

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Химический факультет
Кафедра аналитической химии

На правах рукописи

Архипова Анна Александровна

**СОРБЕНТЫ, НЕКОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
 β -ДИКЕТОНАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Цизин Г. И.

Москва - 2015.

Оглавление

Введение	6
Глава 1. Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов на малополярных сорбентах (обзор литературы)	11
1.1. Сорбенты для извлечения элементов в виде гидрофобных комплексов	14
1.1.1. Октадецилсиликагель и его аналоги	15
1.1.2. Органополимерные сорбенты	19
1.1.2.1. Политетрафторэтилен и его аналоги	19
1.1.2.2. Сополимеры стирола с дивинилбензолом	22
1.1.2.3. Другие полимерные сорбенты	25
1.1.3. Углеродные сорбенты	29
1.2. Способы получения модифицированных сорбентов и концентрирования элементов на неполярных сорбентах	30
1.3. Способы проведения десорбции, интегрирование концентрирования в цикл анализа	34
1.4. Применение для анализа реальных объектов	37
1.5. Выводы к главе 1	37
Глава 2. Экспериментальная часть	47
2.1. Растворы, реагенты, сорбенты	47
2.2. Аппаратура	49
2.3. Методика проведения эксперимента	52
2.3.1. Получение сорбентов извлечением реагента из раствора	52
2.3.2. Получение импрегнированных сорбентов	52
2.3.3. Сорбция лантана на модифицированных сорбентах	52
2.3.4. Извлечение лантана в виде комплексов с β -дикетонами, полученных в потоке	53
2.3.5. Десорбция и определение РЗЭ	53
2.3.6. Получение динамических выходных кривых	54
2.4. Объекты анализа	54
Глава 3. Выбор органического реагента для концентрирования РЗЭ	57

в виде гидрофобных комплексов на обращенно-фазных сорбентах	
3.1. Сорбция реагентов на неполярных сорбентах	59
3.2. Получение импрегнированных сорбентов	64
3.3. Исследование сорбции лантана на модифицированных сорбентах	65
3.4. Исследование вымывания реагента с поверхности сорбента	74
3.5. Изучение морфологии поверхности модифицированных сорбентов	79
3.6. Исследование сорбентов методом ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК-НПВО)	81
3.7. Выводы к главе 3	84
Глава 4. Выбор неполярной матрицы и способа концентрирования РЗЭ	88
4.1. Изучение сорбции реагента (ФМБП) на различных малополярных матрицах	92
4.2. Сравнение эффективности извлечения лантана на сорбентах, модифицированных разными способами	95
4.2.1. Сравнение эффективности сорбентов, содержащих одинаковое количество реагента	95
4.2.2. Сравнение «динамически модифицированных» и импрегнированных сорбентов	100
4.3. Извлечение лантана в виде комплексов с реагентом, полученных смешением потоков	105
4.4. Выводы к главе 4	109
Глава 5. Сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в морских водах	110
5.1. Сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морских водах (off-line вариант)	111
5.1.1. Метрологические характеристики определения РЗЭ при вводе малых объемов сильноокислых и спиртовых концентратов в спектрометр	113
5.1.2. Методика сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в водах (off-line вариант). Анализ объектов	119
5.2. Проточное сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морских водах	123

5.2.1. Метрологические характеристики проточного определения РЗЭ. Анализ объектов	129
5.3. Выводы к главе 5	131
ОБЩИЕ ВЫВОДЫ	133
Список литературы	135

Список аббревиатур и условных обозначений, используемых в работе:

- 5-Br-ПАДАФ – 2-(5-бromo-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенол;
- 8-ГХ – 8-гидроксихинолин;
- АА – ацетилацетон;
- АФ – фтомно-флуоресцентный метод;
- ДДТК – диэтилдитиокарбамат;
- ДДТФ – диэтилдитиофосфат
- ИСП-АЭС – атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- ИСП-ОЭС – оптическая эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- ИСП-МС – масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой;
- МИБК – метилизобутилкетон;
- НН – 1-нитрозо-2-нафтол;
- ПААС – атомная абсорбция с пламенной атомизацией;
- ПАН – 1-пиридилазо-2-нафтол;
- ПАР – 4-(2-пиридилазо)резорцин;
- ПДТК – пирролидиндитиокарбамат;
- ПШУ – пенополиуретан;
- ПТФА – пивалоилтрифторацетон;
- ПТФЭ – политетрафторэтилен;
- ТТФА – теноилтрифторацетон;
- РФА – рентгенофлуоресцентный анализ.
- ССПС – сверхсшитый полистирол;
- СФ – спектрофотометрия;
- УР – узелковый реактор;
- ФМБП – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он;
- ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота;
- ЭТААС – атомная абсорбция с электротермической атомизацией;

