный сосуд, в котором совмещается сорбция в статических и динамических условиях. Для этого 100 мл раствора, содержащего микроэлементы, энергично встряхивали в течение 3 мин с сорбентом (4 мл, зернение 200—400 меш). Затем сорбент осаждали в нижнюю часть сосуда, и раствор пропускали через слой сорбента со скоростью 1—2 мл/мин. При десорбции микроэлементов поступали так же [405]. Этот прием концентрирования был использован при определении микроэлементов в природных водах методом искровой масс-спектрометрии [353].

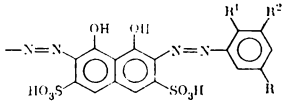
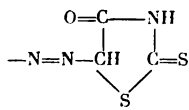
Разделение элементов с помощью хелатообразующих сорбентов обычно выполняют на колонках, однако применяют также метод тонкослойной хроматографии. Для этого используют слои, полученные из мелкодисперсных фракций хелатообразующих сорбентов, смешанных с целлюлозой [3, 174, 323], а также целлюлозные сорбенты с хелатообразующими группами. Последние представляют особый интерес для разделения элементов с помощью тонкослойной хроматографии. Это определяется свойствами целлюлозы, так как из этих сорбентов легко готовить слои (пористая структура и гидрофильные свойства целлюлозных сорбентов позволяют водным растворам быстро и равномерно подниматься по слою сорбента). Кроме того, целлюлозные сорбенты с хелатообразующими группами могут быть приготовлены таким образом, что при взаимодействии их с металлами на тонком слое сорбента развивается цветная реакция и по образовавшемуся окрашенно-

му пятну можно обнаружить зоны разделенных элементов, а в некоторых случаях и определить их содержание, не прибегая к дополнительному проявлению хроматограммы.

Способность элементов взаимодействовать с хелатообразующими группами сорбента с развитием окраски в процессе сорбции зависит от природы этих групп и способа введения их в целлюлозу. Весьма эффективными оказались сорбенты, содержащие группы моно- и бисазосоединений. Мономерные органические реагенты, содержащие аналогичные группы, дают чувствительные и контрастные реакции с элементами и широко применяются в спектрофотометрии [121]. При введении таких хелатообразующих групп в целлюлозу последняя приобретает способность взаимодействовать с теми же элементами, что и соответствующие мономерные реагенты, с развитием цветной реакции при сорбции. При этом условия взаимодействия хелатообразующего целлюлозного сорбента с элементами и селективность его аналогичны условиям взаимодействия и селективности соответствующих мономерных реагентов. Это позволяет применять такие целлюлозные сорбенты для концентрирования и разделения элементов методом тонкослойной хроматографии в тех же условиях. Примеры применения таких сорбентов для обнаружения и разделения элементов приведены в табл. 15.

Таблица 15

**Хелатообразующие сорбенты на основе целлюлозы для обнаружения и разделения элементов методом тонкослойной хроматографии**

Хелатообразующие группы сорбентов	Состав подвижной фазы при хроматографировании	Элементы, дающие окраску на сорбенте	Литература
			
R = H, R <sup>1</sup> = AsO <sub>3</sub> H <sub>2</sub> , R <sup>2</sup> = H	H <sub>2</sub> O 4M HCl	Cu, Th, Hf, U Th	[13]
R = NO <sub>2</sub> , R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = SO <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> O 1M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1M HCl	Cu Pd Nb	[13, 14]
R = Cl, R <sup>1</sup> = OH, R <sup>2</sup> = SO <sub>3</sub> H	H <sub>2</sub> O 1M HCl	Cu, In, Ga, Al, V Zr, Hf, Nb	[13]
	0,01M ЭДТА	Ag	[93]

## УСЛОВИЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ И РАЗДЕЛЕНИЯ

Основными параметрами сорбционного концентрирования являются рН или кислотность раствора, количество сорбента и время его контакта с раствором для достижения полного извлечения элементов. Для сорбционного концентрирования и разделения в динамических условиях необходимыми условиями проведения процесса являются определенная высота слоя сорбента и скорость пропускания раствора через него. При хроматографическом разделении выбирают подходящий элюент и условия элюирования. Обычно условия концентрирования и разделения на хелатообразующих сорбентах устанавливают экспериментально. Некоторые практические рекомендации для разработки методик концентрирования и разделения приведены в работе [161].

**рН или кислотность раствора.** Одним из наиболее важных факторов при концентрировании с помощью хелатообразующих сорбентов является селективность сорбции, которая для выбранного сорбента зависит от рН или кислотности раствора, из которого будет проводиться сорбция. Оптимальные условия для сорбционного концентрирования, обеспечивающие полное и избирательное извлечение интересующих элементов, выбирают обычно из данных, характеризующих зависимость степени сорбции, сорбционной емкости или коэффициентов распределения от рН раствора в статических условиях. На рис. 11 и 12 приведены данные по сорбционной способности некоторых элементов при разных рН или кислотности раствора. На основании этих данных выбраны условия избирательного концентрирования и разделения. Например, с помощью сорбента с группами 8-оксихинолина при рН 2 медь и железо могут быть отделены от Al, Zn, Ni и Co (см. рис. 11). Для разделения Cu и Fe на сорбенте с аминоазооксигруппами выбрана 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (см. рис. 12). Оптимальные условия разделения Cu и Fe, Hg и U на сорбенте Нурпан находятся в пределах рН 1—3 (см. рис. 5).

Для более точного выбора условий концентрирования микроэлементов из растворов с большой концентрацией солей сорбционные характеристики обычно определяют в присутствии этих солей. Это связано с тем, что высокий солевой фон раствора оказывает влияние на степень сорбции микрокомпонентов. Причем в некоторых случаях имеет значение не только природа и концентрация макрокомпонентов, но и состав их смеси. Так, например, при сорбционном концентрировании иридия хелатообразующими сорбентами из сложных солевых растворов наблюдалось значительно большее уменьшение степени сорбции из растворов смесей хлоридов меди и железа, алюминия и железа, алюминия и меди, чем из растворов индивидуальных солей [167].

**Количество сорбента (масса, объем, высота слоя),** необходимое для полного извлечения элементов, зависит от сорбционной емкости, набухаемости, структуры, зернения и других свойств хелатообразующих сорбентов, а также от объема раствора и кон-

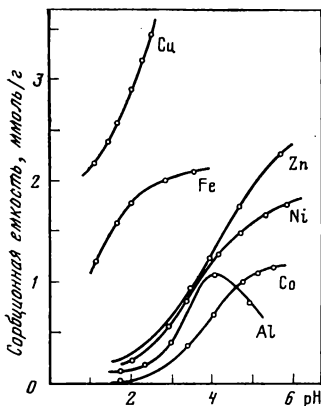


Рис. 11. Зависимость сорбционной емкости сорбента с группами 8-оксихлорида от pH раствора [445]

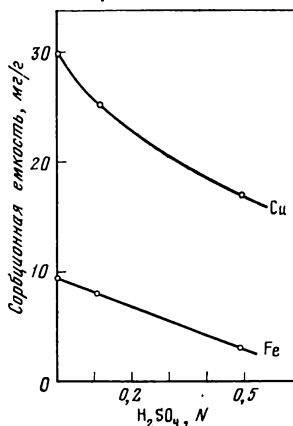


Рис. 12. Зависимость сорбционной емкости сорбента с аминоазооксигруппами в статических условиях от кислотности раствора [90]

центрации микро- и макрокомпонентов. При концентрировании степень извлечения (обмена) может быть выражена следующей зависимостью:

$$p = Dm/(Dm + V),$$

где  $p$  — степень извлечения (обмена);  $D$  — коэффициент распределения;  $m$  — масса сорбента;  $V$  — объем раствора [206]. На рис. 13 представлены графические зависимости степени извлечения элементов от  $D$  при сорбции на 0,1 г сорбента Нурхан из разных объемов раствора. Полное извлечение ( $>90\%$ ) может быть достигнуто на этом количестве сорбента из 1000 мл раствора, если  $D > 10^5$ ; из 100 мл при  $D > 10^4$ , из 10 мл при  $D > 10^3$ .

При концентрировании элементов сорбцией в динамических условиях количественное извлечение может быть достигнуто на небольших количествах сорбента, из больших объемов растворов, если коэффициенты распределения достаточно высоки ( $D \cong \cong 10^4 - 10^6$ ). В табл. 16 приведены условия концентрирования Fe, Cu, Zn, Pb и U из природных вод сорбентами Нурхан с различной структурой целлюлозной матрицы (из 5 л воды) [206].

Эффективная динамическая емкость хелатообразующих сорбентов обычно существенно меньше максимальной сорбционной емкости, поэтому для концентрирования сорбент обычно берут в большом избытке, устанавливая экспериментально объем раствора до проскока следов металлов за слоем сорбента [161]. В качестве примера в табл. 17 приведены экспериментально найденные

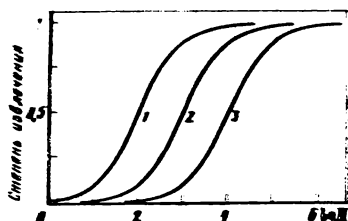


Рис. 13. Зависимость степени извлечения элементов от коэффициентов распределения при сорбции на 0.1 г сорбента Нурман—целлюлоза (сорбционная емкость 0.5 ммоль г)

Объемы растворов, мл: 1 — 10; 2 — 100; 3 — 1000

величины отношения объема раствора до проскока к объему сорбента при сорбции микроэлементов из растворов некоторых солей сорбентом Dowex A-1 [161].

Время контакта и скорость пропускания. Для проведения сорбционного концентрирования важным фактором является время сорбции в статических условиях или скорость пропускания раствора в динамических условиях, обеспечивающие полное извлечение интересующих элементов из раствора. Это зависит от свойств сорбируемых элементов и применяемых для этого сорбентов, а также от условий сорбции.)

Таблица 16

Условия концентрирования Fe, Cu, Zn, Pb и U в природном подщелоченном сорбентом Нурман

Параметр	Сорбент на основе микроиндустриальной целлюлозы	Сорбент на основе природной целлюлозы
Длина колонки, см	25	25
Диаметр колонки, см	2,3	2,2
Высота слоя сорбента, см	2,3	4,2
Объем сорбента, мл	19,7	26,0
Масса сорбента, г	5,0	2,1
Емкость сорбента, ммоль г	2,5	1,1
Уплотнение сорбента, мг	3,6	7,6
Скорость пропускания, мл/мин	3	15

Таблица 17

Эффективность извлечения металлов из растворов солей с помощью сорбента Dowex A-1

Соль	Концентрация соли, мас. %	Содержание микроэлементов, %	Отношение объема пропускания раствора к объему сорбента
NaCl	3	$2,5 \cdot 10^{-2}$	70
MgSO <sub>4</sub>	20	$1,25 \cdot 10^{-2}$	37
NaCl	10	$1,15 \cdot 10^{-2}$	63
MgSO <sub>4</sub>	15	$1,24 \cdot 10^{-2}$	45
NaHSO <sub>4</sub>	10	$2,2 \cdot 10^{-3}$	34
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	13*	$1,0 \cdot 10^{-4}$	16
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10	$2,65 \cdot 10^{-2}$	27

\* Концентрация раствора дана в моль л.

Для установления времени контакта, необходимого для полного извлечения элементов в статических условиях, обычно исследуют зависимость степени сорбции от времени при выбранных условиях. Чаще всего это время составляет от 30 мин до 2 час. Для сорбентов на основе гидрофильных и пористых матриц время сорбции значительно меньше, чем для сорбентов на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом [401, 402].

Скорость пропускания раствора при концентрировании и разделении элементов с помощью хелатообразующих сорбентов в динамических условиях также в значительной степени зависит от физико-химических свойств полимерной матрицы сорбента, и прежде всего от кинетических его свойств. Сорбенты, обладающие хорошими кинетическими свойствами, а именно на основе пористых и гидрофильных матриц, позволяют проводить сорбционное концентрирование при высоких скоростях пропускания растворов через слой сорбента. Например, при сорбции микроэлементов на целлюлозных сорбентах скорость пропускания может составлять 30 мл/мин и более. Весьма перспективны в этом отношении волокнистые сорбенты [120, 209, 210].

Обычно скорость пропускания раствора через сорбент с целью полного извлечения элементов устанавливают экспериментально. Для сорбентов на основе сшитых полимеров она составляет в среднем 0,3—5 мл/мин.

Для экспериментального выбора условий разделения сорбцию проводят при рН, для которого наблюдается максимальное различие сорбционных свойств сорбента по отношению к отдельным ионам металлов. Если это различие достаточно велико, то разделение может быть достигнуто уже на стадии сорбции. В других случаях проводят хроматографическое разделение сорбированных ионов с помощью кислот или комплексообразующих веществ.

Выбор условий разделения может быть сделан по разности коэффициентов распределения. Например, удовлетворительное разделение может быть достигнуто тогда, когда логарифмы коэффициентов распределения различаются не менее чем на два порядка. При этом сорбция должна проводиться на небольшой высоте слоя сорбента и скорость элюирования разделяемых металлов должна быть достаточно большой [312].

При элюировании сорбированных ионов металлов кислотами порядок вымывания их соответствует порядку возрастания устойчивости их комплексов. При небольших различиях в устойчивости разделение не достигается. Однако в присутствии комплексообразующих ионов (хлорид-, сульфат-ионы и т. п.) декомплексующее действие кислоты может усиливаться и разделение элементов может быть вполне удовлетворительным [161].

Условия разделения элементов на хелатообразующих сорбентах могут быть выбраны также расчетным путем, например на основании данных по константам диссоциации функциональных групп, констант устойчивости и распределения металлов при сорбции. Такой расчет был, например, проведен для выбора условий



разделения лантана и кальция на сорбенте полистиролазоарсенизо [168] и ряда элементов на сорбенте с этилендиаминовыми группами [339]. Однако такие расчеты достаточно сложны и используются на практике довольно редко.

Для сорбционного концентрирования элементов в динамических условиях, как это было видно из предыдущего материала, необходимо учитывать одновременно несколько параметров: массу сорбента, высоту слоя, скорость пропускания раствора через сорбент, объем раствора и концентрацию ионов металла. Это является довольно сложной задачей. Установленные экспериментально параметры справедливы лишь для определенной системы и не могут быть перенесены на другие без дополнительных экспериментов. В связи с этим представляются весьма перспективными расчетные методы, которые применяются для выбора условий ионообменного концентрирования. Принцип этого метода и возможность оптимизации процесса аналитического концентрирования описаны в работе [130].

Расчетный метод выбора условий сорбционного концентрирования основан на том предположении, что для селективных ионов сорбция микрокомпонентов описывается линейной изотермой и скоростьюопределяющей стадией процесса сорбции является диффузионный процесс. Для стадии сорбционного концентрирования определяют коэффициенты распределения и диффузии для выбранного сорбента и по этим данным рассчитывают условия сорбции для любых параметров динамического опыта. При этом используются безразмерные графики, рассчитанные на основе математической модели процесса для линейной изотермы сорбции и процесса диффузии. Так, например, для концентрирования меди из морской воды ионитом АН-31 оптимальными условиями, установленными на основании такого расчета, являются масса сорбента 1 г, скорость пропускания раствора 600 мл/час, продолжительность сорбции 1,5 час. Для аналитического концентрирования (полное извлечение для последующего определения) в качестве критериев оптимизации процесса сорбции могут быть выбраны объем элюента, взятого для определения в нем элементов, или концентрация элементов в этом растворе, и минимальное время сорбции, для которых рассчитывают затем другие параметры: высоту слоя сорбента и скорость пропускания раствора. Условия десорбции сорбированных элементов устанавливают экспериментально [130].

Для хелатообразующих сорбентов расчет условий концентрирования является сложной задачей, что, вероятно, обусловлено более сложным механизмом взаимодействия их с элементами [130]. Однако на примере некоторых хелатообразующих сорбентов была показана принципиальная возможность применения расчетных методов для выбора условий концентрирования и разделения [168, 169]. Так, например, были рассчитаны условия концентрирования для меди и серебра на хелатообразующем сорбенте волокнистой структуры ПОЛИОРГС VIII. При этом применяли те же под-

Сопоставление расчетных и экспериментальных условий концентрирования Cu и Ag из 0,5M NaCl волокнистым сорбентом ПОЛИОРГС VIII

Металл	Концентрация металла, мкг/мл	Высота слоя сорбента, см	Скорость пропускания раствора, мл/мин	Расчетный объем раствора, мл	Пропущено раствора, мл	Взято металла, мкг	Найдено металла, мкг
Ag	0,05	2	1	125—200	160	8,0	8,1
		2	2	65—110	90	4,5	4,5
		2	3	45—75	60	3,0	3,0
Ag	0,005	8	0,8	1530—1990	1730	8,7	8,4
		4	2	250—400	320	1,6	1,1
		4	1	450—660	500	2,5	2,6
Cu	0,05	2,8	4	820	820	41	36
		2,8	2	1100	1100	55	51
		5,5	5	2000	900	43	43

ходы, которые были использованы при расчете условий концентрирования меди на АН-31. Для расчета использовались следующие экспериментальные данные: а) коэффициенты распределения в области линейного участка изотермы (при концентрациях Cu(II) и Ag(I) 1 мг/л), равные  $4,5 \cdot 10^3$  (для Cu) и  $4 \cdot 10^3$  мл/г (для Ag); б) коэффициенты внутренней диффузии равные  $1,3 \cdot 10^{-11}$  (для Cu) и  $0,3 \cdot 10^{-11}$  см<sup>2</sup>/сек (для Ag); в) сечение колонки 0,38 и 0,52 см<sup>2</sup> при максимальном уплотнении сорбента 0,36 мг/мл. На основании этих данных были рассчитаны условия концентрирования меди и серебра из растворов 0,5 M NaCl для степени извлечения Cu — 90%; Ag — 95 и 99%. В табл. 18 сопоставлены расчетные и экспериментальные условия концентрирования меди и серебра сорбентом ПОЛИОРГС VIII [169].

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ ПОСЛЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ИЛИ РАЗДЕЛЕНИЯ

Для определения элементов после концентрирования или разделения используют различные методы. Определение может быть выполнено непосредственно на сорбенте после соответствующей подготовки или сорбент предварительно озоляют и определение проводят в остатке. Если элементы после концентрирования или разделения находятся в растворе после озоления сорбента или элюирования сорбированных ионов, для определения могут применяться практически любые методы. Наиболее часто используют атомно-абсорбционный, спектрофотометрический, вольтамперометрический и другие методы. Методы, не требующие предварительной обработки сорбента, по-видимому, особенно перспективны для практического применения [275], так как при определении элементов непосредственно на сорбенте упрощается способ работы, облегчается подготовка стандартов. Они могут применяться для

любых элементов, в том числе для легколетучих, а также для быстрого обнаружения [341].

Для прямого определения элементов на сорбенте после концентрирования применяют чаще всего рентгенофлюоресцентный, нейтронно-активационный и атомно-абсорбционный методы.

При рентгенофлюоресцентном методе определения сорбированных элементов сорбенты прессуют в таблетки с добавлением связующего материала [196, 311], при этом сорбент специально обрабатывают и хранят [194]. Применяют также для сорбции специальные патроны, содержащие хелатообразующие сорбенты, которые легко прессуются перед определением сорбированных элементов рентгенофлюоресцентным методом [215—217]. Весьма удобно для этого метода определения проводить сорбционное концентрирование с помощью фильтров или дисков, содержащих закрепленные на них хелатообразующие сорбенты [175, 249, 436, 504].

Для прямого атомно-абсорбционного определения элементов после сорбции с помощью хелатообразующих сорбентов используют преимущественно мелкодисперсные фракции сорбента, например 40—60 мкм [393]. Этот мелкодисперсный сорбент в виде водной суспензии вводят в графитовый атомизатор для определения содержащихся в сорбенте элементов [359, 393—395, 464, 485].

Нейтронно-активационный метод применяют для определения элементов после их концентрирования в двух вариантах. Один из них заключается в том, что вначале проводят избирательное концентрирование интересующих элементов, а затем полученный концентрат облучают и определяют в нем эти элементы. Этот способ имеет ряд преимуществ, главное из которых заключается в том, что после концентрирования отделяется основная масса материала и исключается в дальнейшем работа с высокоактивными образцами. Основное требование, предъявляемое к этому методу концентрирования,— это высокая чистота самого сорбента и высокая избирательность при сорбции [175, 319]. Второй вариант нейтронно-активационного определения элементов предусматривает облучение анализируемой пробы с последующим концентрированием или разделением интересующих элементов и определением их по активности в сорбенте. В этом случае не требуется высокой чистоты сорбента, но необходимо более тщательное отделение от мешающих ионов [220].

Один из быстрых методов полуколичественной оценки концентрации сорбированных металлов — это прямое определение по цветной реакции, которая развивается в фазе сорбента при взаимодействии хелатообразующих групп сорбента с элементами. Особой подход для этой цели целлюлозные сорбенты. Так, например, целлюлозный сорбент с группами салициловой кислоты в результате взаимодействия с медью, железом и ураном окрашивается. При пропускании раствора, содержащего эти металлы, через колонку, заполненную таким сорбентом, последний окрашивается в характерный для данного металла цвет. При этом ши-

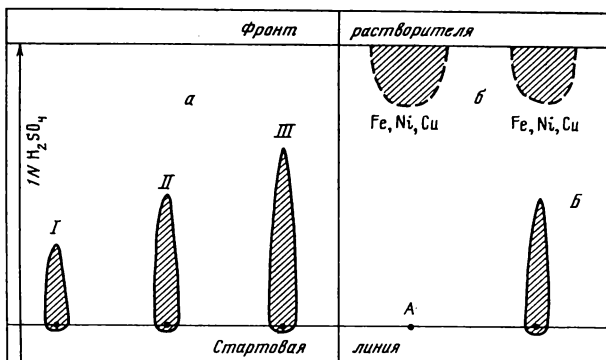
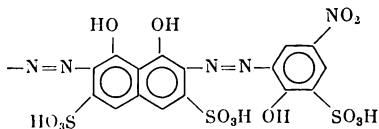


Рис. 14. Обнаружение Pd в отсутствие (а) и в присутствии (б) неблагородных металлов

В стартовые точки нанесены: а — различные количества палладия, мкг: I — 0,5, II — 1,0, III — 1,5; б — смесь солей Fe, Cu и Ni в отсутствие Pd (А) и в присутствии 1,5 мкг Pd (Б)

рина окрашенных зон в колонке соответствует концентрации металла в растворе, а различие в коэффициентах распределения позволяет быстро оценивать эти элементы по окраске и ширине полосы целлюлозы при совместном присутствии [207].