Введение

Актуальность темы. Разработка новых способов сорбционного концентрирования микрокомпонентов из растворов нацелена на улучшение метрологических характеристик гибридных и комбинированных методов анализа, расширение числа определяемых веществ и круга анализируемых объектов. Эффективность применения сорбентов для концентрирования веществ определяется, в том числе, способом получения сорбентов. В этом аспекте перспективны сорбенты, быстро и просто получаемые нековалентной иммобилизацией реагентов на поверхности распространенных матриц – неорганических оксидов, углеродных и полимерных материалов.

Опубликовано большое число статей и обзоров, посвященных получению и использованию сорбентов на основе неполярных матриц с нековалентно иммобилизованными реагентами для концентрирования органических и неорганических веществ. Однако в этих работах практически не рассмотрены аспекты выбора сорбентов и реагентов с точки зрения их гидрофобности и способности к специфическим и неспецифическим взаимодействиям при модификации поверхности. Нет данных о сравнении эффективности сорбентов, полученных разными способами (возможно получение модифицированных сорбционным способом и импрегнированных сорбентов), а также о выборе наиболее эффективных приемов их использования (сорбция на предварительно модифицированных сорбентах, сорбция комплексов металл-реагент, полученных в растворе в потоке на немодифицированных сорбентах и т.д.). Часто отсутствуют данные об устойчивости модифицированных сорбентов в проточных системах анализа.

Цель работы. Цель работы состояла в разработке методических подходов к получению и применению сорбентов с нековалентно иммобилизованными β -дикетонами для динамического концентрирования редкоземельных элементов (РЗЭ).

Конкретные задачи исследования были следующими:

- изучение влияния состава малополярных матриц и структурных характеристик их поверхности на эффективность и устойчивость модифицированных сорбентов;

- изучение влияния гидрофобности реагента, используемого для модифицирования, на эффективность и устойчивость модифицированных сорбентов;
- сравнение эффективности сорбентов, полученных разными способами (сорбцией реагента и импрегнированием), по отношению к РЗЭ, а также выбор эффективных приемов концентрирования РЗЭ;
- разработка способов концентрирования редкоземельных элементов из морской воды, а также изучение возможности сорбционно-ИСП-МС определения этих элементов, в том числе проточного и автоматизированного.

Научная новизна. Получен ряд высокоэффективных сорбентов на основе малополярных сорбентов разной природы с нековалентно иммобилизованными реагентами.

Исследована сорбция β -дикетонов (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП), теноилтрифторацетона, пивалоилтрифторацетона), образующих устойчивые комплексы с РЗЭ, из водных и водно-спиртовых растворов на неполярных сорбентах (гексадецилсиликагеле S_{16} , сверхсшитом полистироле, поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) в динамических условиях. Показано, что наибольшая емкость сорбентов, модифицированных сорбцией из водной среды, достигается при использовании реагентов средней гидрофобности.

Проведено сравнение эффективности извлечения РЗЭ из растворов на модифицированных сорбентах, полученных извлечением реагентов из водного раствора и импрегнированием реагентов на неполярных матрицах, а также с использованием различных процедур концентрирования, в том числе при извлечении комплексов РЗЭ с β -дикетонами, полученных в потоке, на указанных неполярных матрицах. Показано, что сорбенты, полученные извлечением реагента из раствора, существенно более эффективны и устойчивы, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Установлено, что РЗЭ наиболее эффективно извлекаются из больших объемов растворов на сверхсшитом полистироле с сорбированным ФМБП; для количественного извлечения РЗЭ из малых объемов круг сорбентов и процедур концентрирования расширяется.

Практическая значимость. Предложены эффективные сорбенты для концентрирования РЗЭ из растворов, нековалентно модифицированные β -дикетонами и устойчивые в условиях динамического концентрирования.