Тот же принцип используется при обнаружении зон и визуальной оценке количества разделенных элементов после хроматографирования на тонких слоях целлюлозных сорбентов, содержащих хелатообразующие группы. На рис. 14 приведен вид хроматограммы, полученной при использовании целлюлозного сорбента с группами



для обнаружения палладия в сернокислых растворах, содержащих Cu, Ni и Fe. При взаимодействии палладия с этим сорбентом на стартовой линии образуется окрашенное пятно зеленовато-голубого цвета (на фоне светло-розовой окраски сорбента). Размер и интенсивность окрашенной зоны зависят от содержания палладия. Железо, никель и медь в 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> не образуют комплексов с сорбентом и продвигаются по хроматограмме вместе с фронтом растворителя, вследствие чего не мешают обнаружению палладия. Чувствительность визуальной оценки палладия в абсолютных количествах составляет 0,1—0,3 мкг палладия [14].

Для отделения элементов от сорбента после их концентрирования и разделения применяют методы десорбции или сорбент разлагают озолением «сухим» (в муфеле) или «мокрым» (смесью кислот) способом.

Озоление сорбентов в муфеле проводят обычно вместе с фильтром, на который сорбент был отфильтрован с соблюдением необходимых мер, устраняющих возможные потери элементов. Например, температуру в муфельной печи повышают медленно и озоляют при умеренно высоких температурах (500—600° С) [21, 28]. После озоления остаток анализируют, например, спектральным методом или вначале его растворяют. Буферные смеси или спектральный уголь прибавляют к сорбенту перед его озолением [28] или к остатку после озоления [36, 76].

Метод разложения сорбентов кислотами применяют довольно часто, особенно в тех случаях, когда определение элементов после сорбции проводят в растворе. Особенно удобен способ кислотного разложения для быстрого озоления малых количеств сорбентов. Для кислотного разложения сорбентов используют различные смеси кислот  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$ .

Для определения элементов после сорбционного концентрирования или разделения в растворах элюентов применяют различные методы: атомно-абсорбционный, спектрофотометрический, вольтамперометрический и другие. Необходимо отметить, что при десорбции элементов в элюат могут попадать органические соединения, которые усложняют определение элементов. Для устранения этого явления органические соединения разрушают, например, прокаливанием остатка после выпаривания элюата, обработкой смесью кислот, облучением ртутной лампой и другими способами [120, 171].

#### ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Определение микроэлементов в природных водах является важной и сложной задачей аналитической химии. Это обусловлено тем, что микроэлементы играют важную роль в окружающей среде и определение их в различных объектах, в том числе в природных водах, необходимо для разных целей. Для определения малых концентраций микроэлементов в природных водах на фоне высокой концентрации солей щелочных и щелочно-земельных металлов требуется предварительное их концентрирование. Для этой цели применяются такие методы, как осаждение, экстракция, вымораживание и другие. Широкое применение находят сорбционные методы концентрирования при определении многих микроэлементов в природных водах [470].

Применение хелатообразующих сорбентов для концентрирования микроэлементов при их определении в природных водах весьма перспективно. Высокая эффективность при извлечении элемен-

тов из больших объемов растворов с отделением от большинства макрокомпонентов, экспрессность методов концентрирования, возможность определения элементов после концентрирования непосредственно на сорбенте позволяют применять хелатообразующие сорбенты к различным типам воды, в том числе и сильно минерализованным. Сорбционные методы концентрирования микроэлементов из природных вод с помощью хелатообразующих сорбентов просты по выполнению и могут быть применены непосредственно на месте отбора проб с последующим определением элементов в лаборатории, удобны для массовых анализов.

В настоящее время для концентрирования микроэлементов из природных вод применяют различные хелатообразующие сорбенты, в том числе широкое применение находят Chelex-100, Dowex A-1, некоторые целлюлозные и волокнистые сорбенты. Их применяют как для группового концентрирования, так и при определении отдельных микроэлементов. Определение их после концентрирования проводят спектрофотометрическим, атомно-абсорбционным, рентгенофлуоресцентным, вольтамперометрическим и другими методами.

При концентрировании микроэлементов из природных вод большое значение имеют формы существования микроэлементов в природных водах и способы подготовки проб воды к концентрированию.

Известно, что природные воды (речные, озерные, морские, грунтовые и т. п.) представляют собой сложные по составу солевые растворы, в которых микроэлементы могут находиться в различных химических формах: катионной, анионной, в виде нейтральных комплексов, коллоидных частиц и т. п. [314]. Эти формы по отношению к хелатообразующим сорбентам ведут себя по-разному. Например, при сорбции микроэлементов на Chelex-100 из морской воды без предварительной обработки ее полностью сорбируются только не связанные в комплексы формы ионов Zn, Cu, Pb и Cd [172, 238]. Для определения общего содержания растворенных форм этих элементов необходимо переведение их в формы, способные взаимодействовать с функциональными группами сорбентов, что может быть осуществлено подкислением и кипячением воды, введением комплексообразующих веществ, облучением УФ-светом и др. [238, 406]. При применении сорбента с пропилендиаминтетраацетатными группами микроэлементы полностью извлекаются без специальной обработки [349].

Непосредственно перед концентрированием природные воды обычно отфильтровывают через микропористые мембранные фильтры для отделения от взвешенных частиц. Концентрирование выполняют сразу после отбора пробы и фильтрования или их консервируют и хранят в подкисленном или замороженном состоянии. При этом принимают необходимые меры с целью уменьшения возможности загрязнения проб при хранении [381]. Необходимо учитывать также возможность попадания в пробы воды растворимых веществ, которые могут оказывать влияние на полноту извле-

чения микроэлементов и результаты анализа. Так, например, в присутствии в пробах воды некоторых детергентов и мыла значительно уменьшается степень извлечения элементов при сорбции на Chelex-100 и степень десорбции их после концентрирования [368].

В связи с тем что концентрации микроэлементов в природных водах очень малы, большое значение при их концентрировании имеет чистота применяемых сорбентов и других реактивов. Обычно применяют особо чистые реактивы или их специально очищают. Например, для очистки хелатообразующих сорбентов их промывают растворами кислот, комплексонов или применяют другие способы [170, 319, 353].

В большинстве случаев при применении хелатообразующих сорбентов для концентрирования микроэлементов из природных вод сорбцию проводят при pH  $\sim 7-8$ . При этом достигается концентрирование большой группы микроэлементов. При концентрировании отдельных элементов воду подкисляют до определенного pH или вводят соответствующие маскирующие вещества [295, 353, 367, 451]. Сорбцию микроэлементов проводят в статических или динамических условиях. Сорбированные элементы определяют непосредственно на сорбенте или их элюируют кислотами. В некоторых случаях сорбент перед определением разлагают и затем определяют микроэлементы в сухом остатке после разложения или в растворе, полученном после обработки сорбента кислотами [79, 80, 451]. В табл. 19 приведены примеры применения хелатообразующих сорбентов при определении микроэлементов в различных типах природных вод.

Ниже приводятся некоторые методики концентрирования с помощью хелатообразующих сорбентов.

**Концентрирование урана из морской воды волокнистым сорбентом на основе целлюлозы с группами арсеназо** [120]. 1 л морской воды пропускают через колонку с диаметром 2 см, содержащую 0,3 г сорбента (высота слоя  $\sim 2,5$  см) со скоростью  $\sim 10$  мл/(мин  $\cdot$  см<sup>2</sup>). Затем колонку промывают 100 мл воды и пропускают 50 мл 2 М HNO<sub>3</sub> со скоростью 1 мл/(мин  $\cdot$  см<sup>2</sup>). Элюат выпаривают досуха, к остатку прибавляют 2,5 мл конц. HNO<sub>3</sub>, обработанной мочевиной, 2 мл воды и 0,5 мл 0,5%-ного раствора арсеназо III. Через 5 мин раствор фотометрируют при  $\lambda = 656$  нм относительно затрощеного опыта. Время, затрачиваемое на анализ пробы,  $\sim 1,5$  час.

**Концентрирование микроэлементов из природных вод на целлюлозном сорбенте Нурпан.**

1. 5 л воды с pH 6—8 (речной, морской, минеральной) отфильтровывают через фильтр (0,45 мкм) и пропускают через колонку диаметром 2 см с высотой слоя сорбента 5 см (масса сорбента 2 г) со скоростью 10 мл/(мин  $\cdot$  см<sup>2</sup>). Этот процесс занимает 3 час. Затем пропускают 50 мл 1 М HCl и к элюату прибавляют 0,1 г того же сорбента и раствор NaOH до pH 7,5. Сорбцию проводят в течение 30 мин при перемешивании раствора с сорбентом. Затем сорбент отфильтровывают, промывают водой и ацетоном. Определение микроэлементов (Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Pb, U, Zn, Hg, Mn) проводят на сорбенте рентгенофлуоресцентным или нейтронно-активационным методом [202, 206, 209, 210, 313, 316].

2. К 1 л воды при pH  $\sim 7,5$  добавляют 0,1 г сорбента и перемешивают в течение часа, затем сорбент отфильтровывают, промывают водой и ацетоном. Определение проводят, как в пункте 1.

**Применение хелатообразующих сорбентов при определении  
микроэлементов в природных водах**

Сорбент	Определяемые элементы	Тип воды	Метод определения	Литература
Chelex-100	Fe, Cu, Zn, Cd, Ni, Pb, Mn, Co, Cr, Mo, V	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[281, 308, 347, 383, 385, 406, 436]
			Спектрофотометрический	[367, 368]
			Хемиллюминесцентный	[337]
	Va, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Sc, U, V, Zn	То же	Нейтронно-активационный *	[310]
	Fe, Cd, Zn, Cu, Ni, Pb, U	»	Искровая масс-спектрометрия	[353]
	Cu, Pb, Cd, Ni, Co	»	Пульсполярографический	[170, 171]
	U	Грунтовые воды	Рентгенофлуоресцентный	[260, 261]
		Морская вода	Спектрофотометрический	[367]
	Zn, Cd	Морская и речная воды	Нейтронно-активационный	[319]
	Mn, Cu, Fe, Zn, Ni	Прибрежные воды	Эмиссионный спектральный с индукционно-связанной плазмой	[176]
	Mo	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[502]
	Mo,	Природные воды	Спектрофотометрический	[482]
	Mo	Природные воды и рассолы	Спектрофотометрический	[358]
	Zn, Cd, Pd, Cu	Морская вода	Вольтамперометрический	[172, 238]
	Zn, Hg, Pb, Cd	Речная и морская воды	Рентгенофлуоресцентный и нейтронно-активационный	[216, 217]
	Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Zn	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[301]
	Cu	То же	То же	[281]



Т а б л и ц а 19 (продолжение)

Сорбент	Определяемые элементы	Тип воды	Метод определения	Литература
Dowex A-1	Cu, Co, Cd, Pb, Hg, In	Природные воды	Нейтронно-актационный	[175, 340]
	Cu, Pb, Cd, Zn	Морская вода	Инверсионная вольтамперометрия	[309]
	U	То же	Спектрофотометрический	[239, 363, 414]
	Co	Минеральная вода	То же	[364]
	Cd, Cu, Ni	То же	Атомно-абсорбционный	[241]
АНКБ-2	Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Mn	Минеральные воды	То же *	[18]
Винилпиридиновый сорбент	Cu	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[412]
Sumichelate Q 10	Hg	Пресные воды	То же	[344]
ALM-125	Hg	Морская и речная воды	» (см. *)	[451]
Сорбент с дитиокарбамидными группами	Hg, Cu, Zn	Морская вода	Нейтронно-актационный	[175]
Полиакриламидоксимный сорбент	Cu, Fe, Zn, Cd, Pb	Морская и пресная воды	Атомно-абсорбционный и инверсионная вольтамперометрия	[219]
Нурпан-целлюлоза	U, CO, Cr, Cu, Fe, Mo, Ni, Pb, Zn, Hg, Mn	Речная, морская, минеральная и др. воды	Рентгенофлюоресцентный, нейтронно-актационный *	[202, 206, 209, 210, 492]
Целлюлозное волокно с группами арсеназо	U	Морская вода	Спектрофотометрический *	[120]
Целлюлозные фильтры с группами хромотроповой кислоты	Hg, Fe, Zn, Sr, Cu	Маломинерализованные воды	Рентгенофлюоресцентный	[317]
Целлюлозные фильтры с диаминодитиаминными группами (DEN-фильтры)	Cr, Fe, Co, Ni, Eu, Hg, Pb, U, Ag, Cd	Морская и другие природные воды	Рентгенофлюоресцентный	[401, 402]
Поли-(триаминофенол)глиоксаль	Ni, Cu	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[454, 455]
Пиригаллолформальдегидная смола	Nb, Ta, Zr, Hf, Be	Природные воды	Эмиссионно-спектральный анализ *	[79]

Сорбент	Определяемые элементы	Тип воды	Метод определения	Литература
Поли-5-винил-8-оксихинолин	Mn, U, Al, Cu	То же	Нейтронно-активационный	[200]
Сорбент с мышьяковикислыми группами	Fe, Mn, Zn	Морская вода	Атомно-абсорбционный	[242]
Англинсерная смола	Hg	Речная вода	Нейтронно-активационный	[305, 306]
Целлюлозные сорбенты с группами 8-оксихинолина, дитизона и др.	Cu, Zn, Pb, Ag, Au и другие элементы	Морская вода	Эмиссионно-спектральный	[173]
	Nb, Zr, Hf, Mo, Ta	Природные воды	Эмиссионно-спектральный	[80]
Целлюлозно-фосфатные фильтры Batman P-81	U	То же	Гентгенофлюоресцентный	[345]
SPHERON-TIOL	As, Sb, Bi	Речная вода	Атомно-абсорбционный	[399]
Сорбент с меркаптогруппами	Hg	Морская вода	То же	[231]
Сорбент с фенолаланиновыми группами	Cu	То же	«	[413]

\* Методики концентрирования приведены в этом разделе.

3. 0,1 г сорбента спрессовывают и используют в виде фильтров диаметром 2 см и толщиной ~ 0,1 см. 3 л воды пропускают через приготовленный фильтр со скоростью 3 л/час. В случае морской воды прибавляют 3 г ацетата натрия и фильтруют через фильтр из 0,3 г сорбента со скоростью 1 л/час. Определение сорбированных элементов проводят на фильтрах, как в пункте 4.

#### Концентрирование микроэлементов из морской воды на Chelex-100.

1. Сорбент с размером гранул 200—400 меш промывают 5 М  $\text{HNO}_3$ , 4 М  $\text{HCl}$ , деионизованной водой и переводят в аммонийную форму. 100 мл морской воды помещают в круглодонный сосуд, соединенный с колонкой, прибавляют 4 мл сорбента и встряхивают 3 мин. Затем раствор сливают, пропускают его через сорбент, осаждающийся в нижней части сосуда, со скоростью 1—2 мл/мин. Для десорбции микроэлементов прибавляют 5 мл 5 М  $\text{HNO}_3$  и встряхивают 3 мин. Затем раствор сливают, сорбент промывают и в объединенных элюатах определяют Fe, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Mn, Co и Cr атомно-абсорбционным методом [406].

2. 1 л морской воды подкисляют до pH 1 азотной кислотой, отфильтровывают через фильтр 0,45 мкм и прибавляют 100 мл 0,71 М раствора лимоннокислого натрия при pH 7. Раствор пропускают через специальный патрон из полимерного материала (диаметр 29 мм и высота 10 мм), заполненный сорбентом (размер гранул 100—200 меш), со скоростью 1,5 мл/мин. Сорбированные элементы элюируют 2 М  $\text{HNO}_3$  и определяют Zn, Cd и Pb атомно-абсорбционным методом или патрон прессуют при температуре 125° С и давлении 3500 атм и определяют Zn, Cd, Hg и Pb рентгенофлюоресцентным методом [246, 247].

3. 2 л морской воды при рН 7,7—8,2 пропускают через колонку диаметром 12 мм и длиной 14 см, заполненную сорбентом с размером гранул 50—100 меш, смесью (1 : 1) со стеклянными поронками такой же степени измельчения. Скорость пропускания раствора 3,5 мл/мин. Затем колонку промывают 100 мл 0,01 М  $\text{HNO}_3$  и элюируют микроэлементы 50 мл 4 М  $\text{HNO}_3$ . Элюат упаривают и в остатке определяют Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mg, Mn, Se, U, V, Zn пейтропно-активационным методом [310].

**Концентрирование Hg из морской или речной воды дитиолдигидрокарбонатным сорбентом АЛМ-125 [451].** 5—20 л морской или речной воды отфильтровывают через фильтр 0,45 мкм. К речной воде добавляют  $\text{MgCl}_2$  до 3%-ной концентрации. Раствор подкисляют 2 М  $\text{HCl}$  до рН 2—3 и пропускают через колонку с диаметром 1 см и длиной 30 см, заполненную 5 г сорбента с размером гранул 10—48 меш. Скорость пропускания раствора 50 мл/мин. Затем сорбент промывают 2 раза по 100 мл воды и после отделения раствора помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником. В колбу прибавляют 50 мл конц.  $\text{HNO}_3$  и смесь нагревают в течение 2 час для разрушения сорбента. Полученный желтоватый раствор охлаждают в течение часа при 20° С и определяют в нем Hg атомно-абсорбционным методом.

**Концентрирование микроэлементов из природной воды на пирогаллолформальдегидной смоле [79].** К 100—300 мл природной воды прибавляют 5 мл 10%-ного раствора ЭДТА и раствор  $\text{NH}_3$  (1 : 1) до рН ~4. Затем добавляют 25 мг сорбента и перемешивают 30 мин, повышают рН до 9 и перемешивают еще 30 мин. Сорбент отфильтровывают, промывают и озолотят вместе с фильтром в муфеле при постепенном повышении температуры до 500—600° С. Остаток после озолотения смешивают с 20 мг угольного порошка и определяют Nb, Ta, Zr, Hf, V, W эмиссионным спектральным методом. При содержании солей >40 г/л вначале отделяют основное количество кальция осаждением в виде оксалата кальция; для устранения влияния железа и алюминия добавляют триэтанолламин.

**Концентрирование микроэлементов из минеральной воды сорбентом АНКБ-2 [18].** 1—3 л минеральной воды подкисляют соляной кислотой до рН 2—3 и пропускают через колонку, содержащую 0,2 г сорбента со скоростью 0,7—1 мл/мин. Затем микроэлементы элюируют 15—20 мл 2 М  $\text{HClO}_4$  со скоростью 0,5 мл/мин. Раствор выпаривают досуха, остаток растворяют в воде и определяют Zn, Cu, Co, Ni, Cr, Mn атомно-абсорбционным методом.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Необходимость предварительного концентрирования благородных металлов перед их определением в различных природных и промышленных объектах обусловлено тем, что содержание их в этих материалах очень мало, особенно металлов — спутников платины. Кроме того, часто для получения достоверных результатов для анализа требуется брать большие представительные навески, что затрудняет определение благородных металлов. Среди многих методов концентрирования, применяющихся при определении благородных металлов, сорбционные методы с использованием комплексообразующих сорбентов занимают важное место [66, 85, 96]. Высокая избирательность, достигаемая при использовании хелатообразующих сорбентов, позволяет извлекать микроколичества благородных металлов из сложных по составу растворов с отделением от больших количеств макрокомпонентов: солей меди, железа, кобальта, никеля и других металлов [84, 86, 422].

**Применение хелатообразующих сорбентов при определении благородных металлов**

Сорбент	Объекты применения	Определяемые элементы	Методы определения	Литература
ПВБ-МП	Медно-никелевые руды, промышленные продукты	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Os, Au	Эмиссионно-спектральный *	[26—28]
	Горные породы	Pd, Rh, Ir	Кинетический *	[21]
	Руды, породы, промышленные продукты	Pd, Pt, Rh, Ir	Эмиссионно-спектральный *	[97, 112]
	Производственные растворы, никель-протитиновые концентраты	Pd, Pt, Rh, Ir	Атомно-абсорбционный *	[125]
	Промышленные продукты	Pd, Pt	Рентгенофлуоресцентный *	[33]
	Промышленные растворы	Ir	Спектрофотометрический и кинетический *	[59]
А-5, А-6	Хромитовые и молибденовые руды	Pt, Pd, Rh, Ir	Атомно-абсорбционный	[464]
	Промышленные продукты	Pt, Pd, Rh, Ir	Рентгенофлуоресцентный	[458]
Мтилон Т	Сульфидные руды, производственные растворы	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Au	Эмиссионно-спектральный	[25, 26, 55]
ПВС-волокно с тиоамидными группами	Сплавы	Pt, Rh	Спектрофотометрический *	[131]
ПОЛИОРГС VI	Руды, технологические растворы, промышленные продукты	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Au	Эмиссионно-спектральный *	[23, 29, 86]
	То же	Pt, Pd, Au	Атомно-абсорбционный *	[29]
	Концентраты, шлаки и др.	Rh	Полярграфический *	[11]
	Металлический наладий	Rh	Спектрофотометрический *	[30]
Полинитроксаминазо ХМС-8АХ	Сплавы	Rh	То же	[83, 386]
ПОЛИОРГС V	Продукты с высоким содержанием железа	Pd, Ir	Эмиссионно-спектральный *	[24, 82]
	Промышленные продукты	Pd, Pt, Rh, Ir, Au	Эмиссионно-спектральный и нейтронно-активационный *	[82]

Сорбент	Объекты применения	Определяемые элементы	Методы определения	Литература
Поллстирол-азороданин	Руды	Pt, Pd, Rh, Ir, Ru, Au	Эмиссионно-спектральный	[9]
Поллстирол-азотиазандитион-2,4	Минеральные объекты	Au, Ag	Нейтронно-активационный	[9]
SRAFION NVRR	Породы, руды, минералы, лунный грунт, каменный уголь, биологические объекты	Pd, Pt, Ir, Ru, Os, Ag, Au	Нейтронно-активационный *	[220, 354, 357]
	Геологические объекты	Au	Рентгенофлюоресцентный, нейтронно-активационный	[195] [249]
	Руды	Ag	Нейтронно-активационный	[355]

\* Методики концентрирования приведены в этом разделе.

В настоящее время хелатообразующие сорбенты широко используются для концентрирования благородных металлов при анализе различных объектов: руд, пород, метеоритов, технологических растворов, биологических и других материалов. Хелатообразующие сорбенты применяют для группового концентрирования металлов платиновой группы и золота, для избирательного концентрирования золота и серебра и для разделения благородных металлов при их определении. В табл. 20 приведены хелатообразующие сорбенты, применяемые при определении благородных металлов в различных объектах.

При определении благородных металлов в породах, рудах и сложных технологических растворах при очень низких их содержаниях используются приемы сочетания сорбционных методов концентрирования с предварительной пробирной плавкой. Это позволяет использовать для анализа большие навески образцов. После пробирного концентрирования сплав растворяют и из полученного раствора сорбируют благородные металлы с помощью хелатообразующих сорбентов с отделением от других элементов [21, 27]. Для отделения благородных металлов от больших количеств железа, никеля, кобальта и других сопутствующих элементов используют также соосаждение их, например на смешанном коллекторе (сульфид меди и 2-меркаптобензтиазол). Вначале благородные металлы соосаждают на этом коллекторе с отделением от основной массы железа, кобальта, никеля и других элементов. Затем после кислотного разложения органических веществ проводится концентрирование благородных металлов на хелатообразующем сорбенте ПВБ-МП с отделением их от меди [97, 112, 125].

При концентрировании и разделении благородных металлов большое значение имеет предварительная подготовка растворов. Это в значительной мере связано с тем, что благородные металлы отличаются сложностью и многообразием комплексных ионов и других форм существования в различных солевых растворах. Наиболее часто перед концентрированием или разделением их переводят в хлоридные комплексные ионы. Особой кинетической инертностью отличаются сульфатные комплексные формы металлов платиновой группы. В связи с этим сульфатные растворы обычно перед концентрированием подвергают специальной обработке или вводят в раствор активаторы [28, 86]. На состояние ионов металлов платиновой группы оказывает влияние солевой состав раствора, что также имеет значение при извлечении микроколичеств благородных металлов из сложных солевых растворов [167]. Ниже приводятся некоторые методики концентрирования и разделения благородных металлов при определении их в различных объектах. В этих методиках приведены также способы подготовки растворов к концентрированию и разделению.

В последнее время для концентрирования благородных металлов большое значение приобрели селективные сорбенты на основе волокнистых материалов [2, 87, 132, 148, 468, 469]. Волокнистые сорбенты обладают хорошими кинетическими свойствами, имеют большую поверхность, удобны в работе. С использованием волокнистых сорбентов ПОЛИОРГС VI и ПОЛИОРГС X разработаны экспрессные методы избирательного концентрирования платиновых металлов для последующего определения различными методами [11, 23, 29, 86, 468].

**Концентрирование благородных металлов сорбцией на ПВБ-МП при определении их в промышленных сульфатных растворах.**

1. Концентрирование Ru и Os [28]. Сульфатный раствор упаривают до небольшого объема, прибавляют 50—100 мл 1 М HCl и кипятят 1 мин. Затем в раствор вводят 100 мг измельченного сорбента и кипятят 2 час, не допуская сильного упаривания раствора. Перед фильтрованием в раствор вводят 75 мг спектрального чистого угля и отфильтровывают на бумажный фильтр. Сорбент вместе с углем и фильтром помещают в тигель, добавляют 0,4 мл 0,3%-ного раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , подсушивают и озолят в муфеле при  $500^\circ\text{C}$  в течение 20 мин. В остатке определяют Ru и Os спектральным методом (вариант «вдувание—просыпка»).

2. Концентрирование Pd, Pt, Rh, Ir, Au [28]. Сульфатный раствор упаривают до небольшого объема, прибавляют 5 мл смеси концентрированных кислот HCl и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1), накрывают стеклом и кипятят 1 час. Затем раствор упаривают до небольшого объема, добавляют 50 мл 1 М HCl и кипятят 1 мин. Далее поступают, как при концентрировании Ru и Os. В остатке после озоления определяют Pd, Pt, Rh, Ir и Au спектральным методом (вариант «вдувание—просыпка»).

3. Концентрирование Ir [59]. Аликвотную часть раствора выпаривают до минимального объема. К остатку прибавляют 4 мл смеси концентрированных кислот HCl и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1) и кипятят до прекращения выделения оксидов азота. Затем удаляют  $\text{HNO}_3$  выпариванием раствора (2 раза) с 5 мл конц. HCl. К остатку прибавляют 20 мл 1 М HCl, 100 мг сорбента и кипятят в стакане, накрыв стеклом. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 1 М HCl, переносит в стакан, добавляют 7 мл смеси  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 1 : 2) и кипятят под стеклом до полного разложения органичес-

ких веществ. В остаток определяют Iг кинетическим или спектрофотометрическим методом.

**Концентрирование металлов платиновой группы сорбцией на ПВБ-МП при определении их в горных породах [21].** 50—100 г образца перемешивают с оксидом никеля, серой и флюсами (карбонат натрия, бора, стекло), помещают в шамотные тигли и плавят при температуре 1000—1050° С в течение часа. Полученный штейн очищают от плака, растирают и берут 3 навески по 5 г, помещают их в стаканы и растворяют, добавляя по 50 мл конц. HCl. После полного растворения штейна раствор упаривают до влажных солей, прибавляют 20 мл смеси концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) и кипятят в течение 30 мин. Раствор упаривают и остаток 2 раза обрабатывают 20 мл конц. HCl. Остаток растворяют в 100 мл 1 М HCl, добавляют 200 мг измельченного сорбента и кипятят в течение 2 час. После охлаждения раствор отфильтровывают, промывают 1 М HCl и водой до полного удаления солей никеля. Фильтр с сорбентом переносят в стакан, добавляют 8—9 мл смеси концентрированных кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (1 : 1 : 1) и кипятят, накрыв стеклом, до полного разложения органических веществ. Раствор упаривают досуха, остаток обрабатывают смесью концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) в течение 10—15 мин. Затем кислоты упаривают, остаток обрабатывают 2 раза конц. HCl, выпаривая до влажных солей. Остаток растворяют в 1 М HCl и определяют в одном образце Iг, в другом — Pd и в третьем — Rh кинетическим методом.

**Комбинированный метод концентрирования благородных металлов осаждением на смешанном коллекторе CuS + 2-меркаптобензтриазол и сорбцией на ПВБ-МП.** Раствор (50—500 мл), полученный после вскрытия твердых образцов, или технологические растворы обрабатывают таким образом, чтобы кислотность раствора составляла 1—3 М по HCl или H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, содержание Cu(II) — не менее 1—2 мг/мл, Fe(III) — не более 10 мг/мл, остальных элементов  $\geq$  50 мг/мл.

Раствор нагревают до кипения и добавляют к нему небольшими порциями ~1,5 г тиаоацетамида до образования черного осадка сульфида меди. В процессе осаждения тиаоацетамид восстанавливает Fe(III) до Fe(II), поэтому добавляют еще тиаоацетамид из расчета по ~0,7 г на 1 г Fe(III). Затем в этот раствор с осадком добавляют 0,5—1 г 2-меркаптобензтриазола. Колбу накрывают воронкой и кипятят в течение 2 час, не допуская сильного упаривания. После охлаждения осадок отфильтровывают, промывают 1 М HCl и переносят вместе с фильтром в стакан. Добавляют 20 мл смеси концентрированных кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (2 : 1 : 1) и кипятят под стеклом до полного разложения органических веществ, добавляя при необходимости еще конц. HNO<sub>3</sub>. Затем кислоты выпаривают досуха и остаток обрабатывают смесью концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) в течение 10—15 мин. Кислоты выпаривают и остаток обрабатывают 2 раза конц. HCl и выпаривают до влажных солей.

Остаток растворяют при нагревании в 50 мл 1 М HCl, добавляют 100 мг сорбента и кипятят в течение 2 час, не допуская сильного упаривания раствора. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 1 М HCl, переносят вместе с фильтром в стакан и добавляют 5—6 мл смеси концентрированных кислот H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> (1 : 1 : 1). Смесь кипятят под стеклом до полного разложения органических веществ, затем кислоты выпаривают, остаток обрабатывают смесью концентрированных кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) и дважды упаривают до влажных солей с конц. HCl. В остатке определяют Pd, Pt, Rh и Iг атомно-абсорбционным [97, 125] или эмиссионным спектральным методом [112].

**Концентрирование Pd и Pt сорбцией на ПВБ-МП при определении их в промышленных продуктах рентгенофлуоресцентным методом [33].** 1 г пробы растворяют в 20 мл конц. HNO<sub>3</sub> при 50—60° С. Затем добавляют 60 мл конц. HCl и смесь нагревают при 50—60° С в течение 2—3 час до полного растворения. Раствор упаривают досуха. Сухой остаток 3 раза обрабатывают 6 М HCl, выпаривая досуха. Затем остаток растворяют в 30 мл 1,5 М HCl при нагревании, после чего раствор отфильтровывают через бумажный фильтр и промывают теплой 1,5 М HCl. К охлажденному фильтрату до-

бавляют 1,5 М HCl до 100 мл, вводят 6 г сорбента и перемешивают магнитной мешалкой в течение 3 час. Затем сорбент отфильтровывают на бумажный фильтр, промывают 1,5 М HCl и горячей водой. Сорбент вместе с фильтром подсушивают при  $\sim 100^\circ\text{C}$ , помещают в фарфоровый тигель, добавляют к нему 6 г  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$  и тщательно перемешивают. Затем тигель помещают в муфель, который нагревают до  $500^\circ\text{C}$  и выдерживают при этой температуре 3 час. После охлаждения к остатку прибавляют 2 г тетрабората натрия, смесь нагревают 3 мин, помещают в форму и прессуют под давлением 15—17 т. Определенные Pd и Pt проводят рентгенофлуоресцентным методом.

**Концентрирование металлов платиновой группы и золота сорбцией на ПОЛИОРГС VI при определении их в промышленных продуктах.**

1. Определение Pt, Pd, Rh, Ir, Ru и Au в продуктах окислительно-автоклавной технологии [23]. 3 г пробы растворяют в 50—70 мл смеси концентрированных кислот HCl и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1). Раствор упаривают до влажных солей, добавляют 100—150 мл горячей воды, выдерживают 30 мин на водяной бане и отфильтровывают. Фильтрат упаривают до 10—20 мл. Осадок вместе с фильтром высушивают и озоляют при температуре  $500^\circ\text{C}$ . Остаток обрабатывают 2—3 раза смесью концентрированных кислот HCl и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1) с добавлением 3—5 мл HF, упаривая до влажных солей. Сухой остаток растворяют в 10 мл смеси концентрированных HCl и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1) при нагревании и объединяют с фильтратом.

Аликвотную часть раствора упаривают, добавляют 2—5 мл конц. HCl и снова упаривают. Остаток растворяют в 50—150 мл 2 М HCl, добавляют 0,2—0,3 г сорбента, 0,075 г спектрального угля и кипятят в течение часа. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 2 М HCl, помещают в тигель, добавляют 0,5 мл 0,2%-ного  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 5 мл конц.  $\text{HNO}_3$ , подсушивают и озоляют в муфеле при постепенном повышении температуры до  $500^\circ\text{C}$  и еще 20 мин при той же температуре. В остатке определяют благородные металлы спектральным методом (вариант «вдувание—просыпка»).

2. Определение металлов платиновой группы и золота в промышленных растворах [23, 85]. К 250—300 мл подготовленного соответствующей обработкой сульфатного или форматного промышленного раствора (2 М по HCl) прибавляют 0,2—0,4 г сорбента и 0,075 г спектрального угля. Раствор кипятят в течение часа, не допуская сильного упаривания. Затем поступают, как описано в пункте 1. Определение платиновых металлов и золота выполняют спектральным методом (вариант «вдувание—просыпка»).

3. Концентрирование Rh и отделение его от Pt и Pd сорбцией на ПОЛИОРГС VI при полярографическом определении Rh [11]. К 5—10 г пробы добавляют шихту и проводят пробирную плавку с неполным купелированием до получения свинцового королька весом 0,1—0,2 г. Корольки растворяют в 40 мл  $\text{HNO}_3$  (1 : 1) при нагревании. Раствор упаривают до 10 мл, добавляют 20 мл конц. HCl и упаривают до влажных солей. Остаток 2 раза обрабатывают 5 мл конц. HCl. Затем остаток растворяют в 200 мл 1 М HCl, добавляют 0,1—0,3 г сорбента и встряхивают 30 мин. Сорбент с Pd и Pt отфильтровывают и промывают 1 М HCl. К фильтрату добавляют 0,2 г сорбента и кипятят в течение 2 час, не допуская упаривания раствора. Затем сорбент отфильтровывают, промывают горячей 1 М HCl, помещают в алуноводный тигель, подсушивают и озоляют при  $700^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Остаток растворяют и определяют полярографическим методом.

**Концентрирование Pd и Ir сорбентом ПОЛИОРГС V при определении их в железистых продуктах [24, 82].** Раствор, полученный при растворении образца в смеси кислот (3 : 1), содержащий  $\leq 100$  г/л соли Fe(III), упаривают 2 раза с конц. HCl. Остаток растворяют в 50—100 мл 2 М HCl, добавляют 50—100 мг сорбента и 0,075 г спектрального угля и кипятят в течение 2 час, не допуская упаривания раствора. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 2 М HCl и озоляют вместе с фильтром, как описано выше. Определение Pd и Ir проводят спектральным методом (вариант «вдувание—просыпка»).

**Концентрирование благородных металлов сорбцией на сорбенте SRAFION NMRR при определении их в геологических материалах [354].**



0,3—1,0 г образца (руда, метеорит, лунный грунт) облучают в потоке нейтронов, переносят в никелевый тигель, добавляют растворы, содержащие неактивные носители, выпаривают и сливают с 5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и 2 г  $\text{NaOH}$ . Плав растворяют в воде, подкисляют 8 М  $\text{HCl}$ , прибавляют 2 мл  $\text{HNO}_3$  и кипятят. Затем в раствор добавляют  $\text{NH}_3$  до pH 1,5—2 и пропускают последовательно через 2 колонки диаметром 1,5 см, длиной 10 см, заполненные сорбентом. Скорость пропускания раствора 1 мл/мин. Сорбент промывают 10 раз по 10 мл 0,05 М  $\text{HCl}$ , объединяют в одной колбе, добавляют раствор 0,05 М  $\text{HCl}$  до 30 мл и определяют Au, Ru, Pd, Os, Ir и Pt радиометрически.

**Отделение Pt, Pd и Au от Rh сорбцией на сорбенте ХМС-8АХ при определении Rh в сплавах [83, 386].** 0,1 г сплава растворяют в смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1), раствор выпаривают и остаток растворяют в 1—5 мл 3 М  $\text{HCl}$ . Полученный раствор пропускают через колонку диаметром 0,5 см, длиной 10 см, заполненную 1 г сорбента с размером гранул 0,25—0,5 мм. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Затем колонку промывают 50 мл 3 М  $\text{HCl}$  и элюат выпаривают досуха. К остатку прибавляют 1—2 мл смеси концентрированных кислот  $\text{HClO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  (1 : 2), нагревают и выпаривают досуха. К остатку добавляют 2 мл смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1), кипятят и кислоты выпаривают. Остаток обрабатывают 2 раза конц.  $\text{HCl}$ , выпаривая до влажных солей. Остаток растворяют в 2 мл 1 М  $\text{HCl}$  и определяют Rh спектрофотометрическим методом с сульфалтиноксом.

**Отделение Pd от Rh сорбцией на полинитроксаминазо при определении Rh в металлическом палладии [30].** 20 мг металлического палладия растворяют при нагревании в смеси концентрированных кислот  $\text{HCl}$  и  $\text{HNO}_3$  (3 : 1). Раствор упаривают до влажных солей и остаток обрабатывают 2 раза конц.  $\text{HCl}$ , выпаривая досуха. Остаток растворяют в небольшом количестве 2 N  $\text{HCl}$  и добавляют до 50 мл 5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . К 5 мл полученного раствора прибавляют 100 мг сорбента и встряхивают в течение 2 час. Затем сорбент отделяют центрифугированием или фильтрованием, промывают 5 мл воды и в объединенных фильтрах определяют Rh спектрофотометрическим методом с алтиноксом.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Возможность избирательного концентрирования отдельных элементов или групп элементов и разделения их с помощью хелатообразующих сорбентов используется при определении элементов в различных природных и промышленных объектах: рудах, минералах, породах, чистых солях, сплавах, биологических материалах и т. п. Некоторые примеры применения хелатообразующих сорбентов для этих целей приведены в табл. 21. Ниже приводятся методики концентрирования с помощью хелатообразующих сорбентов, применяющиеся при анализе ряда объектов.

**Концентрирование микроэлементов сорбцией на полистиролазоарсеназо при определении их в карбонатных породах [36].** 0,5 г карбонатной породы растворяют в 1 М  $\text{HNO}_3$  и выпаривают досуха. (Карбонатно-силикатные породы растворяют в камере для отгонки кремния с последующим удалением ионов фтора упариванием раствора с хлорной кислотой.) Остаток растворяют в 20 мл 0,1 М  $\text{HNO}_3$ , прибавляют 1 мл 1 М раствора уротропина и 1 М  $\text{NaOH}$  до pH 6. В раствор добавляют 100 мг сорбента и перемешивают в течение 2 час. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 0,05 М  $\text{HCl}$ , подсушивают и озолотят вместе с фильтром в кварцевой чашке при температуре 450—500° С. В остатке определяют Pb, Ga, Cr, Ni, Be, Y, V, Yb, La, Sc, Zr, Co, Zn, Ti, Mn и Nb эмиссионным спектральным методом.

Применение хелатообразующих сорбентов при определении микроэлементов в различных объектах Таблица 24

Названия сорбентов	Объекты анализа	Определяемые элементы	Методы определения	Литература
Chelex-100	Геологические объекты NaCl Электролитная медь Силикатные породы	Co, Ni, Bi Ba Se, Te Cu, Ni, Zn, Cd	Рентгенофлуоресцентный » Вольтамперометрический Атомно-абсорбционный *	[195] [196] [259] [433, 434]
Dowex A-1	Продукты питания LiCl, NaOH NaCl	Pd, Cd, As, Hg, Te Ca Ca	Рентгенофлуоресцентный Комплексонометрический Атомно-абсорбционный	[342] [365] [270]
Wofatit MC 50	Металлический вольфрам	Ca, Cu, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn	»	[264]
Полистиролазоарсеназо	Карбонатные породы	Pb, Ga, Cr, Ni, Be, Y, V, Yb, Mo, Sc, Zr, Co, Zn, Ti, Mn, Nb	Эмиссионно-спектральный *	[36]
Полистиролазо-ПАР	То же	То же	»	[36]
Пирогаллолформальдегидная смола	Руды, минералы	Be, Ta, Nb, Zr, Hf	»	[76]
Полистиролазоантипирин	Минеральные объекты	PЗЭ	Нейтронно-активационный	[9]
Полистиролазо-2,3-диоксинафталин	Минеральные объекты	W	»	[9]
Целлюлозное волокно с группами арсеназо	Карбонатные породы	U, Th	Спектрофотометрический	[160]
SPHERON-OXIN	NH <sub>4</sub> F	Cu, Fe, Mn, Pb	Атомно-абсорбционный	[400]
Оксиоксимный сорбент	Сплавы, стали	Cu, Mo	Спектрофотометрический	[300]
Сульфгидрильный сорбент	Промышленные продукты	Cu, Zn, Cd, Au, Hg, As, Sb, Cr	Нейтронно-активационный	[284]
SRAFION NMRR	Горные породы, стали, каменные угли, биологические материалы	Mo	»	[356]
Полидтиокарбаминатный и полиакриламидоксимный сорбенты	Графит особой чистоты, угли	Al, Ti, V, Cu, Fe, Si	Эмиссионный спектральный с индукционной плазмой	[494, 495]

\* Методики концентрирования приведены в этом разделе.

**Концентрирование Вe, Nb, Ta, Zr и Hf сорбцией на пирогаллоформальдегидной смоле при их определении в минералах и рудах [76].** 0,2 г образца растворяют в смеси концентрированных кислот HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Кислоты улаживают, к остатку добавляют ~20 мл воды, 5 мл 10%-ного раствора ЭДТА и NH<sub>3</sub> (1 : 1) до pH 4. К раствору добавляют 50 мг сорбента и перемешивают 30 мин. Затем добавляют еще 8 мл 10%-ного раствора ЭДТА и NH<sub>3</sub> (1 : 1) до pH 8,5—8,7 и перемешивают еще 30 мин. Затем сорбент отфильтровывают, промывают 1%-ным раствором ЭДТА при pH 8,5 и озолят вместе с фильтром при температуре 500—600° С. Остаток смывают с угольным порошком и определяют Вe, Nb, Ta, Zr и Hf эмиссионным спектральным методом.