Разработаны методики высокочувствительного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морской воде, включающие off-line и on-line концентрирование элементов на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Сорбенты на основе неполярных матриц (гексадецилсиликагеля, углеродных материалов, сверхсшитого полистирола, поливинилиденфторида) с нековалентно иммобилизованными β -дикетонами и способы их получения.
2. Результаты исследования извлечения РЗЭ в системах аналит – реагент – неполярная матрица. Выбор наиболее эффективной сорбционной системы.
3. Способы концентрирования РЗЭ в предложенных системах.
4. Методики сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в природных водах, в том числе проточного и автоматизированного.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012» (Москва, 2012), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012), Втором Съезде аналитиков России (Москва, 2013), IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 2014» (Калининград, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ (5 статей, из списка ВАК – 4, и 5 тезисов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (194 наименования) и приложений. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 20 таблиц.

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи:

1. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Новые сорбционные системы для концентрирования и определения редкоземельных элементов в растворах. / В кн. «Всероссийская научная школа по аналитической спектроскопии. Краснодар, Россия, 23-29 сентября 2012. Материалы научной школы». Краснодар: ООО «Альталюкс». С. 266 – 270.
2. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 203 – 209.
3. Бикмуллина А.Р., Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И. Сорбция комплекса европия(III) с ацетилацетоном на гидрофобизированном кремнеземе и на сверхсшитом полистироле. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 210 – 215.
4. Архипова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в обращено-фазных системах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Вып. 2. С. 65 – 74.
5. Arkhipova A., Statkus M., Tsyisin G., Zolotov Yu.A. Different approaches to solid-phase extraction of lanthanum with low-polar sorbents: comparison of dynamic coating, impregnation and on-line mixing. // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 729 – 734.

Тезисы докладов:

1. Терещенкова А.А. (Архипова А.А.), Кагазежева З.Г. Концентрирование редкоземельных элементов из растворов в виде комплексов с органическими реагентами на гидрофобных сорбентах. / В кн. «Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012»». Секция Химия, Москва, МГУ, 9 – 13 апреля 2012 г., С. 63.
2. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Цизин Г.И. Спектрофотометрическое и ИСП-МС определение РЗЭ после концентрирования на обращенно-фазных сорбентах в виде гидрофобных комплексов. / В кн.

«Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, Россия, 23-29 сентября 2012. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 76.

3. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Динамическое сорбционное концентрирование РЗЭ на малополярных сорбентах в виде комплексов с β -дикетонами / В кн. «Второй съезд аналитиков России. Москва, Россия, 23-27 сентября 2013. Тезисы докладов». С. 217.

4. Архипова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Большов М.А., Цизин Г.И. Сорбционно-масс-спектрометрическое определение редкоземельных элементов в морских водах. / В кн. «IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». Калининград, 22-28 июня 2014 г. Тезисы докладов». Калининград: Издательство БГА РФ. С. 8.

5. Архипова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Большов М.А., Цизин Г.И. Выбор органического реагента, сорбента и процедуры концентрирования для определения редкоземельных элементов в природных водах. / В кн. «Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, Россия, 28 сентября – 04 октября 2014. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО Альталюкс. С. 27.

Глава 1. Концентрирование элементов в виде гидрофобных комплексов на малополярных сорбентах (обзор литературы)

В химическом анализе часто необходимо применять процедуры пробоподготовки, прежде всего в тех случаях, когда прямой анализ образца невозможен из-за матричного влияния или недостаточной чувствительности используемого метода определения. Пробоподготовка обычно включает разделение и концентрирование компонентов методами соосаждения, ионного обмена, жидкостной экстракции, электролиза и т.д. В последнее время широко используют сорбционное концентрирование, обеспечивающее высокие степени извлечения аналитов и быстрое разделение компонентов пробы, а также весьма технологичное, особенно при использовании в проточных системах анализа.