**Концентрирование Са, Ni, Zn и Cd сорбцией на Chelex-100 при определении их в силикатах [433, 434].** 0,5 г образца помещают в тefлоновый сосуд, прибавляют 1 мл смеси кислот HCl и HNO<sub>3</sub> (3 : 1) и 5 мл 48%-ного раствора HF. Сосуд герметически закрывают и выдерживают при 25° С в течение 36 час. Затем добавляют 1 мл 2,5 М малоновой кислоты, переносят в стакан и добавляют раствор NH<sub>3</sub> до pH 6 и воды до ~50 мл. Осадок отделяют центрифугированием, промывают его раствором: 5 мл 0,05 М малоновой кислоты при pH 6, содержащей 1,3 М ионов фтора. Объединенные фильтраты пропускают через колонку диаметром 7 мм, высотой 30 мм, содержащую 0,4 г сорбента. Скорость пропускания раствора 3 мл/мин. Затем колонку промывают водой и элюируют микроэлементы тремя порциями по 10 мл 2 М HNO<sub>3</sub>. Объединенные элюаты выпаривают досуха. Остаток растворяют в 10 мл 0,1 М HCl и определяют Cu, Ni, Zn и Cd атомно-абсорбционным методом.

**Концентрирование и отделение Am и Cm от Pu и продуктов деления сорбцией на полистиролазоарсеназо [351].** 100 мл раствора 0,1—1 N по HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> или HCl пропускают через колонку диаметром 2—3 мм, высотой 10 см, содержащую 100 мг сорбента с размером зерен ~0,1 мм. Скорость пропускания раствора 0,1—0,2 мл/мин. Затем сорбент промывают раствором: 100 мл 0,5 М щавелевой кислоты и 5 мл 11 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Для элюирования Am и Cm через колонку пропускают 15 мл 2 М раствора лимоннокислого аммония.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ РАЗДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

Разделение элементов с помощью хелатообразующих сорбентов перед их определением может быть достигнуто избирательной сорбцией одного или смеси элементов, если сорбент проявляет достаточно большое различие в селективности по отношению к этим ионам. Сорбцию в этом случае проводят в условиях, при которых наиболее полно сорбируется один из разделяемых элементов, в то время как другие незначительно или совсем не сорбируются. Для лучшего разделения проводят повторную сорбцию [90] или применяют маскирование [161].

При разделении элементов с помощью хелатообразующих сорбентов широко используются хроматографические методы [472]. Применение хроматографов с автоматическим спектрофотометрическим детектированием позволяет быстро и четко разделять и определять элементы в сложных растворах [300, 349].

Многие хелатообразующие сорбенты могут применяться для разделения смесей элементов (см. табл. 14). Ниже приведены некоторые методики разделения элементов.

**Разделение U, Th и PЗЭ на Dowex A-1 при определении их в монаците [243].** Сернистый раствор (~60 мл) при pH 1, полученный после растворения 0,5 г монацита и отделения фосфат-ионов, пропускают через колонку диаметром 1,5 см и высотой 12 см, заполненную сорбентом в H<sup>+</sup>-форме. Скорость пропускания раствора 1 мл/мин. Затем пропускают 100 мл 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

В элюате определяют редкоземельные элементы гравиметрическим методом. Затем пропускают 50 мл 2 N  $\text{HNO}_3$  и в элюате определяют уран спектрофотометрическим методом с перекисью водорода.

**Разделение U(VI), Th(IV) и Zr(IV) с помощью сорбента с пропилендиаминтетраацетатными группами при определении их в рудах [349].** Раствор 0,01 M по HCl, полученный после растворения 0,01—0,1 г образца, вводит в колонку хроматографа (диаметр колонки 0,6 см, высота 2,8 см). Скорость пропускания раствора через сорбент составляет 2 мл/мин. Колонку промывают в течение 5 мин 0,01 M HCl. Затем элюируют последовательно по 5 мин U(VI) 0,1 M HCl, Th(IV) — 4 M HCl и Zr(IV) — 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Определение элементов проводят автоматически спектрофотометрическим методом с аргеназо III.

**Разделение Cu(II) и Fe(III) избирательной сорбцией Cu(II) сорбентом с аминоазооксигруппами [90].** 2 мл раствора, содержащего по 10 мг Cu(II) и Fe(III) в 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , пропускают через колонку диаметром 5 мм и высотой слой сорбента 8 см (масса сорбента 1 г), скорость пропускания раствора 0,25 мл/мин. Затем сорбент промывают 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и через колонку пропускают 20 мл 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Этот раствор упаривают до влажных солей, остаток растворяют в 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и снова пропускают через ту же колонку с сорбентом, предварительно промытую водой, раствором  $\text{NH}_3$  (1 : 200), снова водой и 0,1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Фильтрат объединяют с первым и определяют в нем Fe(III). Через колонку пропускают 20 мл 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и в элюате определяют Cu(II) комплексонометрическим методом.

**Разделение Pt и Rh сорбцией на модифицированном ПВС-волокне при определении их в сплавах [131].** Сплав растворяют электролитически в 6 M HCl. Аликвотную часть раствора разбавляют до 20 мл 6 M HCl, прибавляют 0,25 г набухшего в 6 M HCl и отжатого фильтровальной бумагой волокна. Раствор с волокном встряхивают в течение часа. Затем волокно отделяют, промывают водой и озоляют при температуре 800° C. В остатке определяют платину. В фильтрате определяют родий спектрофотометрическим методом.

В табл. 22 приведены хелатообразующие сорбенты, рекомендуемые для концентрирования отдельных элементов.

Приведенные данные показывают, что для избирательного концентрирования элементов могут использоваться разные типы сорбентов с различными хелатообразующими группами. Успешное применение методов концентрирования, основанных на применении хелатообразующих сорбентов, в значительной мере определяется правильным выбором сорбента с учетом конкретной аналитической задачи.

Как уже отмечалось, степень извлечения элементов при сорбции и селективность сорбентов зависят не только от природы содержащихся в них хелатообразующих групп, но и определяются свойствами полимерного сорбента в целом. Определенные требования к выбору сорбентов предъявляют также характер анализируемого объекта и методы последующего определения элементов в концентрате.

С помощью избирательного концентрирования сорбцией на хелатообразующих сорбентах могут быть решены сложные аналитические задачи: извлечение элементов из больших объемов и растворов сложного состава, избирательное отделение микроколичеств от макрокомпонентов, разделение близких по свойствам элементов и др.

## Хелатообразующие сорбенты, рекомендуемые для концентрирования отдельных элементов

Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература	Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература
K	Дипикриламишвысы	[135, 161, 392]	Cu	Тирозина	[285]
Cs	Фосфорнофенольные	[165]		Фенилаланиновые	[413]
K, Na, Rb, Cs	Макроциклические	[1, 21, 185, 188, 189, 456, 479]	Ag	Хромотроповой кислоты	[211, 317]
	Тетрафенилборатные	[312]		Имминодиацетатные	[289]
Cu	Аминоазосульфони-нитрофенольные	[90]		Пиридиновые	[124]
	Аминоазиохинолиновые	[90]	Au	Салицилатные	[399]
	Аспарагинатные	[136, 161]		Танина	[380]
	Гидразидные	[233]		Формазиновые	[254, 256]
	Дитиокарбаминатные	[225, 262, 269]	Ag, Au	β-Дикетонные	[338]
	β-Дикетонные	[338]		Тиокарбанильные	[435]
	Имминоацетатные	[17, 67, 70, 153, 161]		Роданиновые	9, 92, 93]
	Нитрозорезорциновые	[408]		Диметиламинобензолиденроданиновые	[173, 251, 312, 390]
	Оксимные	[410]		3(5)-Метилпиразольные	[2, 3, 352]
	8-Оксихинолиновые	[4, 5, 110, 159, 324, 400, 443]		Гидроксамовые	[446]
	Пиразолоновые	[9, 10, 92, 95]		Изотномочевинные	[448]
	Пиридиновые	[16, 127, 412, 418]		Меркаптогруппы	[230]
	Пирокатехин-3,5-дисульфокислоты	[203, 251, 252]		Тиоамидные	[148]
	Полиаминополи-мочевинные	[226]		Тиогликолятные	[214, 257, 348, 375]
	Полиэтиленполи-аминные	[161]		Тиокарбанильные	[435]
	Пиразолдикарбонные	[324]	Be	Пиридиновые	[16, 127]
	Резацетофенона	[369]		N,S,P-содержащие	[103—107]
	Резацетофеноксима	[420]		Пирогаллоловые	[88, 129]
	Салицилатные	[56, 57, 205, 399]		Поллметакрилато-новые	[360]
	Танина	[380]		o-(2-Фенилазо)бензойной кислоты	[183]
				Диаллилфосфатные	[297, 378]
			Ca	Имминоацетатные	[161]
			Mg	Антрацилдиксусные	[193]
				Гидразидные	[192]
				Пиразолоновые	[10]
				Пиразолдикарбонные	[324]

Таблица 22 (продолжение)

Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература	Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература
Mg	Полиметакрилатные	[360]	Hg	Дифенилкарбазонные	[98]
Cr	α-Окси-ο'-сульфоазогруппы	[122]		Изотiomочевинные	[296, 448]
	Пирокатехин-3,5-дисульфокислоты	[203, 251]		Меркаптогруппы	[230, 247]
Ca, Mg, Sr	п-Бензолазо-2-нафтольные	[236]		2-Меркаптобензотиазола	[128]
	Пиридин-2,6-дикарбоновые	[182]		8-Оксихинолиновые	[409]
	Салицилатные	[56, 204, 399]		Пиридиновые	[418]
Zn	Гидразидные	[232]		Пирокатехин-3,5-дисульфокислоты	[203]
	8-оксихинолиновые	[4, 110, 159, 324, 396]		Тиазольные	[411]
	Оксиацетофенона	[372]		Тиазоллазоометоксифенола	[312]
	Полиаминополимочевинные	[226]		Тиоамидные	[148, 290]
	Пиразолдикарбоновые	[325]		Тиогидантоиновые	[407]
	Пиразолоновые	[10]		Тиогликолятные	[214, 257, 348, 375]
	Таннина	[380]		Тиольные	[223, 224]
	Тиольные	[224]		Формазаповые	[254, 255, 257]
	Тирозина	[285]	R3Э	Антипиринные	[9]
	Хромотроповой кислоты	[211, 317]		Арсеназо	[122, 124]
	Этилендиаминные	[288]		Дитиокарбамидные	[346]
Cd	2(3)-Аланин-N,N-диацетатные	[493]		Иминодиацетатные	[161]
	Дитиокарбамидные	[269]		Пирридилазорезорцина	[40]
	Меркаптогруппы	[247]		N,P-содержащие	[115]
	Пиридиновые	[418]		Фосфорнокислотные	[45, 72, 335]
	Салицилатные	[56]	B	N-Метилглюкаминные	[307, 377]
	Таннина	[380]		Пирогаллологые	[298]
	Тирозина	[285]		Пирокатехиновые	[298]
Hg	Гидразидные	[233]	TI	Фенолиминодиацетатные	[157]
	Гидроксамовые	[253]		Арсеназо	[122, 124]
	Диметиламинобензотриденродаминовые	[252]	Th	Дитиокарбамидные	[346]
	Дитиокарбамидные	[344]		Иминодиацетатные	[161]

Таблица 22 (продолжение)

Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература	Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература	
Th	Пропилендиаминотетраацетатные	[349]	Zr, Hf	Пирокатехин-0,0-диуксусной кислоты	[191]	
	Салицилатные	[204]	Ge	Пирогаллоловые	[88, 129]	
	Фениларсоново-кислотные	[242]		Пирокатехиновые	[88, 129]	
Pa	Фосфорнокислотные	[330, 335]		Фтороглюциновые	[387]	
	Арсеназо	[350]		Флуороновые	[276, 391]	
U	Арсеназо	[350]	Sn	Гидроксамовые	[376]	
	Арсеназо	[122, 124, 160, 299]		Пирогаллоловые	[88]	
	Гидроксамовые	[440]		Пирокатехиновые	[88]	
	Глиоксальбис-(2-оксипирила)	[211]	Pb	Тиогликолятные	[348, 375]	
	Иминодиацетатные	[161]		Гидроксамовые	[253]	
	1-Нитрозо-2-нафтола	[244]		Дитиокарбаматные	[279]	
	8-Оксихинолиновые	[439]	V	8-Оксихинолиновые	[400]	
	Пирогаллоловые	[88]		Танина	[380]	
	Пирокатехиновые	[88]		Гидроксамовые	[373, 440]	
	Пропилендиаминотетраацетатные	[349]	Nb, Ta	Иминодиацетатные	[161]	
	Салицилатные	[207, 223]		Арсеназо	[122—124]	
	N, P-Содержащие	[20, 37, 48]		Азо-о-оксифениларсоновые	[123]	
	Am, Cm	Фениларсоново-кислотные	[242]		8-Оксихинолиновые	[80]
		Арсеназо	[351]		Пиридилазорезорциновые	[40]
	Sm, Cf	Иминодиацетатные	[235]	As	Пирогаллоловые	[88]
Фосфорнокислые		[31, 32]	Пирокатехиновые		[88]	
Pu	Арсеназо	[350]	2-Меркаптобензотиазольные		[128]	
	Фталатные	[109]	Тиогликолятные	[375]		
Ti	Пирокатехиновые	[211]	Bi	Тиоловые	[394, 396]	
	Хромотроповой кислоты	[161]		Гидроксамовые	[253]	
Zr, Hf	Арсеназо	[122, 124]	Sb	Пирогаллоловые	[212]	
	Гидроксамовые	[253]		Тиогликолятные	[214, 375]	
	1,8-Дпоксинафталин-0,0-диуксусной кислоты	[190]	Тиоловые	[394]		
	Морина	[98]	Гидроксамовые	[376]		
	8-Оксихинолиновые	[80]	Дитиокарбаминатные	[279]		
	Пирогаллоловые	[88]	2-Меркаптобензотиазольные	[128]		
			Пирогаллоловые	[212, 430]		
			Пирокатехиновые	[65]		

Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература	Элементы	Типы хелатообразующих групп сорбентов	Литература			
Sb	Тиогликолятные	[375]	Co, Ni	N, P-Содержащие Этилендиамид- N, N-дипропионо- вые	[7, 142]			
	Тиоловые	[394]			[161]			
	Флуороновые	[65]						
Cr	Дитиокарбаминатные	[346]	Ni	Диоксимные Пирозолдикарбо- новые Политриамино- глиоксаля Тирозина $\alpha$ -Фурулдиоксим- ные	[93, 403]			
	Дифенилкарба- зидные	[228]			[327]			
	Иминодиацетат- ные	[161]			[455]			
Mo, W	Гидроksamовые	[376]	Fe, Co, Ni	Гидроksamовые  $\beta$ -Дикетонные Имидазольные Иминодиацетат- ные 8-Оксихинолино- вые	[285]			
	Дитиокарбаминатные	[346]			[94]			
	Иминодиацетат- ные	[382]			[150— 152, 373]			
	8-Оксихинолино- вые	[439]			[338]			
	Пирогаллоловые	[87]			[457]			
	Пирокатехиновые	[87]			[161]			
Mn	$\beta$ -Дикетонные	[338]	Pd	8-Аминохинолина Аминоазосульфони- трофенольные Гуанидиновые Изонитрозоацета- мидные	[46, 439]			
	Оксиацетофенона	[372]						
	Полиметакрилла- цетонные	[360]			[83, 95]			
Re	Салицилатные	[399]		Изонитрозоацета- мидные	[30]			
	Дифенилкарба- зидные	[94]			[258]			
Fe	Нитрозорезорцин- новые	[408]	Pd, Pt, Rh, Ir, Ru, Os	1-Нитрозо-2-наф- тола и 2-нитрозо- 1-нафтола Пиридилазорезор- цина Тиокарбанпильные Формазановые Азороданиновые Изотномочевин- ные Имидазольные 3(5)-Метилпира- зольные N, S-Содержащие Тиоамидные Тиоловые	[421]			
	N-(Оксибензилли- минодиуксусной кислоты)	[429]			[245]			
	o-(2-Оксифенилла- зо) бензойной кис- лоты	[183]			[94]			
	Пирокатехин- 3,5-дисульфокис- лоты;	[203]			[435]			
	Салицилатные	[223, 399]			[254, 490]			
	Хромотроповой кислоты	[211]			[9]			
	Co, Ni	Аспарагинатные			[136]		N, S-Содержащие Тиоамидные Тиоловые	[303, 448]
		Полиаминопилло- мочевинные			[226]			[84, 458]
Полиметакрилла- цетона		[360]	[2, 3, 352]					



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время исследования в области хелатообразующих сорбентов интенсивно развиваются в разных аспектах: синтез новых сорбентов с различными функциональными группами, использование новых полимерных матриц, улучшение сорбционных свойств известных сорбентов, применение новых методов синтеза, изучение сорбционных свойств и структуры сорбентов, механизма сорбции и процессов комплексообразования, разработка новых методов концентрирования и разделения элементов.

Одним из основных методов синтеза хелатообразующих сорбентов является введение функциональных групп в полимерные матрицы путем химических превращений. При этом используются наряду с традиционными полимерами, такими как полистирол и сополимеры стирола, также и другие органические и неорганические матрицы. Например, определенные успехи достигнуты в синтезе новых хелатообразующих сорбентов на основе кремнезема, целлюлозы, синтетических волокнистых материалов. Некоторые из этих сорбентов в настоящее время уже используются для концентрирования и разделения элементов при определении их в различных объектах.

При синтезе хелатообразующих сорбентов широко применяются пористые гидрофильные матрицы, отличающиеся хорошими кинетическими свойствами. Используются также легко доступные и дешевые природные и промышленные материалы: хитин, госсипол, целлюлоза, таннин, желатина и другие.

Широкое распространение получил простой и эффективный способ получения хелатообразующих сорбентов путем модификации ионообменников органическими реагентами, содержащими хелатообразующие группы. Простота синтеза таких сорбентов, возможность прямого определения сорбированных ионов непосредственно на сорбенте делает эти методы широко доступными. Методы, основанные на этих сорбентах, отличаются экспрессностью.

Хелатообразующие сорбенты могут быть получены не только в виде гранул, частиц и порошков, но также в виде фильтров пленок, губки, ленты, фильтрующих пластин, трубок, патронов и т. п. Это позволяет осуществлять процесс сорбции в различных вариантах с учетом особенностей объектов анализа, удобства выполнения сорбции и последующего определения элементов. Применяются статический и динамический режимы сорбции.

Определение может выполняться непосредственно на сорбенте, в элюате или в остатке после разложения сорбента.

В настоящее время хелатообразующие сорбенты применяются главным образом в неорганическом анализе: при определении микроэлементов в природных водах, геологических и биологических объектах, промышленных материалах. Весьма перспективно применение хелатообразующих сорбентов при определении токсичных металлов в сточных водах. Прямое определение этих металлов из-за их низких концентраций на фоне большого солевого фона часто невозможно. Предварительное концентрирование с помощью хелатообразующих сорбентов позволяет повысить чувствительность и надежность определения элементов.

Высокая селективность и эффективность хелатообразующих сорбентов наряду с хорошими кинетическими свойствами делает возможным применение сорбционных методов концентрирования и разделения, основанных на этих сорбентах, в автоматизированных системах определения элементов в растворах различными инструментальными методами.

Весьма перспективно применение хелатообразующих сорбентов также для извлечения ценных металлов из природных и сточных вод и в гидрометаллургических процессах. В настоящее время во многих странах исследуется возможность применения хелатообразующих сорбентов для извлечения ценных элементов из морской воды. Особенно много работ посвящено изучению сорбции урана из морской воды. Для этой цели испытывались разнообразные сорбенты с различными функциональными группами. Результаты исследований показали перспективность использования для этих целей хелатообразующих сорбентов, в том числе сорбентов на основе полимерных волокнистых материалов.

В последнее время большое внимание уделяется теоретическим исследованиям в области сорбции элементов на хелатообразующих сорбентах. Исследуются процессы комплексообразования элементов с хелатообразующими группами в фазе сорбентов, структура сорбентов и комплексов, образуемых с функциональными группами, влияние природы и физико-химических свойств полимерной матрицы, механизм сорбции и другие вопросы. Это позволяет глубже понять особенности хелатообразующих сорбентов и более успешно использовать их в практике аналитической химии и других областях применения.

1. *Альтшулер Г. И., Сапожникова Л. А.*— В кн.: VI Всесоюз. конф. по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. Горький, 1981, с. 61.
2. А. с. № 671296 (СССР). Аддукт поливинилена с 3(5)-метилпиразолом / Антокольская И. И., Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. и др. Заявл. 29.07.77, № 2512581; Оpubл. в Б. И., 1981, № 43. МКИ С 08F 8/30 С 08F138/00.
3. *Антокольская И. И., Мясоедова Г. В., Большакова Л. И.* и др.— Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 742—745.
4. *Базилевская Н. П., Марущак Л. А., Грекова Э. Б.* и др.— Укр. хим. журн., 1966, т. 32, с. 722—724.
5. *Балакин В. М., Глузих В. В.*— Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1975, т. 18, с. 1466—1468.
6. *Балакин В. М., Драницина Н. В., Холманский Ю. Б.* и др.— Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 781—785.
7. *Балакин В. М., Тэслер А. Г., Балакин С. М.* и др.— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1976, т. 18, с. 423—426.
8. *Балакин В. М., Тэслер А. Г., Самборский И. В.* и др.— В кн.: Получение, свойства и применение полимерных материалов. М., 1978, с. 66—68.
9. *Басаргин Н. Н., Розовский Ю. Г., Жарова В. М.* и др.— В кн.: Органические реагенты и хелатные сорбенты в анализе минеральных объектов. М.: Наука, 1980, с. 82—116.
10. *Беликова Л. П., Харитонов Г. В.*— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1973, т. 15, с. 183—185.
11. *Васильева Л. Н., Юстус З. Л., Мясоедова Г. В.* и др.— В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 33.
12. *Вишневокая Г. И., Молочников Л. С., Сафин Р. Ш.* и др.— Координац. химия, 1982, т. 8, с. 741—744.
13. *Волынец М. П., Егоров Е. В., Мясоедова Г. В.*— Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1434—1439.
14. *Волынец М. П., Мясоедова Г. В., Ермаков А. Н.* и др.— Журн. аналит. химии, 1971, т. 26 с. 1432—1433.
15. *Вольф Л. А., Емец Л. В., Костров Ю. А.* и др. Волокна с особыми свойствами. М.: Химия, 1980. 240 с.
16. *Галицкая Н. Б., Каргман В. Б., Кожевникова Н. Е., Тодрес И. М.*— В кн.: Обзор. информация НИИТЭХИМ: Охрана окружающей среды и рациональное использование природных ресурсов. М.: НИИТЭХИМ, 1980, вып. 4, с. 1—42.
17. *Галицкая Н. Б., Ярошенко Т. Ф., Лобачев А. А.* и др.— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1977, т. 19, с. 680—684.
18. *Гогичайшвили Б. А., Джинчарадзе Г. Г., Сепертеладзе М. Д.*— Изв. АН ГССР. Сер. хим., 1978, т. 4, с. 116—120.
19. *Грибанова И. Н., Холькина И. Д.*— Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 420—425.
20. *Даванков А. Б., Лейкин Ю. А., Ратайчук В., Коршак В. В.*— Высокомолекуляр. соединения, 1973, т. 15, с. 1203—1214.
21. *Давыдова И. Ю., Кузнецов А. П., Антокольская И. И.* и др.— Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 1145—1149.

22. Давыдова С. Л., Барабанов В. А. — Координац. химия, 1980, т. 6, с. 823—855.
23. Данилова Ф. И., Гриньков В. П., Федотова И. А. и др. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 73—74.
24. Данилова Ф. И., Мясоедова Г. В., Федотова И. А. и др. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 80—81.
25. Данилова Ф. И., Оробинская В. А., Парфенова В. С. и др. — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2142—2145, 2150—2154.
26. Данилова Ф. И., Федотова И. А., Мясоедова Г. В. и др. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 77—79.
27. Данилова Ф. И., Федотова И. А., Назаренко Р. М. — Завод. лабор., 1982, т. 48, с. 9—10.
28. Данилова Ф. И., Федотова И. А., Роздухова И. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 2191—2195.
29. Данилова Ф. И., Федотова И. А., Устинова Н. В. и др. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 67—72.
30. Дедков Ю. М., Елисеева О. П., Ермаков А. Н. и др. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 726—730.
31. Дедов В. Б., Калишченко Б. С., Лейкин Ю. А. и др. К вопросу о возможности хроматографического разделения кюрия и калифорния на фосфор- и фосфоратосодержащих ионитах. Препринт. М.: Ин-т атомной энергии, 1980, № 3303/3. 37 с.
32. Дедов В. Б., Калишченко Б. С., Николенко Л. Н. и др. Изучение сорбционных свойств свойств катионитов. Препринт. М.: Ин-т атомной энергии, 1976, № 2631. 16 с.
33. Дмитриева Г. А., Кубарев С. В., Гринблат Д. Б. и др. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 51—52.
34. Дончева Е. Ф., Фатхуллаев Э., Джалилов А. Т., Аскарлов М. А. — Узб. хим. журн., 1978, № 5, с. 52—55.
35. Дорохова Е. М., Черевко А. С., Швоева О. П. и др. — В кн.: 2-я Всесоюз. конф. по новым методам спектрального анализа и их применениям: Тез. докл. Иркутск, 1981, с. 65.
36. Дорохова Е. М., Швоева О. П., Черевко А. С., Мясоедова Г. В. — Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 1140—1144.
37. Дрейпа Е. Ф., Пахолков В. С., Балакин В. М. — Радиохимия, 1978, т. 20, с. 74—81.
38. Дробницкая Н. В., Толмачев В. Н. — Тр./Белгород. технол. ин-т строит. материалов, 1974, вып. 7, с. 113—120.
39. Дятлова Н. М., Темкина В. Я., Колакова И. Д. Комплексоны. М.: Химия, 1970. 417 с.
40. Елисеева О. П., Савани С. Б., Грачева Р. Ф. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 45—48.
41. Ергожин Е. Е., Абдрахманова И. К., Менлигазиева Е. Ж. — Высокомолекуляр. соединения, 1981, т. 23, с. 2463—2469.
42. Ергожин Е. Е., Иманбекова С. М. — Тр./Ин-т хим. наук АН КазССР, 1979, т. 49, с. 57—77.
43. Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Уткелов Б. А. — Изв. АН КазССР, Сер. хим., 1975, № 6, с. 48—52; 1976, № 6, с. 61—65.
44. Ергожин Е. Е., Нургоджаева З. А., Рафииков С. Р., Продиус Л. Н. — Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21, с. 2248—2260.
45. Ергожин Е. Е., Продиус Л. Н., Нургоджаева З. А. — Тр./Ин-т хим. наук АН КазССР, 1978, т. 46, с. 23—46.
46. Ергожин Е. Е., Уткелов Б. А., Мухитдинова Б. А. — В кн.: Химия мономеров и полимеров. Алма-Ата: Фан, 1980, с. 72—89.
47. Ергожин Е. Е., Халикова В. К., Мухитдинова Б. А., Базалицкая В. С. — Изв. АН КазССР. Сер. хим., 1981, № 1, с. 72—74.

48. Ерможин Е. Е., Халикова В. К., Рафиков С. Р., Мухитдинова В. А. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1981, т. 23, с. 862—865.
49. Золотов Ю. А. — Успехи химии, 1980, т. 49, с. 1289—1311.
50. Зубакова Л. Б., Пикифорова Л. Я., Коршак В. В. и др. — Журн. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 296—300.
51. Зубакова Л. Б., Пикифорова Л. Я., Коршак В. В. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1979, т. 22, с. 1391—1393.
52. Кабанов В. А., Эфендиев А. А., Оруджиев Д. Д., Самедова Н. М. — Докл. АН СССР, 1978, т. 238, с. 356—358.
53. Казиянц С. М., Маторина Н. П., Крючкова О. В., Чмутов К. В. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1996—1999.
54. Каргман В. Б., Копылова В. Д., Салдадзе К. М. и др. — Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 1034—1038.
55. Карпова А. Ф., Литвинская И. И., Кашлинская С. Э. и др. — Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2279—2281.
56. Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Заднепровская В. И. — Вестн. Харьк. ун-та, 1980, № 202, с. 56—59.
57. Колесникова Б. М., Толмачев В. Н. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1973, т. 16, с. 570—572.
58. Копылова В. Д., Каргман В. Б., Карапетян Л. П. — В кн.: Новые методы химического анализа материалов. М.: МДНТП им. Ф. Э. Дзержинского, 1971, № 2, с. 58—62.
59. Кубракова И. В., Антокольская И. И., Варшал Г. М., Мясоедова Г. В. — В кн.: Методы выделения и определения благородных элементов. М.: ГЕОХИ АН СССР, 1981, с. 14—17.
60. Кузьмин Н. М. — Завод. лабор., 1982, т. 48, с. 11—15.
61. Кукушкин Ю. Н., Калаал Я., Бенеш М. И. и др. — Изв. вузов. Химия и хим. технология, 1977, т. 20, с. 513—515.
62. Кукушкин Ю. Н., Симанова С. А., Калаалова Е. и др. — Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 1488—1493, с. 2207—2212.
63. Лейкин Ю. А., Ратайчук В., Коршак В. В. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 1460—1464.
64. Лейкин Ю. А., Халед А. М. — Журн. прикл. химии, 1979, т. 52, с. 1000—1003.
65. Любман Н. Я., Имангазиева Г. К., Махмудова А. У. — Тр. н.-и. и проект. ин-та по обогащению руд цвет. мет. «Казмеханобр», 1978, сб. 20, с. 4—50.
66. Малофеева Г. И., Петрухин О. М., Золотов Ю. А. и др. — В кн.: XII Всесоюз. Чернявское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 145.
67. Маторина Н. Н., Казиянц С. М., Крючкова О. В., Чмутов К. В. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1991—1992, с. 2005—2008.
68. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Казиянц С. М. и др. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1735—1738.
69. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Карлина Л. В. и др. — В кн.: Сорбция и хроматография. М.: Наука, 1979, с. 122—125.
70. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Карлина Л. В. и др. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1709—1712, с. 2000—2004.
71. Маторина Н. Н., Шепетюк Л. В., Карлина Л. В. и др. — Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1454—1456.
72. Миклишанский А. З., Яковлев Ю. В., Дозагдин Н. Н. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 7, с. 1457—1460.
73. Мирошник Л. В., Толмачев В. Н. — Вестн. Харьк. ун-та. Сер. хим., 1970, № 46, с. 94—97.
74. Моисеева Н. П., Сияевский В. Г., Михайлов В. С., Романкевич М. Я. — Журн. общ. химии, 1973, т. 43, с. 1393—1395.
75. Морошкина Т. М. — В кн.: Проблемы современной аналитической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1981, вып. 3, с. 140—146.
76. Морошкина Т. М., Ванаева Л. В. — Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 2374—2376.

77. *Морошкина Т. М., Мясоедова Г. В., Ванаева Л. В.*— Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 698—701.
78. *Морошкина Т. М., Сербина А. М.*— Завод. лабор., 1977, т. 43, с. 1468—1470.
79. *Морошкина Т. М., Сербина А. М.*— В кн.: Проблемы современной аналитической химии. Л.: Изд-во ЛГУ, 1977, вып. 2, с. 88—94.
80. *Морошкина Т. М., Сербина А. М., Лимонова Л. Н.*— Вестн. ЛГУ. Сер. хим., 1979, № 4, с. 93—97.
81. *Мубаракшин Г. М., Буринский С. В., Дубина Э. П.* и др.— Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 1741—1745.
82. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Большакова Л. И.* и др.— Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1837—1840.
83. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Большакова Л. И.* и др.— Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2104—2108.
84. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Большакова Л. И.* и др.— В кн.: Третья Всесоюз. конф. по аналит. химии: Тез. докл. Минск, 1979, ч. II, с. 290—291.
85. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Данилова Ф. И.* и др.— В кн.: XII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 149.
86. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Данилова Ф. И.* и др.— Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1578—1583.
87. *Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Емец Л. В.* и др.— Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1574—1577.
88. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И.*— Журн. аналит. химии, 1968, т. 23, с. 504—507.
89. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Саввин С. Б.*— Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 2081—2085.
90. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Саввин С. Б.*— Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 2324—2327.
91. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Саввин С. Б.*— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, № 9, с. 2033—2036.
92. *Мясоедова Г. В., Большакова Л. И., Швоева О. П.* и др.— Журн. аналит. химии, 1973, т. 28, с. 1550—1553.
93. *Мясоедова Г. В., Волянец М. П., Ковешникова Т. А.* и др.— Журн. аналит. химии, 1974, т. 29, с. 2252—2254.
94. *Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б.*— Журн. аналит. химии, 1974, т. 26, с. 2172—2187.
95. *Мясоедова Г. В., Елисеева О. П., Саввин С. Б., Урянская Н. И.*— Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 2004—2008.
96. *Мясоедова Г. В., Малофеева Г. И.*— Журн. аналит. химии, 1979, т. 34, с. 1626—1636.
97. *Мясоедова Г. В., Малофеева Г. И., Швоева О. П.* и др.— Журн. аналит. химии, 1977, т. 32, с. 645—649.
98. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б.*— Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 499—519.
99. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б., Макарова С. Б.*— Журн. аналит. химии, 1970, т. 25, с. 1859—1863.
100. *Мясоедова Г. В., Саввин С. Б., Урянская Н. И.*— Журн. аналит. химии, 1971, т. 26, с. 1820—1822.
101. *Мясоедова Г. В., Швоева О. П., Большакова Л. И.* и др.— В кн.: Органические реагенты в аналитической химии, 1976: Тез. докл. IV Всесоюз. конф. Киев: Наук. думка, 1976, ч. 1, с. 116.
102. *Николаев А. В., Грибанова И. П., Васильева А. А.* и др.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977, № 12, вып. 5, с. 58—64.
103. *Николаев А. В., Грибанова И. П., Холькина И. Д.* и др.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1973, № 2, вып. 1, с. 79—84.
104. *Николаев А. В., Фокин А. В., Грибанова И. П.* и др.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1978, № 2, вып. 1, с. 54—59, с. 59—63.
105. *Николаев А. В., Фокин А. В., Коломиец А. Ф.* и др.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1977, № 4, вып. 3, с. 95—98.

106. Николаев А. В., Фокин А. В., Коломиец А. Ф. и др. — Изв. СО АН СССР Сер. хим. наук, 1977, № 4, вып. 2, с. 49—54.
107. Николаев А. В., Фокин А. В., Коломиец А. Ф. и др. — Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1977, № 9, вып. 4, с. 34—40.
108. Николаев Н. И., Эфендиев А. А., Шалташтинская А. Т. — Докл. АН СССР, 1977, т. 235, № 2, с. 398—401.
109. Никольский Б. П., Крылов Л. И., Захатаев В. В. — Радиохимия, 1974, т. 16, с. 162—166.
110. Орлова Н. П., Толмачев В. П., Симоненко Е. А. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1972, т. 14, с. 335—338.
111. Оруджев Д. Д., Аббасова Б. Г., Сидорчук И. И., Эфендиев А. А. — Азерб. хим. журн., 1980, № 4, с. 96—99.
112. Павленко Л. И., Попова И. А., Марчева Е. В. и др. — Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 717—724.
113. Парамонова В. И., Акопов Г. А., Кочеванова Л. А. — Радиохимия, 1967, т. 9, с. 642—648.
114. Петров К. А., Трещалина Л. В., Чижов В. М., Нестерчук А. И. — Высокомолекуляр. соединения, 1976, т. 18, с. 1540—1544.
115. Поликарпов Ю. М., Есина Г. Н., Смирнов А. В. и др. — Изв. АН СССР. Сер. хим., 1978, № 9, с. 2117—2120.
116. Перрин Д. Органические аналитические реагенты/Пер. с англ. Ю. М. Дедкова; под ред. Ю. А. Золотова. М.: Мир, 1967. 408 с.
117. Попов А. Н., Кононов Ю. С. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1970, т. 15, с. 414—419.
118. Портная Т. Д., Морин Б. П., Роговин З. А. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 120—122.
119. Роговин З. А. Химические превращения и модификация целлюлозы. М.: Химия, 1967, 175 с.
120. Рыжова Л. В., Мясоедова Г. В., Хитров Л. М. и др. — Радиохимия, 1980, т. 22, с. 284—288.
121. Саввин С. Б. Органические реагенты группы арсеназо III. М.: Атомиздат, 1971. 352 с.
122. Саввин С. Б., Елисеева О. П., Розовский Ю. Г. — Докл. АН СССР, 1968, т. 180, № 2, с. 374—377.
123. Саввин С. Б., Мясоедов Б. Ф., Елисеева О. П. — Журн. аналит. химии, 1969, т. 24, с. 1023—1026.
124. Саввин С. Б., Розовский Ю. Г., Елисеева О. П. — Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1968, т. 10, с. 41—44.
125. Савельева А. Н., Хайрулина Н. П. — Журн. аналит. химии, 1978, т. 33, с. 1380—1385.
126. Салдадзе К. М., Каргман В. Б., Копылова В. Д., Ларина Т. П. — Журн. аналит. химии, 1972, т. 27, с. 246—250.
127. Салдадзе К. М., Копылова-Валова В. Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980. 336 с.
128. Самборский И. В., Некрасова Л. Г., Вакуленко В. А. и др. — В кн.: Второй Всесоюз. симпозиум по термодинамике ионного обмена: Расширен. тез. докл. Минск, 1975, с. 69—70.
129. Святоц Ю. Н., Симоненко Н. И., Любман Н. Я. и др. — Тр. н.-п. и проект. ин-та по обогащению руд цвет. мет. «Казмеханобр», 1970, сб. 3, с. 58—69.
130. Сеньяин М. М. Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ. М.: Химия, 1980, 272 с.
131. Симанова С. А., Бобрицкая Л. С., Кукушкин Ю. П. и др. — Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 514—517.
132. Симанова С. А., Бобрицкая Л. С., Кукушкин Ю. Н., и др. — Журн. прикл. химии, 1981, т. 54, с. 764—771.
133. Симанова С. А., Калонтаров И. Я., Бобрицкая Л. С. и др. — Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 1871—1874.
134. Симанова С. А., Кукушкин Ю. Н., Калонтаров И. Я. и др. — Журн. прикл. химии, 1977, т. 50, с. 519—522.
135. Сиявский В. Г. Селективные иониты. Киев: Техніка, 1967. 168 с.

136. *Синяевский В. Г., Корниенко Р. А., Дзюбенко А. В.*— Высокомолекуляр. соединения, 1979, т. 21, с. 560—565.
137. *Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т.*— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1206—1209.
138. *Семеновская Т. Д., Авгуль В. Т., Пронин А. Я., Чмутов В. К.*— Журн. физ. химии, 1980, т. 54, с. 1850—1852.
139. *Семеновская Т. Д., Калинин А. И., Чмутов В. К.*— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2943—2944.
140. *Семеновская Т. Д., Калинин А. И., Щербик Л. К., Чмутов В. К.*— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1748—1751.
141. *Скобелева В. И., Грибанова И. Н., Виллевальд Г. В.* и др.— Журн. физ. химии, 1982, т. 56, с. 1212—1216.
142. *Скоурцова Г. Г., Домнина Е. С., Скушеникова А. И.* и др.— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1981, т. 23, с. 184—186.
143. *Солдатов В. С., Макарова С. Б., Брацлавская А. Л.* и др.— Хим. пром-сть, 1978, № 8, с. 584—586.
144. *Солдатов В. С., Новицкая Л. В., Макарова С. Б.* и др.— Журн. прикл. химии, 1978, т. 51, с. 80—84.
145. *Табакова С. В., Киселева Е. Д., Чмутов К. В.*— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 1773—1775.
146. *Тарасова Э. Г., Воздвиженский В. Ф., Дадабаев А. Ф.* и др.— Журн. физ. химии, 1978, т. 52, с. 2081—2083, 2617—2619; 1979, т. 53, с. 423—424.
147. *Тастанов К. Х., Менлигазиев Е. Ж., Ергожин Е. Е.*— Изв. АН КазССР. Сер. хим. наук, 1980, № 1, с. 66—72.
148. *Толмачев В. Н., Губенко Е. П., Лишевская М. О., Ищенко И. К.*— Изв. вузов. Химия и хим. технология., 1976, т. 19, с. 97—100, 444—451; 1975, т. 18, с. 1460—1463.
149. *Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И., Музабо Л.*— Вест. Харьк. ун-та, 1981, № 215, с. 23—26.
150. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В.*— Высокомолекуляр. соединения, 1975, т. 17, с. 1076—1080.
151. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В.*— Журн. аналит. химии, 1975, т. 30, с. 895—899.
152. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В., Луговая З. А.*— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1972, т. 14, с. 389—391.
153. *Толмачев В. Н., Мирошник Л. В., Чайкина Е. А., Гальбрайт Л. С.*— Высокомолекуляр. соединения, 1968, т. 10, с. 1811—1816; 1971, т. 13, с. 454—456.
154. *Толмачев В. Н., Орлова Н. Н., Максютин Л. И.*— Высокомолекуляр. соединения, 1970, т. 12, с. 1379—1383.
155. *Тростянская Е. Б., Нефедова Г. З.*— Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, с. 1767—1770.
156. *Тростянская Е. Б., Нефедова Г. З.*— Журн. аналит. химии, 1965, т. 20, с. 775—781.
157. *Трофимова С. И., Харитонов Г. В.*— Высокомолекуляр. соединения: Крат. сообщ., 1975, т. 17, с. 654—658.
158. *Турсунов Т., Назирова Р. А.*— Тр. Ташкент. политехн. ин-та, 1978, № 241, с. 150—153.
159. *Уткелов Б. А., Ергожин Е. Е., Мухитдинова Б. А., Рафиков С. Р.*— Высокомолекуляр. соединения, 1978, т. 20, с. 471—477.
160. *Хакимходжаев П., Савин С. Б., Мясоедова Г. В.* и др.— В кн.: Геохимические и аналитические методы изучения вещественного состава осадочных пород и руд: Тез. докл. М., 1974, ч. II, с. 140.
161. *Херлинг Р.* Хелатообразующие ионообменники/Пер. с нем. В. А. Барабанова; под ред. В. А. Каргина и С. Л. Давыдовой. М.: Мир, 1971. 263 с.
162. *Цыганкова И. П., Крагмалева В. И., Синяевский В. Г.*— В кн.: Химически активные полимеры и их применение. Л.: Химия, 1969, с. 92—98.
163. *Чайкина Е. А., Гальбрайт Л. С., Розовин З. А.*— Высокомолекуляр. соединения, 1965, т. 7, с. 2020—2023; 1967, т. 9, с. 1168—1173.