Для концентрирования элементов предложено большое число сорбентов, в первую очередь ионообменных [1] и комплексообразующих [2]. Несмотря на доступность, хорошо изученные и прогнозируемые свойства, ионообменные сорбенты редко используют для концентрирования микроэлементов, например из природных вод, из-за их невысокой селективности. Чаще применяют более селективные комплексообразующие сорбенты, позволяющие в частности, отделять аналиты от обычных макрокомпонентов – щелочных и щелочноземельных элементов. Как правило, используют сорбенты с привитыми функциональными группами; такие сорбенты весьма устойчивы и при концентрировании микрокомпонентов из больших объемов растворов, и при многократном использовании, например в проточных системах анализа. Однако привить к поверхности «удобных» матриц можно не всякие функциональные группы, кроме того, необходимость химического синтеза неизбежно приводит к удорожанию привитых сорбентов. Для десорбции элементов требуется разрушить устойчивые твердофазные комплексы, что возможно только в «жестких» условиях: применяют 1 – 4 М растворы минеральных кислот или растворы с высоким содержанием более «сильных» комплексообразующих реагентов. Это усложняет определение элементов в концентратах спектрофотометрическими, электрохимическими и многими атомно-спектрометрическими методами.

В связи с этим для разделения/концентрирования элементов удобнее использовать сорбенты с нековалентно иммобилизованными комплексообразующими реагентами [3]. Нековалентное закрепление реагентов привлекательно, в первую очередь, из-за простоты получения сорбентов – не требуется проводить многостадийный и часто затратный органический синтез; выбор реагентов и матриц для закрепления (обычно ионообменников или малополярных сорбентов) шире, чем при синтезе сорбентов с привитыми группировками, поэтому потенциально возможно решение большего числа задач. Кроме того, после извлечения элементов на сорбентах с нековалентно иммобилизованными реагентами десорбцию не обязательно проводить с разрушением комплексов элементов; возможна десорбция и с использованием других более «мягких» приемов, например полярными органическими растворителями. К недостаткам таких сорбентов, особенно при извлечении элементов из больших объемов раствора, следует отнести возможность вымывания реагента в процессе концентрирования.

Исходя из общих соображений, следует заключить, что в таких системах могут протекать следующие процессы (рис. 1.1):

- при модифицировании поверхности сорбента реагент распределяется между раствором и поверхностью сорбента (1);
- при сорбции ионов металлов на поверхности модифицированного реагентом сорбента возможно образование комплекса металл-реагент на поверхности сорбента (2);
- возможен переход реагента с поверхности сорбента в фазу раствора и образование комплекса металл-реагент в растворе с последующим распределением комплекса элемента между раствором и поверхностью сорбента (3);
- при образовании комплексов с использованием процедуры смешения потоков металл и реагент, находящиеся в фазе раствора, образуют комплекс, который сорбируется на поверхности сорбента (4);
- при сорбции возможна конкуренция между комплексами металл-реагент и самим реагентом (5).