164. Чмутов К. В., Калинин А. И., Семеновская Т. Д.— Докл. АН СССР, 1978, т. 239, № 3, с. 650—653.
165. Шаранова Н. П., Чмутов К. В., Коршунцова С. П.— Журн. физ. химии, 1968, т. 42, с. 280—281.
166. Шеварц А. А., Караман В. Б., Залкинд Г. И. и др.— Журн. физ. химии, 1981, т. 55, с. 2369—2373.
167. Шюева О. П., Мясоедова Г. В., Саввин С. Б.— Журн. аналит. химии, 1976, т. 31, с. 2158—2161.
168. Шюева О. П., Сорочан А. М., Славин С. Б., Мясоедова Г. В.— Журн. аналит. химии, 1980, т. 35, с. 1074—1080.
169. Шюева О. П., Щербинина Н. И., Мясоедова Г. В. и др.— Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 221—226.
170. Abdullah M. L., El-Rayis O. A., Riley J. P.— Anal. chim. acta, 1976, vol. 84, p. 363—368.
171. Abdullah M. L., Royle L. G.— Anal. chim. acta, 1972, vol. 58, p. 283—288.
172. Batley G. E., Florence T. M.— Anal. Lett., 1976, vol. 9, p. 379—388.
173. Bauman A. J., Weetall H. H., Weliky N.— Anal. Chem., 1967, vol. 39, p. 932—935.
174. Berger J.-A., Meyniel G., Petit J.— Bull. Soc. chim. France, 1964, N 12, p. 3176—3179.
175. Bergerioux C., Blanc J.-P., Haerdi W.— J. Radioanal. Chem., 1977, vol. 37, p. 823—834.
176. Berman S. S., McLaren J. W., Willie S. N.— Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 488—492.
177. Bernhard H., Grass F.— Mikrochim. acta, 1966, N 3, p. 426—447.
178. Bernhard H., Grass F.— Monatsh. Chem., 1967, Bd. 98, S. 1050—1059, 1464—1474.
179. Blasius E., Bock I.— J. Chromatogr., 1964, vol. 14, p. 244—254.
180. Blasius E., Brozio B.— In: Chelates Analytical Chemistry. L.; N. Y., 1967, vol. 1, p. 49—79.
181. Blasius E., Brozio B.— J. Chromatogr., 1965, vol. 18, p. 572—580.
182. Blasius E., Brozio B.— Ztschr. anal. Chem., 1963, Bd. 192, S. 364—375.
183. Blasius E., Fallot-Burghardt W.— Angew. makromol. Chem., 1970, Bd. 12, S. 167—173, 197—204.
184. Blasius E., Fallot-Burghardt W.— Ztschr. anal. Chem., 1970, Bd. 251, S. 180—185.
185. Blasius E., Janzen K.-P., Adrian W. et al.— Talanta, 1980, vol. 27, p. 127—141.
186. Blasius E., Janzen K.-P., Adrian W. et al.— Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 284, S. 337—360.
187. Blasius E., Janzen K.-P., Fallot-Burghardt W.— Talanta, 1971, vol. 18, p. 549—551.
188. Blasius E., Janzen K.-P., Keller M. et al.— Talanta, 1980, vol. 27, p. 107—126.
189. Blasius E., Janzen K.-P., Luxenburger H. et al.— J. Chromatogr., 1978, v 167, p. 307—320.
190. Blasius E., Kynast G.— J. Radioanal. Chem., 1969, vol. 2, p. 55—71.
191. Blasius E., Kynast G.— Ztschr. anal. Chem., 1964, Bd. 203, S. 321—332.
192. Blasius E., Laser M.— J. Chromatogr., 1963, vol. 11, p. 84—92.
193. Blasius E., Oldbrick G.— Ztschr. anal. Chem., 1956, Bd. 151, S. 81—90.
194. Blount C. W., Channell R. E., Leyden D. E.— Anal. chim. acta, 1971, vol. 56, p. 456—458.
195. Blount C. W., Leyden D. E., Tomas T. L. et al.— Anal. Chem., 1973, vol. 45, p. 1045—1050.
196. Blount C. W., Morgan W. R., Leyden D. E.— Anal. chim. acta, 1971, vol. 53, p. 463—466.
197. Brajter K., Grabarek J.— Analyst, 1978, vol. 103, p. 632—642.
198. Brajter K., Grabarek J.— Talanta, 1976, vol. 23, p. 876—878.
199. Brajter K., Miazek I.— Talanta, 1981, vol. 28, p. 759—764.

200. *Buano J. A., Karin R. W., Fashing J. L.*— *Anal. chim. acta*, 1975, vol. 80, p. 327—334.
201. *Burba P., Dyck W., Lieser K. H.*— *Vom Wasser*, 1980, Bd. 54, S. 227—241.
202. *Burba P., Gleitsmann B., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1978, Bd. 289, S. 28—34.
203. *Burba P., Griesbach M., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1977, Bd. 284, S. 257—261.
204. *Burba P., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1976, Bd. 279, S. 17—22; Bd. 280, S. 289—292.
205. *Burba P., Lieser K. H.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1977, Bd. 64, S. 197—204; 1976, Bd. 50, S. 151—161.
206. *Burba P., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1977, Bd. 286, S. 191—197.
207. *Burba P., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1978, Bd. 291, S. 205—209.
208. *Burba P., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1979, Bd. 297, S. 374—378.
209. *Burba P., Lieser K. H.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1979, Bd. 298, S. 373—377.
210. *Burba P., Lieser K. H., Neitzert V. et al.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1978, Bd. 291, S. 273—277.
211. *Burba P., Röber M., Lieser K. H.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1978, Bd. 66, S. 131—138.
212. *Burba P., Willmer P. G.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1982, Bd. 313, S. 222—231.
213. *Chuen-Ying Liu, Peng-Yong Sun.*— *Anal. chim. acta*, 1981, vol. 132, p. 187—193.
214. *Chuen-Ying Liu, Peng-Joung Sun.*— *J. Chin. Chem. Soc.*, 1981, vol. 28, p. 75—81.
215. *Clanet F., Deloncle R.*— *Anal. chim. acta*, 1980, vol. 117, p. 343—348.
216. *Clanet F., Deloncle R., Popoff G.*— *Analisis*, 1981, vol. 9, p. 276—282.
217. *Clanet F., Deloncle R., Popoff G.*— *Water Res.*, 1981, vol. 15, p. 591—598.
218. *Csovári M., Horvath A., Hohmann J.*— In: 4th Symp. on ion exchange: Abstracts. Siofok (Lake Balaton, Hungary), 1980, p. 161.
219. *Coella M. B., Siggia S., Barnes R. M.*— *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 697—972, 2347—2350.
220. *Das H. A., Janssen R., Zonderhuis J.*— *Radiochem. and Radioanal. Lett.*, 1971, vol. 8, p. 257—265.
221. *Dalal A. K., Kapadia N. R.*— *Ind. J. Technol.*, 1980, vol. 18, p. 430—433.
222. *DeGeiso R. C., Donaruma L. C., Tomic E. A.*— *Anal. Chem.*, 1962, vol. 34, p. 845—847.
223. *Deratani A., Seville B.*— *Anal. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 1742—1746.
224. *Deratani A., Seville B.*— *Makromol. Chem.*, 1981, vol. 182, p. 1875—1888.
225. *Dingman J. F., Gloss K. M., Milano E. A. et al.*— *Anal. Chem.*, 1974, vol. 46, p. 774—777.
226. *Dingman J. F., Siggia S., Barton C. et al.*— *Anal. Chem.*, 1972, vol. 44, p. 1351—1357.
227. *Djamali M. G., Burba P., Lieser K. H.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1980, Bd. 92, S. 145—154.
228. *Dore M., Jelenc R., Lumbroso R.*— *Bull. Soc. chim. France*, 1976, N 1—2, p. 312—316.
229. *Eccles H., Vernon F.*— *Anal. chim. acta*, 1973, vol. 66, p. 231—237.
230. *Egawa H., Jogo Y., Maeda H.*— *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Industr. Chem.*, 1979, N 12, p. 1760—1766.
231. *Egawa H., Kuroda T., Shiraishi N.*— *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Industr. Chem.*, 1982, N 4, p. 685—691.
232. *Egawa H., Maeda H.*— *J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Industr. Chem.*, 1978, N 7, p. 1043—1048.

233. Egawa H., Nonako T., Fujiyama Y. — J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Industr. Chem., 1977, N 6, p. 888—893.
234. Eger C., Anspach W. M., Marinsky J. A. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1968, N 7, p. 1899—1909, 1911—1924.
235. El-Sweify F., Alis A. — J. Radiational Chem., 1980, vol. 60, p. 353—363.
236. Fisel S., Ungurenasu T. — Collul. Chem. and Technol., 1969, vol. 3, p. 383—386; Anal. Abstrs, 1970, vol. 19, 2087.
237. Fisel S., Ungurenasu T., Gabe I. — An. şti. Univ. Iaşi. Sec. I, 1967, vol. 13, p. 19—22.
238. Florence T. M., Batley G. E. — Talanta, 1975, vol. 22, p. 201—204; 1976, vol. 23, p. 179—186.
239. Florence T. M., Farrar Y. — Anal. Chem., 1963, vol. 35, p. 1613—1616.
240. Förster M., Lieser K. H. — Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 309, S. 177—180.
241. Frache R., Bajfi F., Davone A. et al. — Deep-Sea Res., 1980, vol. 27A, p. 1079—1082.
242. Fritz J. S., Moyers E. M. — Talanta, 1976, vol. 23, p. 590—593.
243. Ganapathy Iyer S., Padmanabhan P. K., Venkateswarlu Ch. — Separ. Sci. 1977, vol. 12, p. 205—210.
244. Ghosh J. P., Das H. R. — Talanta, 1981, vol. 28, p. 274—276.
245. Ghosh J. P., Pramanick J., Das H. R. — Talanta, 1981, vol. 28, p. 957—959.
246. Gladney E. S. — Anal. chim. acta, 1977, vol. 91, p. 353—356.
247. Goldback K., Lieser K. H. — Ztschr. anal. Chem., 1982, Bd. 311, S. 183—186.
248. Green B. R., Hancock R. D. — Hydrometallurgy, 1981, vol. 6, p. 353—361.
249. Green T. E., Law S. L., Campbele W. J. — Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 1749—1753.
250. Gregorowicz Z., Stec H., Ciba J. — Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd. 303, S. 381—384.
251. Griesbach M., Lieser K. H. — Angew. makromol. Chem., 1980, Bd. 90, S. 143—153.
252. Griesbach M., Lieser K. H. — Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd. 302, S. 109—114, 181—183, 184—187.
253. Grdinić V., Kujundžić N. — Croat. chem. acta, 1981, vol. 54, p. 109—113.
254. Grote M., Ketrup A. — Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 295, S. 366—370.
255. Grote M., Ketrup A. — Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd. 300, S. 280—285; Bd. 310, S. 369—377.
256. Gruber H. — Monatsh. Chem., 1981, Bd. 112, S. 587—593.
257. Gruber H. — Monatsh. Chem., 1981, Bd. 112, S. 747—758.
258. Gulko A., Feigenbaum H., Schmuckler G. — Anal. chim. acta, 1972, vol. 59, p. 397—402.
259. Hamilton T. W., Ellis J., Florence T. M. — Anal. chim. acta, 1978, vol. 110, p. 87—94.
260. Hathaway L. R., James G. W. — Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 2035—2037.
261. Hathaway L. R., James G. W. — In: Advantages in X-Ray analysis. Vol. 20: Proc. 25th Annu. conf. Denver, 1976, p. 453—458.
262. Hayashi S., Usami K., Hirata K. et al. — Bunseki kagaku, 1979, vol. 28, p. 643—647; РЖХим, 1980, 8Г99.
263. Heitner-Wirguin C., Kandler J. J. — J. Inorg. and Nucl. Chem., 1971, vol. 33, p. 3119—3129.
264. Henrion G., Gelbrecht J., Hoffmann T. et al. — Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 21, S. 192—193.
265. Hering R. — Chem. listy, 1979, roč. 73, s. 710—729.
266. Hering R., Ertel W. — Ztschr. Chem., 1972, Bd. 12, S. 345—346.
267. Hering R., Haupt D. — Ztschr. Chem., 1966, Bd. 6, S. 192—193.
268. Hering R., Schiefelbein H. — In: Reinststoffprobleme. V Abh. Akad. Wiss. DDR. Abt. math.-naturwiss., Techn., 1977, N 2, S. 160—168.
269. Hiratani K., Onishi Y., Nakagawa T. — J. Appl. Polym. Sci., 1981, vol. 26, p. 1475—1484.
270. Hiroi K., Schinohara T. — Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap., 1980, vol. 34, p. 20—24.

271. *Hirsch R. F., Gancher E., Russo F. R.*— *Talanta*, 1970, vol. 17, p. 483—489.
272. *Hoek P. J., Reedijk J.*— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1979, vol. 41, p. 401—404.
273. *Hoek P. J., Reedijk J.*— *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, 1980, vol. 42, p. 1759—1765.
274. *Hodgkin J. H.*— *Chem. and Ind.*, 1979, N 5, p. 153—156.
275. *Holynska B.*— *Radiochem. and Radioanal. Lett.*, 1974, vol. 17, p. 313—324.
276. *Hrbkova E.*— *Sb. VŠCHT Praze. B*, 1962, roč. 6, s. 411—415.
277. *Igawa M., Ito I., Tanaka M.*— *Bunseki kagaku*, 1980, vol. 29, p. 580—584.
278. *Igawa M., Tanaka M., Abe Yu. et al.*— *Bull. Soc. Sea Water Sci. Jap.*, 1980, vol. 33, p. 331—336.
279. *Imai S., Muroi M., Hamaguchi A.*— *Anal. chim. acta*, 1980, vol. 113, p. 139—147.
280. *Inczedy J. J.*— *Proc. Anal. Div. Chem. Soc.*, 1978, vol. 15, p. 49—51.
281. *Isozaki A., Soeda N., Utsumi S.*— *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1981, vol. 54, p. 1364—1367.
282. *Janak K., Janak J.*— *Chem. listy*, 1981, roč. 75, s. 466—497.
283. *Jehličková A., Svec F., Kalal J.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1979, Bd. 81, S. 87—93.
284. *Jewett G. L., Himes R. P., Anders O. U.*— *J. Radioanal. Chem.*, 1977, vol. 37, p. 813—821.
285. *Jullien H., Henry F.*— *C. r. Acad. sci. C*, 1967, vol. 264, p. 1039—1041.
286. *Káralová E.*— *Chem. prům.*, 1981, roč. 31, s. 70—74.
287. *Káralová E., Beiglova V., Kalal J. et al.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1978, Bd. 72, S. 143—149.
288. *Káralová E., Radova Z., Svec F. et al.*— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1978, roč. 43, s. 604—609.
289. *Káralová E., Višková Z.*— *Sb. VŠCHT Praze. B*, 1980, roč. 25, s. 139—146.
290. *Kaeriyama K.*— *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, vol. 24, p. 1205—1213.
291. *Kaeriyama K., Shimura Y.*— *Makromol. Chem.*, 1979, Bd. 180, S. 2499—2502.
292. *Kahovec J.*— *Chem. listy*, 1981, roč. 75, s. 398—406.
293. *Kahovec J., Matějka Z., Štamberg J.*— *Polym. Bull.*, 1980, vol. 3, p. 13—17.
294. *Kapadia R. N., Dalal A. K.*— *Ind. J. Chem.*, 1980, vol. 19A, p. 280—282.
295. *Kawabuchi K., Kauke M., Maraoka T. et al.*— *Bunseki kagaku*, 1976, vol. 25, p. 213—218; *РЖХим*, 1976, 20Г168.
296. *Ke J. P., Thibert R. J.*— *Mikrochim. acta*, 1978, S. 417—427.
297. *Kennedy J., Wheeler V. J.*— *Anal. chim. acta*, 1959, vol. 20, p. 412—415.
298. *Kessick M. A.*— *J. Polym. Sci.*, 1971, vol. 9A, p. 2957—2962; vol. 10B, p. 527—530.
299. *Kim Byong Cho, Kim Yu Sik* — *РЖХим*, 1979, 1Г117.
300. *King J. N., Fritz J. S.*— *J. Chromatogr.*, 1978, vol. 153, p. 507—516.
301. *Kingston II. M., Barnes I. L., Brady T. J. et al.*— *Anal. Chem.*, 1978, vol. 50, p. 2064—2070.
302. *Kingston II. M., Pella P. A.* — *Añal. Chem.*, 1981, vol. 53, p. 223—227.
303. *Koster G., Schmuckler G.*— *Anal. chim. acta*, 1967, vol. 38, p. 179—184.
304. *Krasner J., Marinsky J.*— *J. Phys. Chem.*, 1963, vol. 67, p. 2559—2564.
305. *Krümer H. J., Neidhart B.*— *Radiochem. and Radioanal. Lett.*, 1975, vol. 22, p. 209—220; vol. 23, p. 295—300.
306. *Krümer H. J., Neidhart B.*— *J. Radioanal. Chem.*, 1977, vol. 37, p. 835—838.
307. *Kunin R., Preuss F.*— *Industr. and Eng. Chem. Prod. Res. and Develop.*, 1964, vol. 3, p. 304—306.
308. *Lamathe J.*— *Anal. chim. acta*, 1979, vol. 104, p. 307—317.
309. *Le Meur J.-F., Courtot-Coupez J.*— *Bull. Soc. chim. France*, 1973, vol. 1, N 3, p. 929—930.
310. *Lee Chul, Kim Nak Bae, Lee Jhu Chong et al.*— *Talanta*, 1977, vol. 24, p. 241—245.

311. *Leyden D. E., Chanmell E., Blount C. W.*— Anal. Chem., 1972, vol. 44, p. 607—610.
312. *Lieser K. H.*— Pure and Appl. Chem., 1979, vol. 51, p. 1503—1517.
313. *Lieser K. H., Breittniesser E., Burba P.* et al.— Mikrochim. acta, 1978, vol. 1, p. 363—373.
314. *Lieser K. H., Burba P., Calmano W.* et al.— Mikrochim. acta, 1980, vol. 2, p. 445—454.
315. *Lieser K. H., Förster M., Burba P.*— Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 284, S. 199—203.
316. *Lieser K. H., Quandt S., Gleitsmann B.*— Ztschr. anal. Chem., 1979, Bd. 298, S. 378—381.
317. *Lieser K. H., Röber H.-M., Burba P.*— Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 284, S. 361—368.
318. *Lieser K. H., Thybusch D.*— Ztschr. anal. Chem., 1981, Bd. 306, S. 100—105.
319. *Litman R., Mallet J., Notini B. R.*— Radiochem. and Radioanal. Lett., 1980, vol. 45, p. 347—353.
320. *Loewenschuss H., Schmuckler G.*— Talanta, 1964, vol. 11, p. 1399—1408.
321. *Luttrell G. H. Jr., More C., Kenner Ch. T.*— Anal. Chem., 1971, vol. 43, p. 1370—1375.
322. *Machida S., Sueyoshi Y.*— Angew. makromol. Chem., 1976, Bd. 46, S. 171—176.
323. *Malofeeva G. I., Myasoedova G. V., Volynets M. P.*— Mikrochim. acta, 1978, vol. 1, S. 391—398.
324. *Manecke G., Aarich H.-P.*— Makromol. Chem., 1971, Bd. 148, S. 19—30.
325. *Manecke G., Rühl G.-S.*— Makromol. Chem., 1979, Bd. 180, S. 103—115.
326. *Manecke G., Schlegel R.*— Makromol. Chem., 1976, Bd. 174, S. 3191—3205.
327. *Manecke G., Schlegel R.*— Makromol. Chem., 1978, Bd. 179, S. 19—27.
328. *Marhol M.*— Chem. listy, 1964, roč. 58, s. 713—733.
329. *Marhol M.* Ion Exchangers in analytical chemistry. Prague: Academia, 1982, 588 p.
330. *Marhol M.*— J. Appl. Chem., 1966, vol. 16, p. 191—196.
331. *Marhol M.*— Ztschr. anal. Chem., 1967, Bd. 231, S. 265—272.
332. *Marhol M., Beranova H., Cheng K. L.*— J. Radioanal. Chem., 1974, vol. 21, p. 177—185.
333. *Marhol M., Cheng L. L.*— Talanta, 1974, vol. 21, p. 751—762.
334. *Marhol M., Chmeliček J.*— Collect. Czech. Chem. Commun., 1966, vol. 31, p. 3881—3888.
335. *Marhol M., Chmeliček J., Alovitdinov A. B.* et al.— J. Chromatogr., 1974, vol. 102, p. 89—94.
336. *Marhol M., Sykora V., Dubsky F.*— Collect. Czech. Chem. Commun., 1968, vol. 33, p. 3715—3725.
337. *Marino D. F., Ingle J. D.*— Anal. Chem., 1981, vol. 53, p. 292—294.
338. *Marmor S., Kidane G.*— Polym. Bull., 1978, vol. 1, p. 239—242.
339. *Marton-Schmidt E., Inczedy J., Laki Z.* et al.— J. Chromatogr., 1980, vol. 201, p. 73—77.
340. *Mattheus A. D., Riley J. P.*— Anal. chim. acta, 1970, vol. 51, p. 287—294.
341. *Maura G., Rinaldi G.*— Anal. chim. acta, 1971, vol. 53, p. 466—468.
342. *Menke H.*— Ztschr. anal. Chem., 1977, Bd. 286, S. 31—35.
343. *Millar J. R.*— Chem. Ind., 1957, S. 602—612.
344. *Minagawa K., Takizawa Y., Kijune I.*— Anal. chim. acta, 1980, vol. 115, p. 103—110.
345. *Minkkinen P.*— Finn. Chem. Lett., 1977, N 4—5, s. 134—137.
346. *Miyazak A., Barnes R. M.*— Anal. Chem., 1981, vol. 53, p. 299—304, 364—366.
347. *Moore R. M., Burton J. D.*— Nature, 1976, vol. 264, p. 241—243.
348. *Moyers E. M., Fritz J. S.*— Anal. Chem., 1976, vol. 48, p. 1117—1120.
349. *Moyers E., Fritz J. S.*— Anal. Chem., 1977, vol. 49, p. 418—423.

350. *Myasoedov B. F., Eliseeva O. P., Savvin S. B.*— J. Radioanal. Chem., 1969, vol. 2, p. 369—376.
351. *Myasoedov B. F., Molochnikova N. P.*— J. Radioanal. Chem., 1970, vol. 6, p. 67—73.
352. *Myasoedova G. V., Antokolskaya I. I., Schvoeva O. P.* et al.— Talanta, 1976, vol. 23, p. 866—868.
353. *Mykytiuk A. P., Russell D. S., Sturgeon R. E.*— Anal. Chem., 1980, vol. 52, p. 1281—1283.
354. *Nadkarni R. A., Morrison G. H.*— Anal. Chem., 1974, vol. 46, p. 232—236.
355. *Nadkarni R. A., Morrison G. H.*— Anal. Chem., 1975, vol. 47, p. 2285—2288.
356. *Nadkarni R. A., Morrison G. H.*— Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 294—296.
357. *Nadkarni R. A., Morrison G. H.*— J. Radioanal. Chem., 1977, vol. 38, p. 435—449.
358. *Nakagawa H. M., Ward F. N.*— Geol. Surv. Bull., 1975, N 1408, p. 65—75.
359. *Nakano K., Takado T., Kakuta T.*— Bunseki kagaku, 1979, vol. 28, p. 325—327.
360. *Nickless G., Marschal G. R.*— Chromatogr. Rev., 1964, vol. 6, p. 154—190.
361. *Nishide H., Tsuchida E.*— Makromol. Chem., 1976, Bd. 177, S. 2295—2310.
362. *Nishiuchi T., Segawa Sh.*— J. Chem. Soc. Jap., Chem. and Industr. Chem., 1979, N 9, p. 1256—1262.
363. *Ohnishi K., Hori Y., Tomari Y.*— Bunseki kagaku, 1977, vol. 26, p. 74—77.
364. *Okac A., Nevoral V.*— Cesk. farm., 1970, roč. 19, s. 139—142; PЖХИМ, 1970, 19Г159.
365. *Olsen R. L., Diehl H., Collins P. F.* et al.— Talanta, 1961, vol. 7, p. 187—194.
366. *Ort G. M., Fritz J. S.*— Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1328—1330.
367. *Pakalns P.*— Anal. chim. acta, 1980, vol. 120, p. 289—296.
368. *Pakalns P., Batley G. E., Cameron A. J.*— Anal. chim. acta, 1978, vol. 99, p. 333—342.
369. *Parmar J. S., Patel M. R., Patel M. M.*— Angew. makromol. Chem., 1981, Bd. 93, S. 11—17; 1982, Bd. 105, S. 75—81.
370. *Parrish J. R.*— Chem. and Ind., 1955, p. 386—387.
371. *Parrish J. R., Stevenson R.*— Anal. chim. acta, 1974, vol. 70, p. 189—198.
372. *Patel M. N., Patel J. B.*— J. Ind. Chem. Soc., 1981, vol. 58, p. 491—493.
373. *Petrie G., Locke D., Meloan C. E.*— Anal. Chem., 1965, vol. 37, p. 919—920.
374. *Pfjepper G.*— J. Chromatogr., 1980, vol. 198, p. 257—266.
375. *Phillips R. J., Fritz J. S.*— Anal. Chem., 1978, vol. 50, p. 1504—1508.
376. *Phillips R. J., Fritz J. S.*— Anal. chim. acta, 1980, vol. 121, p. 225—232.
377. *Pinou F., Deson J., Rosset R.*— Bull. Soc. chim. France, 1968, vol. 8, p. 3454—3461.
378. *Piper N. R.*— Anal. chim. acta, 1968, vol. 42, p. 423—429.
379. *Pohlandt C., Fritz J. S.*— J. Chromatogr., 1979, vol. 176, p. 189—197.
380. *Randall J. M., Hautala E., McDonald G.*— J. Appl. Polym. Sci., 1978, vol. 22, p. 379—387.
381. *Rasmussen L.*— Anal. chim. acta, 1981, vol. 125, p. 117—130.
382. *Reyden A. J., Lingen R. U. M.*— Ztschr. anal. Chem., 1962, Bd. 187, S. 241—250.
383. *Riley J. P., Taylor D.*— Anal. chim. acta, 1968, vol. 40, p. 479—485; vol. 41, p. 175—178.
384. *Röber H.-M., Burba P., Lieser K. H.*— Angew. makromol. Chem., 1980, Bd. 85, S. 137—148.

385. *Sato A., Oikawa T., Satton N.*— *Bunseki Kagaku*, 1975, vol. 24, p. 584—588.
386. *Savrin S. B., Antokolskaja I. I., Myasoedova G. V. et al.*— *J. Chromatogr.*, 1974, vol. 102, p. 287—289.
387. *Sawan S., Layne W., Neirinckz R. D. et al.*— *Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr.*, 1980, vol. 21, p. 274—275.
388. *Schmitt D. H., Fritz J. S.*— *Talanta*, 1968, vol. 15, p. 515—524.
389. *Schmuckler G.*— In: *Essays on analytical chemistry*. Oxford: Pergamon press, 1977, p. 371—378.
390. *Schmuckler G.*— *Talanta*, 1965, vol. 12, p. 281—290.
391. *Seide J., Stamberg J., Hrbkova E.*— *J. Appl. Chem.*, 1962, vol. 12, p. 500—505.
392. *Skogseid A.*— *Chem. Abstrs*, 1948, vol. 42, N 1682.
393. *Slovák Z.*— *Anal. chim. acta*, 1979, vol. 110, p. 301—306.
394. *Slovák Z., Dočekal B.*— *Anal. chim. acta*, 1980, vol. 117, p. 293—300.
395. *Slovák Z., Dočekalova H.*— *Anal. chim. acta*, 1980, vol. 115, p. 111—119.
396. *Slovák Z., Slovákova S.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1978, Bd. 292, S. 213—215.
397. *Slovák Z., Smrž M., Dočekal B. et al.*— *Anal. chim. acta*, 1979, vol. 111, p. 243—249.
398. *Slovák Z., Slovákova S., Smrž M.*— *Anal. chim. acta*, 1975, vol. 75, p. 127—138.
399. *Slovák Z., Slovákova S., Smrž M.*— *Anal. chim. acta*, 1976, p. 149—155.
400. *Slovák Z., Toman J.*— *Ztschr. anal. Chem.*, 1976, Bd. 278, S. 115—120.
401. *Smits J., Van Grieken R.*— *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 1479—1484.
402. *Smits J., Van Grieken R.*— *Anal. chim. acta*, 1981, vol. 123, p. 9—17.
403. *Stamberg J., Seide J., Rahm J.*— *J. Polym. Sci.*, 1958, vol. 31, p. 15—24.
404. *Steinbach S., Hering R.*— *Ztschr. Chem.*, 1971, Bd. 11, S. 350—353.
405. *Sturgeon R. E., Berman S. S., Desaulniers A. et al.*— *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 1585—1588.
406. *Sturgeon R. E., Berman S. S., Desaulniers A. H. et al.*— *Talanta*, 1980, vol. 27, p. 85—94.
407. *Sugii A., Ogawa N.*— *Chem. Pharm. Bull.*, 1976, vol. 24, p. 1349—1353.
408. *Sugii A., Ogawa N.*— *Talanta*, 1979, vol. 26, p. 970—972.
409. *Sugii A., Ogawa N., Hisamitsu H.*— *Chem. Pharm. Bull.*, 1978, vol. 26, p. 798—802.
410. *Sugii A., Ogawa N., Hashizume H.*— *Talanta*, 1979, vol. 26, p. 189—192.
411. *Sugii A., Ogawa N., Hashizume H.*— *Talanta*, 1980, vol. 27, p. 627—631.
412. *Sugii A., Ogawa N., Iinuma Y. et al.*— *Talanta*, 1981, vol. 28, p. 551—556.
413. *Sugii A., Ogawa N., Katayama J. et al.*— *Talanta*, 1982, vol. 29, p. 263—266.
414. *Sulcek F., Povondra P.*— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1967, vol. 32, p. 3140—3148.
415. *Sundberg L. L.*— *Anal. Chem.*, 1975, vol. 47, p. 2037—2040.
416. *Susen J. P.*— *Analyst*, 1980, vol. 105, p. 1157—1162.
417. *Svec F.*— *Acta polym.*, 1980, vol. 31, p. 68—73.
418. *Svec F., Jehličková A.*— *Angew. makromol. Chem.*, 1981, Bd. 99, S. 11—12.
419. *Svec F., Kálalová E., Tlustakova M. et al.*— *Angew. Makromol. Chem.*, 1980, Bd. 92, S. 133—144.
420. *Sýkora V., Dubský F.*— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1967, vol. 32, p. 3342—3348.
421. *Sýkora V., Dubský F.*— *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 1972, vol. 37, p. 33—36, 1504—1513.
422. *Sýkora V., Dubský F., Protivová S.*— *Sb. VSCHT Praze. H*, 1978, N 13, s. 185—193.
423. *Sýkora V., Dubský F., Vyskočilová O. et al.*— *Sb. VSCHT Praze. H*, 1978, N 13, s. 171—183.
424. *Szabadka Ő.*— *Talanta*, 1982, vol. 29, p. 177—182, 183—187.
425. *Szabadka Ő., Burton K. W., Inczedy J.*— *J. Chromatogr.*, 1980, vol. 201, p. 67—72.

426. Szabadka O., Inczedy J.— Acta chim. Acad. sci. hung., 1979, vol. 99, p. 363—373.
427. Szabadka O., Inczedy J.— Acta chim. Acad. sci. hung., 1980, vol. 104, p. 13—28.
428. Talašek V., Mostecký I., Vošta J. et al.— Chem. prům., 1972, roč. 22, s. 69—74.
429. Tomoshige S., Hirai M., Ueshima H. et al.— Anal. chim. acta, 1980, vol. 115, p. 285—292.
430. Tscholakowa J., Burba P., Gleitsmann B. et al.— Ztschr. anal. Chem., 1980, Bd- 300, S. 121—123.
431. Tsuchida E., Nishide H.— In: Polym. Amines and Ammon. Salts Inv. and Contrib. Pap. Int. Symp., Ghent, 1979. Oxford, 1980, p. 271—276.
432. Turse R., Rieman W.— Anal. chim. acta, 1961, vol. 24, p. 202—203.
433. Uchida T., Nagase M., Chuzo I.— Anal. Lett., 1975, vol. 8, p. 825—829.
434. Uchida T., Nagase M., Kojima I. et al.— Anal. chim. acta, 1977, vol. 94, p. 275—281.
435. Ungurenasu T., Fisel S., Cecal H.— J. Radioanal. Chem., 1978, vol. 47, p. 99—103.
436. Van Grieken R. E., Bresseleers C. M., Vanderborgh B. M.— Anal. Chem., 1977, vol. 49, p. 1326—1331.
437. Vernon F.— Acta polym., 1979, vol. 30, p. 740—743.
438. Vernon F.— Chem. Ind., 1977, S. 634—637.
439. Vernon F., Eccles H.— Anal. chim. acta, 1973, vol. 63, p. 403—414.
440. Vernon F., Eccles H.— Anal. chim. acta, 1975, vol. 77, p. 145—152; vol. 79, p. 229—236.
441. Vernon F., Eccles H.— Anal. chim. acta, 1976, vol. 82, p. 369—375; vol. 83, p. 187—193.
442. Vernon F., Kyffin T. W.— Anal. chim. acta, 1977, vol. 94, p. 317—322.
443. Vernon F., Nyo K. M.— Anal. chim. acta, 1977, vol. 93, p. 203—210.
444. Vernon F., Nyo K. M.— J. Inorg. and Nucl. Chem., 1978, vol. 40, p. 887—891.
445. Vernon F., Nyo K. M.— Separ. Sci. Technol., 1978, vol. 13, p. 263—271.
446. Vernon F., Zin W. M.— Anal. chim. acta, 1981, vol. 123, p. 309—313.
447. Vyas M. V., Kapadia R. N.— Ind. J. Technol., 1980, vol. 18, p. 411—415.
448. Warshawsky A., Ehrlich-Rogoziuski S.— Microchem. J., 1977, vol. 22, p. 362—368.
449. Warshawsky A., Fieberg M. M. B., Mihalik P. et al.— Separ. and Purif. Meth., 1980, vol. 9, p. 209—265.
450. Wegscheider W., Knapp G.— CRC Crit. Rev. Anal. Chem., 1981, vol. 11, p. 79—102.
451. Yamagami E., Tateishi S., Hashimoto A.— Analyst, 1980, vol. 105, p. 491—496.
452. Zhou Zhirui, Mao Xueqin.— Anal. Chem., 1982, N 1, p. 46—48.
453. Zlatkis A., Bruening W., Bayer E.— Anal. Chem., 1969, vol. 41, p. 1692—1694.
454. Zlatkis A., Bruening W., Bayer E.— Anal. Chem., 1970, vol. 42, p. 1201—1203.
455. Zlatkis A., Bruening W., Bayer E.— Anal. chim. acta, 1971, vol. 56, p. 399—403.

#### Дополнительная литература

456. Альтшулер Г. И., Таловская Н. В.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук, 1982, № 14, вып. 6, с. 94—96.
457. Веселова Л. И., Насакина Л. И., Малахова Е. В. Авниониты с группами мидазола. Воронеж: Техн. ин-т, 1981. 6 с. Рукопись деп. в ОИИИТЭХИМ г. Черкассы 12.01.82, 113хп-Д82.
458. Дмитриева Г. А., Кубарев С. В., Антокольская И. И. и др.— В кн.: XII Всесоюз. Черниговское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 148.



459. Доян А. П., Согоина С. И., Сипляевский В. Г. — Укр. хим., журн., 1982, т. 48, с. 1087—1091.
460. Золотов Ю. А., Кузьмин П. М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982. 288 с.
461. Калалова Э., Популлова О. — Журн. неорганич. химии, 1982, т. 27, с. 3145—3152.
462. Калалова Э., Шпичакова Х. — Журн. неорганич. химии, 1982, т. 27, с. 2316—2321.
463. Кареман В. Б., Галицкая Н. Б., Салдадзе К. М. и др. — В кн.: Второе Всесоюз. совещ. по химии и применению комплексонов и комплексонатов металлов: Тез. докл.: М.: ИРЕА, 1983, с. 13—14.
464. Кубракова И. В., Варшал Г. М., Седых И. М. и др. — В кн.: XII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 269.
465. Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Гришина О. П. и др. — Журн. прикл. химии, 1982, т. 55, с. 555—560.
466. Ласкорин Б. Н., Жукова Н. Г., Голдобина В. А. и др. — Пластмассы, 1976, № 9, с. 8—10.
467. Мирошник Л. В., Дубына А. М., Толмачев В. П. — Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1897—1899.
468. Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Большакова Л. И. и др. — В кн.: XII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 148.
469. Мясоедова Г. В., Антокольская И. И., Швоева О. П. и др. — В кн.: XII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 147.
470. Мясоедова Г. В., Щербинина Н. И., Саввин С. Б. — Журн. аналит. химии, 1983, т. 38, с. 1503—1514.
471. Пазолков В. С., Рычков В. Н., Денисова Л. А. Аминофосфорнокислые амфолиты, их синтез, основные свойства и особенности ионного обмена на них. Свердловск: Урал. политехн. ин-т, 1982. 41 с. Рукопись деп. в ОНИИТЭХИМ г. Черкассы, 613хп-Д82.
472. Салдадзе К. М., Копылова В. Д. — Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева, 1983, т. 28, с. 58—62.
473. Симанова С. А., Кукушкин Ю. Н., Амантова И. А. и др. — В кн.: XII Всесоюз. Черняевское совещ. по химии, анализу и технологии платиновых металлов: Тез. докл. М.: Наука, 1982, с. 154.
474. Толмачев В. Н., Колесникова Б. М., Гуляева Н. И. и др. — Вестн. Харьк. ун-та, 1982, № 236, с. 84—87.
475. Уткин А. А., Акулова О. П., Вакуленко В. А. и др. — Журн. аналит. химии, 1982, т. 37, с. 1393—1395.
476. Фурман Э. Г., Дабаев А. Ю., Мокрышев А. И. — Журн. физ. химии, 1977, т. 51, с. 2499—2501.
477. Швоева О. П., Мясоедова Г. В., Большакова Л. И. и др. — В кн.: Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1983, ч. 1, с. 152.
478. Щербинина Н. И., Беляева В. К., Мясоедова Г. В. и др. — В кн.: Органические реагенты в аналитической химии: Тез. докл. Киев: Наук. думка, 1983, ч. 1, с. 154.
479. Blasius E., Janzen K.-P. — Pure Appl. Chem., 1982, vol. 54, p. 2115—2128.
480. Culberson C. H., Liang Y.-J., Church T. M. et al. — Anal. chim. acta, 1982, vol. 139, p. 373—378.
481. Cutter G. A. — Science, 1982, vol. 217, N 4562, p. 829—831.
482. Ficklin W. H. — Anal. Lett., 1982, vol. 15, p. 865—871.
483. Hayashi S., Aoyama K., Yamada R. et al. — Bunseki kagaku, 1982, vol. 31, p. 473—475.
484. Henrion G., Bode K., Gelbrecht G. — Ztschr. Chem., 1983, Bd. 23, S. 36—38.
485. Isozaki A., Kawakami T., Utsumi S. — Bunseki kagaku, 1982, vol. 31, p. E311—E318.

486. *Iyer S. G., Venkateswarlu Ch.*— Ind. J. Chem., 1982, vol. 21, p. 216—217.
487. *Joshi R. M., Patel M. M.*— Proc. Ind. Acad. Sci. (Chem. Sci.), 1982, vol. 91, p. 351—358.
488. *Kálarová E., Spižková H.*— Sb. VŠCHT Praze, 1982, roč. 27, s. 105—119.
489. *Katoh S., Sugasaki K., Sakane K.* et al.— J. Chem. Soc. Jap. Chem. Ind. Chem., 1982, N 9, p. 1455—1459; p. 1449—1454.
490. *Kettrup A., Grote M., Seshadri T.*— Forschungsber. Landes Nordrhein—Westfalen, 1982, N 3136, S. 23.
491. *Knothe M.*— Isotopenpraxis, 1982, Bd. 18, S. 241—244.
492. *Lieser K. H., Gleitsmann B.*— Ztschr. anal. Chem., 1982, Bd. 313, S. 203—207; S. 289—296.
493. *Luterotti S., Grdinic V.*— Croat. chem. acta, 1982, vol. 55, p. 321—326.
494. *Mahanti H. S., Barnes R. M.*— Anal. chim. acta, 1983, vol. 149, p. 395—400.
495. *Mahanti H. S., Barnes R. M.*— Anal. Chem., 1983, vol. 55, p. 403—405.
496. *Murthy R. S. S., Ryan D. E.*— Anal. chim. acta, 1982, vol. 140, p. 163—169.
497. *Nakazato K., Suzuki K., Watanabe Y.* et al.— Nippon kagaku, kaishi, 1982, N 8, p. 1341—1346.
498. *Parrish J. R.*— Anal. Chem., 1982, vol. 54, p. 1890—1892.
499. *Patel S. D., Patel H. S., Patel S. R.*— J. Macromol. Sci., 1981, vol. A16, p. 1335—1348.
500. *Svec F., Kalal J.* et al.— Angew. makromol. Chem., 1980, Bd. 87, S. 95—117.
501. *Szabadka Ö., Burton K. W., Inczedy J.*— Acta chim. Acad. Sci. hung., 1982, vol. 109, p. 189—198.
502. *Ternerio M., Gracia I.*— Analyst, 1983, vol. 108, p. 310—315.
503. *Urano K., Chanyasak V., Fujii N.*— J. Colloid. and Interface Sci., 1981, vol. 82, p. 251—253.
504. *Van Griken R. E.*— Anal. Chem., 1982, vol. 143, p. 3—34.
505. *Vernon F.*— Pure Appl. Chem., 1982, vol. 54, p. 2151—2158.
506. *Willie S. N., Sturgeon R. E., Berman S. S.*— Anal. chim. acta, 1983, vol. 149, p. 59—66.
507. *Yagi K., Ruiz J. A., Sanchez M. C.* et al.— Amer. Chem. Soc. Polym. Prepr., 1982, vol. 23, p. 169—170.

## ПРЕДМЕТНЫЙ УКАЗАТЕЛЬ

- Алюминий**  
концентрирование при определении в графите 139  
природных водах 131  
обнаружение на сорбенте 117  
отделение от других элементов 86, 89, 104  
рекомендуемые сорбенты 22—24, 26, 77, 93, 95, 96, 98
- Америций**  
концентрирование 140  
отделение от европия 89  
кюрия 86  
плутония 140  
рекомендуемые сорбенты 17, 79, 109
- Бериллий**  
концентрирование при определении в породах 139  
природных водах 130  
рудах 139  
отделение от других элементов 89, 104  
рекомендуемые сорбенты 17, 20, 29, 77, 100, 142
- Бор**  
рекомендуемые сорбенты 29, 77, 78, 110, 143
- Ванадий**  
концентрирование при определении в графите 139  
породах 139  
природных водах 129  
обнаружение на сорбенте 117  
отделение от других элементов 87, 88  
рекомендуемые сорбенты 22, 95, 96, 144
- Висмут**  
концентрирование при определении в геологических объектах 139  
речной воде 131  
отделение от свинца, ртути 88  
рекомендуемые сорбенты 20, 93, 98, 106, 107
- Вольфрам**  
концентрирование при определении в минеральных объектах 139  
рекомендуемые сорбенты 17, 23, 29, 77, 79, 95, 97, 100, 145
- Галлий**  
концентрирование при определении в породах 139  
обнаружение на сорбенте 117  
рекомендуемые сорбенты 77, 91
- Германий**  
рекомендуемые сорбенты 29, 77, 100, 144
- Железо**  
концентрирование при определении в морской воде 129, 130, 131  
углях 139  
фториде аммония 139  
отделение от других элементов 86, 94, 141  
рекомендуемые сорбенты 77—79, 92, 93, 95—97, 100, 104, 105, 107, 110, 145
- Золото**  
концентрирование при определении в

- минеральных объектах, рудах 134  
 морской воде 131  
 промышленных продуктах 133  
 отделение от других элементов 88  
 рекомендуемые сорбенты 17, 18, 20, 21, 24, 77—79, 95, 96, 98, 99, 102—106, 108, 142
- Иттрий**  
 концентрирование при определении в породах 139  
 отделение от других элементов 86, 90  
 рекомендуемые сорбенты 21; 100
- Кадмий**  
 концентрирование при определении в породах 139  
 природных водах 129, 130  
 продуктах питания 139  
 промышленных продуктах 139  
 отделение от других элементов 88, 90  
 рекомендуемые сорбенты 20, 21, 23, 27, 29, 77—79, 96, 98, 99, 105, 106, 109, 110, 143
- Кобальт**  
 концентрирование при определении в геологических объектах 139  
 породах 139  
 природных водах 129, 130  
 продуктах питания 139  
 углях 139  
 отделение от других элементов 86—88  
 рекомендуемые сорбенты 20—24, 26, 27, 29, 77, 78, 92—97, 99, 100, 105—107, 110, 145  
 устойчивость комплексов 66
- Концентрирование избирательное** 75 сл  
 комбинированный метод 136  
 определение элементов после 123 сл.  
 сорбцией на сорбенте  
 АНКБ-2 микроэлементов 132  
 с группами арсеназо (волокнистом) урана 128
- ПВБ-МП**  
 благородных металлов 135, 136  
 иридия 135  
 металлов платиновой группы и золота 135, 136  
 палладия и платины 136  
 рутения и осмия 135  
 пирогаллолформальдегидная смола бериллия, ниобия, тавтала, циркония и гафния 140  
 микроэлементов 132
- ПОЛИОРГС V** палладия и иридия 137
- ПОЛИОРГС VI**  
 металлов платиновой группы и золота 137  
 родия 137  
 полистиролазоарсеназо америция и кюрия 140  
 микроэлементов 138  
 с дитиокарбаминатными группами ртути 132
- Chelex** 100  
 меди, никеля, цинка, кадмия 140  
 микроэлементов 131
- Нурпан-целлюлоза** микроэлементов 128
- SRAFION NMRR** благородных металлов 137  
 способы выполнения 115 сл.  
 условия 128 сл.
- Кюрий**  
 концентрирование 140  
 отделение от америция 92  
 калифорния 90  
 плутония 140  
 рекомендуемые сорбенты 17, 79, 92, 102, 144
- Маргапец**  
 концентрирование при определении в вольфраме 139  
 породах 139  
 природных водах 129—131  
 углях 139

фториде аммония 139  
рекомендуемые сорбенты 20, 21,  
24, 27, 29, 77, 79, 92, 93, 96,  
98, 106, 145

**Медь**  
концентрирование при определе-  
нии в  
вольфраме 139  
графите 139  
породах 139  
природных водах 129—131  
промышленных продуктах 139  
фториде аммония 139  
обнаружение на сорбенте 98, 117  
отделение от других элементов  
86—90  
рекомендуемые сорбенты 20—24,  
26, 27, 29, 77—79, 91—98, 99—103,  
105—111, 142  
условия концентрирования на сор-  
бенте ПОЛИОРГС VIII 123  
устойчивость комплексов 66

**Молибден**  
концентрирование при определе-  
нии в  
породах 139  
природных водах 129—131  
сплавах 139  
сталих 139  
углях 139  
отделение от меди 88  
рекомендуемые сорбенты 17, 20,  
26, 29, 79, 97, 100, 105, 145

**Мышьяк**  
концентрирование при определе-  
нии в  
продуктах питания 139  
промышленных продуктах 139  
речной воде 131  
отделение от сурьмы 88  
рекомендуемые сорбенты 21, 29,  
106, 107, 144

**Никель**  
концентрирование при определе-  
нии в  
вольфраме 139  
геологических объектах 139  
породах и углях 139

природных водах 129, 139  
отделение от других элементов  
86—88  
рекомендуемые сорбенты 20—24,  
26, 27, 29, 77, 78, 91, 93, 94—  
97, 100, 106, 145  
устойчивость комплексов 66

**Ниобий**  
концентрирование при определе-  
нии в  
породах 139  
природных водах 130, 131  
рудах 139  
обнаружение на сорбенте 117  
отделение от  
других элементов 86  
тантала 83, 99  
рекомендуемые сорбенты 17, 23,  
26, 29, 79, 97, 100, 103, 144

**Олово**  
отделение от сурьмы 88  
рекомендуемые сорбенты 20, 23,  
29, 77, 97, 106, 144

**Платиновые металлы**  
концентрирование при определе-  
нии в  
биологических материалах 138  
геологических материалах 137  
железистых продуктах 137  
концентратах 137  
породах, рудах 133, 134, 136  
промышленных продуктах 136,  
137  
сульфатных растворах 135  
отделение  
палладия от родия 138  
платины, палладия и золота от  
родия 138  
родия от платины и палладия  
137  
разделение 86—90, 109, 141  
рекомендуемые сорбенты 17, 18,  
20, 21, 24, 29, 77—79, 95, 97—  
99, 102—108, 110, 145

**Плутоний**  
рекомендуемые сорбенты 17, 79,  
102, 144

- Протактиний**  
отделение от других элементов 89  
рекомендуемые сорбенты 17, 79, 102, 144.
- Разделение 80 сл.**  
сорбцией на сорбенте модифицированное ПВС-волокну, платины и родия 141  
с аминоазоокси-группами, меди и железа 141  
с пропилендиаминтетраацетатными группами, урана, тория и циркония 141  
Dowex A-1, урана, тория и РЗЭ 140
- Редкоземельные элементы**  
концентрирование при определении в  
минеральных объектах, породах 139  
морской воде 130  
отделение от других элементов 86, 89, 90  
рекомендуемые сорбенты 17, 21, 23, 77, 79, 92, 102, 143
- Рений**  
рекомендуемые сорбенты 23, 78, 145
- Ртуть**  
концентрирование при определении в  
морской воде 129, 130  
продуктах питания 139  
промышленных продуктах 139  
отделение от других элементов 88  
рекомендуемые сорбенты 20, 22—24, 27, 29, 77, 79, 95, 96, 99, 105, 106, 109, 110
- Свинец**  
концентрирование при определении в  
вольфраме 139  
породах 139  
природных водах 129—131  
продуктах питания 139  
углях 139
- фториде аммония 139**  
отделение от других элементов 86, 88, 89  
рекомендуемые сорбенты 24, 26, 29, 77, 91—93, 96, 97, 105—107
- Серебро**  
концентрирование при определении в  
минеральных объектах, породах, рудах 134  
морской воде 131  
отделение от других элементов 87, 88  
рекомендуемые сорбенты 17, 20—22, 24, 27, 79, 92, 95, 97, 98, 100, 102, 104, 106, 107, 142  
условия концентрирования на сорбенте ПОЛИОРГС VIII 123
- Скандий**  
концентрирование при определении в  
породах 139  
природных водах 129  
отделение от РЗЭ 90  
рекомендуемые сорбенты 108
- Сурьма**  
концентрирование при определении в  
промышленных продуктах 139  
речной воде 131  
разделение Sb(III) и Sb(V) 100  
рекомендуемые сорбенты 21, 23, 26, 29, 97, 100, 107, 145
- Таллий**  
рекомендуемые сорбенты 20, 143
- Тантал**  
концентрирование при определении в  
минералах, рудах 139  
природных водах 130  
отделение от ниобия 89  
рекомендуемые сорбенты 23, 26, 29, 79, 104, 144
- Титан**  
концентрирование при определении в породах и углях 139  
отделение от других элементов 86, 87

- рекомендуемые сорбенты 20, 26, 29, 77, 94, 96, 98, 144
- Торий**  
 концентрирование при определении в породах и углях 139  
 отделение от других элементов 86—88, 90  
 рекомендуемые сорбенты 17, 21, 23, 26, 29, 79, 102, 108, 117, 143, 144
- Уран**  
 концентрирование при определении в породах 139  
 природных водах 128—131  
 углях 139  
 отделение от других элементов 86—88, 90  
 рекомендуемые сорбенты 17, 22—24, 26, 27, 29, 77, 79, 97, 98, 100, 102, 117, 144
- Хелатообразующие группы. 12 сл., 77—79
- Хелатообразующие сорбенты амидный 47  
 разделение элементов 88  
 А-5, А-6, А-7 А-8 54  
 применение 133  
 АНКБ-2 42  
 селективность 68  
 применение 130, 132  
 разделение элементов 90  
 АНКБ-10, АНКБ-35, АНКБ-50 40  
 кислотно-основные свойства 61  
 сорбируемые элементы 20  
 устойчивость комплексов 66  
 гуанидиновый 47, 110  
 разделение палладия и платины 88  
 β-дикетонный 46  
 для обнаружения и разделения элементов 117  
 комплексит ЦГ 44, 98  
 селективность 68  
 разделение элементов 88  
 комплекситы с группами азосалициловой кислоты (ПСААК) 42  
 селективность 68
- сорбируемые элементы, 23, 77  
 круп-полиамид 55, 109  
 разделение элементов 90  
 методы синтеза 25 сл.  
 поликонденсация 27 сл.  
 полимераналогичные превращения 30 сл.  
 полимеризация винильных производных 37 сл.  
 Мтилон Т 50, 105  
 применение 133  
 названия и марки 40—55  
 на основе  
 полистирола 17, 18  
 сополимеров глицидилметакрилата 24  
 сополимеров стирола 20—23  
 основные типы 39 сл.  
 ПАР-целлюлоза 26, 52  
 ПВБ-МП (ПОЛИОРГС IV) 46, 98  
 синтез 33  
 сорбируемые элементы 20, 78  
 применение 133, 135, 136  
 пирогаллолформальдегидная смола 43, 100  
 синтез 29  
 сорбируемые элементы 29  
 применение 130, 132, 139  
 прокатехинформальдегидная смола 43  
 сорбируемые элементы 29  
 полиакриламидоксимы 45, 96  
 применение 130  
 поли (N-акрилоиламминометил)меркаптоацетамид 49, 109  
 селективность 68  
 полиарсеназо см. полистиролазоарсеназо  
 полигидроксамовый 44, 96  
 разделение элементов 88  
 поликомплексоны 40  
 полимерные имидазолкарбоновые кислоты 42  
 селективность 68  
 полимерные комплексоны с группами аминоктилфосфиновой кислоты 55  
 полимерные матрицы 16 сл.  
 полинитроксамминазо 53, 103

применение 133, 138  
сорбируемые элементы 17  
ПОЛИОРГС IV см. ПВБ-МП  
ПОЛИОРГС V, применение 133, 137  
ПОЛИОРГС VI 46, 98  
применение 133, 137  
ПОЛИОРГС VII 45  
ПОЛИОРГС VIII, условия концентрирования меди и серебра 123  
полистириленаспарагиновая кислота 41  
полистиролазоарсеназо (полиарсеназо) 53, 102  
кислотно-основные свойства 61  
синтез 31  
сорбируемые элементы 17  
применение 138, 139, 140  
разделение элементов 89  
устойчивость комплексов 66.  
полистиролазоантипирип 47  
применение 139  
сорбируемые элементы 18  
полистиролазо-2,3-диоксиафталин 54  
применение 139  
сорбируемые элементы 17  
полистиролазоимидазол 54, 102  
сорбируемые элементы 18  
полистиролазо-о-оксифениларсоновая кислота 52, 104  
применение 89  
сорбируемые элементы 17  
полистиролазо-ПАР 52, 102  
применение 139  
сорбируемые элементы 17  
полистиролазороданин 51, 103  
применение 134  
сорбируемые элементы 17  
полистиролазотиазадитион-2,4 55  
применение 134  
полистирол-DMAVR 52  
сорбируемые элементы 69  
полистирол-Chel-1 41  
сорбируемые элементы 23  
полистирол-Тигон 43  
сорбируемые элементы 23  
политиоксин 53, 104

сорбируемые элементы 17  
поли(триаминофенол)глиоксаль), применение 130  
полишиффовы основания 47  
полученные методом конденсации 29  
применение  
для разделения 86—90, 140, 141  
при определении благородных металлов 132 сл.  
при определении микроэлементов в  
природных водах 126 сл.  
природных и промышленных объектах 138 сл.  
рекомендуемые для концентрирования и разделения 142—145  
свойства  
аналитические 91 сл.  
кинетические 70 сл.  
кислотно-основные 58 сл.  
комплексообразующие 62 сл.  
регенерационные 72  
физико-химические 56 сл.  
с группами  
азороданина, целлюлозный 51  
обнаружение серебра 117  
2(3)-аланин-N,N-диуксусной кислоты 40  
амидоксимными, волокнистый 45  
аминоазоокси- 21, 53  
разделение меди и железа 141  
синтез 33  
аспарагиновой кислоты 41  
синтез 38  
арсеназо, волокнистый 53, 102  
применение 128, 130, 139  
гексилтиогликолятными 49, 106  
гидроксамовыми 44, 97  
диаминодибензо-18-краун-6 109  
дималенилиантарнокислого гидрида 42, 94  
диоксимными 45  
1,8-диоксиафталин-О,О-диуксусной кислоты 41, 94  
разделение элементов 83, 86  
дитиокарбамидными 50, 107  
применение 130, 132  
разделение Cr(III)—Cr(VI) 90



селективность 68  
дифенилкарбазидными 48, 110  
изонитрозоацетамидными 44, 97  
селективность 68  
сорбируемые элементы 22  
кетонаминокарбоксыльными 41  
меркапто- 50  
сорбируемые элементы 24  
N-метилглюкаминowymi 47, 110  
мяшьяковокислыми 52  
применение 131  
селективность 68  
1-нитрозо-2-нафтаола и 2-нитро-  
зо-1-нафтаола 55, 108  
нитрозорезорциновыми 22  
разделение кобальта и железа  
окисными 45  
оксиосимными 45, 97  
применение 139  
разделение элементов 89  
o-(2-оксифенилазо)бензойной  
кислоты 54, 104  
разделение элементов 89  
8-оксихинолина 44, 95  
разделение элементов 87  
селективность 68  
синтез 29  
сорбируемые элементы 20, 26,  
29, 77  
устойчивость комплексов 66  
ПАР 52  
сорбируемые элементы 22  
2,6-пиридиндикарбоновой кисло-  
ты 42, 93  
разделение элементов 85, 86  
пирогаллола, целлюлозный 43,  
100  
сорбируемые элементы 26  
пирокатехин-О,О-диуксусной  
кислоты 41, 94  
разделение элементов 86  
пропилендиаминтетрауксусной  
кислоты 40, 93  
разделение элементов 87, 141  
селективность элементов 68  
роданина 51  
салициловой кислоты 42  
сорбируемые элементы 29  
целлюлозный 26, 42, 87, 100

сульфофенилметилпиразолона 47  
тиазолиновыми, тиазольными 51,  
99  
сорбируемые элементы 22  
тиоамидными, ПВС-волокно 50,  
106  
применение 133, 141  
разделение платины и родия  
141  
тиогидантоиновыми 51, 99  
селективность 68  
сорбируемые элементы 22  
тиолевыми 49  
сорбируемые элементы 21  
тиогликолитными 49, 106  
разделение элементов 88  
тиосемикарбазида 52  
тиофосфорсодержащие 55  
2,4,6-триамино-1,3,5-триазина  
49, 109  
фенилаланиновыми 47, 111  
применение 131  
формазаповыми 48, 108  
сорбируемые элементы 21  
фосфорнокислыми 55  
хинолиламиноазо- 21  
хромотроповой кислоты 43  
циклических эфиров 55  
цистеина 50, 95  
ЭДТА 40  
селективность 68  
сорбируемые элементы 21  
целлюлозный 41, 93  
устойчивость комплексов 66  
ряды 68  
сорбционная емкость 56 сл., 59  
N-фенилгидроксамовый 45, 97  
ХКА-1, ХКА-2 40  
ХМС-8-АХ 46, 99  
применение 133, 138  
разделение элементов 83, 87  
сорбируемые элементы 20  
ЦИМДУ 40  
сорбируемые элементы 27  
Chel-1-целлюлоза 41  
сорбируемые элементы 27  
Chelex 100, 40, 91  
применение 129, 131, 139

разделение элементов 86  
сорбируемые элементы 20  
Chromotrop-целлюлоза 43, 101  
    применение 130  
    сорбируемые элементы 26  
DMABR-целлюлоза 27, 51  
Dowex A-1 40, 91  
    применение 130, 139, 140  
    разделение элементов 86  
    селективность 68  
    сорбируемые элементы 20  
    эффективность извлечения мик-  
    роэлементов 120  
GMA—EDMA 46  
    сорбируемые элементы 24  
GMA—EDMA—DEA 46  
    сорбируемые элементы 24  
GMA—EDMA—EDA 46  
    разделение Rh(III)—Ir(IV) 90  
    сорбируемые элементы 24  
GMA—EDMA—IDAA 40, 92  
    разделение элементов 86  
    селективность 68  
    сорбируемые элементы 24  
GMA—EDMA—Sal 24  
Hурпан-целлюлоза 54, 105  
    применение 128, 130  
    синтез 35  
    сорбируемые элементы 27, 69  
    условия концентрирования мик-  
    роэлементов 120  
IDA 40  
    сорбируемые элементы 20  
    устойчивость комплексов 66  
Salen-целлюлоза 47, 101  
Sel K-5 48  
SPHERON OXIN 44, 96  
    применение 139  
SPHERON SALYCYL 42  
SPHERON TIOL 49, 107  
    применение 131  
SRAFION NMRR 49, 105  
    применение 134, 137  
    сорбируемые элементы 20  
Тигон-целлюлоза 43  
    селективность 68  
    сорбируемые элементы 26  
Wofatit MC-50, 40, 92  
    кислотно-основные свойства 61

применение 139  
разделение элементов 86  
Хром  
    концентрирование при определе-  
    нии в  
        морской воде 129  
        промышленных продуктах 139  
отделение от других элементов 86  
разделение Cr(III)—Cr(VI) 90  
рекомендуемые сорбенты 23, 78, 110  
Цинк  
    концентрирование при определе-  
    нии в  
        породах 139  
        природных водах 129—131  
        промышленных продуктах 139  
        углях 139  
отделение от других элементов  
    86—89  
рекомендуемые сорбенты 21—24,  
    29, 77, 79, 143  
устойчивость комплексов 66  
Цирконий  
    концентрирование при определе-  
    нии в  
        породах, рудах, минералах 139  
        природных водах 130  
отделение от  
    гафния 84, 86  
    других элементов 86—88  
рекомендуемые сорбенты 17, 22, 26,  
    29, 79, 93—95, 97, 100, 102, 117,  
    144  
Щелочноземельные элементы  
    концентрирование при определе-  
    нии в  
        вольфраме 139  
        солях 139  
разделение 83, 86  
рекомендуемые сорбенты 20, 21,  
    23, 26, 29, 79, 92, 101, 109, 142,  
    143  
устойчивость комплексов 66  
Щелочные элементы  
    разделение 109  
рекомендуемые сорбенты 29, 109,  
    142

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие к серии «Аналитические реагенты» . . . . .	5
От авторов . . . . .	7
Введение . . . . .	8
Глава I. Основные типы сорбентов и методы их синтеза . . .	11
Введение . . . . .	11
Хелатообразующие группы . . . . .	12
Полимерные матрицы . . . . .	16
Методы синтеза сорбентов . . . . .	25
Основные типы хелатообразующих сорбентов . . .	39
Глава II. Физико-химические свойства хелатообразующих сорбентов . . . . .	56
Сорбционная емкость . . . . .	56
Кислотно-основные свойства . . . . .	58
Комплексообразующие свойства . . . . .	62
Селективность . . . . .	66
Кинетические свойства . . . . .	70
Химическая и механическая стойкость и регенерационные свойства сорбентов . . . . .	72
Глава III. Аналитические свойства хелатообразующих сорбентов . . . . .	74
Области применения . . . . .	74
Избирательное концентрирование . . . . .	75
Разделение элементов . . . . .	80
Аналитические свойства отдельных хелатообразующих сорбентов . . . . .	91
Глава IV. Применение сорбционных методов концентрирования и разделения . . . . .	112
Введение . . . . .	112
Выбор сорбента и подготовка его к работе . . . . .	113
Подготовка растворов . . . . .	114
Способы выполнения концентрирования и разделения . . . . .	115
Условия концентрирования и разделения . . . . .	118
Определение элементов после концентрирования или разделения . . . . .	123
Применение хелатообразующих сорбентов при определении микроэлементов в природных водах . . . . .	126

Применение хелатообразующих сорбентов при определении благородных металлов . . . . .	132
Применение хелатообразующих сорбентов при определении микроэлементов в природных и промышленных объектах . . . . .	138
Применение хелатообразующих сорбентов для разделения элементов . . . . .	140
<b>Литература . . . . .</b>	<b>148</b>
<b>Предметный указатель . . . . .</b>	<b>164</b>

Галина Владимировна Мисосдова  
Сергей Борисович Саввин

**ХЕЛАТООБРАЗУЮЩИЕ СОРБЕНТЫ**  
Серия «Аналитические реагенты»

*Утверждено к печати  
Научным советом по аналитической химии  
и ордена Ленина Институтом геохимии  
и аналитической химии им. В. И. Вернадского  
Академии наук СССР*

Редактор издательства *Т. Н. Теплова*  
Художник *В. Г. Виноградов*  
Художественный редактор *С. А. Литвак*  
Технические редакторы *С. Г. Тихомирова, Е. Н. Естьянова*  
Корректоры *Н. Г. Васильева, Н. И. Казарина*

ИБ № 27695

Сдано в набор 26.09.83  
Подписано к печати 11.04.84  
Т-05646. Формат 60×90<sup>1/16</sup>  
Бумага для глубокой печати  
Гарнитура обыкновенная  
Печать высокая  
Усл. печ. л. 41 Уч.-изд. л. 42,6. Усл. кр. отт. 11,25  
Тираж 1250 экз. Тип. зак. 3561  
Цена 1 р. 90 к.

Издательство «Наука»  
117864 ГСП-7, Москва В-485, Профсоюзная ул., 90  
2-я типография издательства «Наука»  
121099, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10