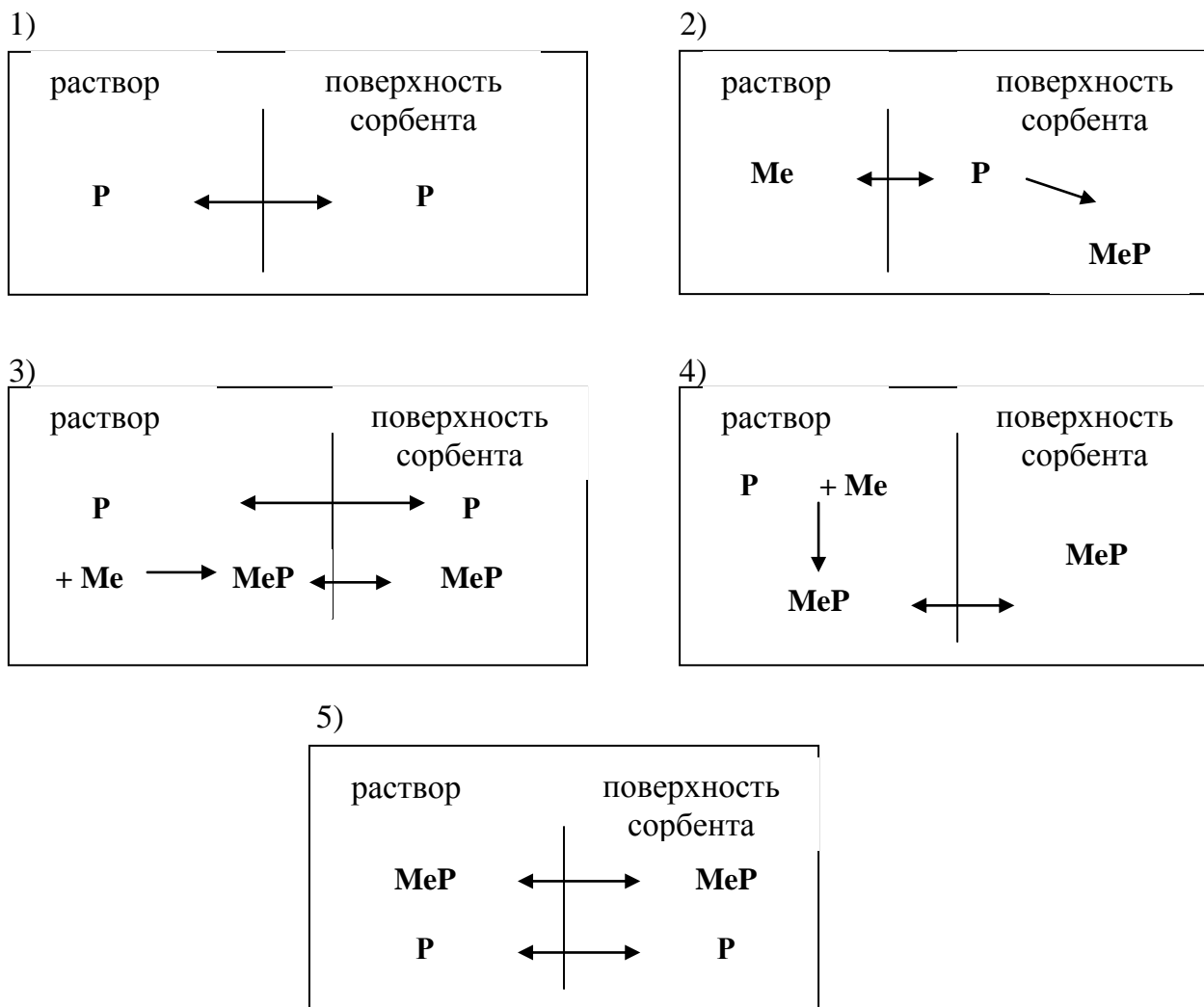


Рис. 1.1. Возможные процессы, протекающие в сорбционной системе: P – реагент, Me – ион металла, MeP – комплекс металл-реагент.

Реагенты закрепляют на поверхности неполярных матриц разными способами, чаще всего сорбцией реагента из раствора в статическом или динамическом режиме [4, 5]. Другой способ – импрегнирование, т.е. принудительное закрепление реагента на матрице после упаривания нанесенного на эту матрицу раствора реагента в легколетучем растворителе [6, 7]. Извлечение элементов из растворов на полученных сорбентах возможно традиционными способами – в статическом режиме при перемешивании раствора и сорбента, в динамическом режиме при пропускании раствора через слой сорбента, а также получением комплексов элемента с реагентом в потоке с последующим пропусканием раствора через немодифицированный малополярный сорбент [8, 9].

И способ получения сорбента, и способ извлечения элементов на модифицированном сорбенте влияют на эффективность извлечения элементов (степень извлечения, допустимый объем анализируемого раствора, скорость пропускания раствора в динамических условиях и др.). Несмотря на большое число опубликованных работ по получению и использованию нековалентно модифицированных сорбентов (см., например, обзоры [10 – 12]), обычно не сравнивают устойчивость сорбентов, полученных разными способами, а также эффективность концентрирования элементов с использованием различных приемов.

С точки зрения выбора условий определения элементов в концентрате, да и самого метода определения, важен также состав десорбирующего раствора. При использовании нековалентно модифицированных сорбентов элементы десорбируют растворами сильных минеральных кислот [13, 14], а также полярными органическими растворителями [15, 16] (или определяют непосредственно в фазе сорбента, исключая стадию десорбции [17]). Состав концентрата напрямую зависит от состава десорбирующего раствора и существенно влияет на метрологические характеристики при определении элементов такими методами, как, например, ИСП-МС [18].

Настоящий обзор посвящен обсуждению способов получения и применения нековалентно модифицированных сорбентов, выбора состава десорбирующих растворов, а также областей использования осуществляемого таким образом концентрирования микроэлементов для последующего их определения спектрометрическими методами. В обзоре рассматриваются: неполярные сорбенты-матрицы для получения нековалентно модифицированных сорбентов; приемы извлечения элементов на таких сорбентах, а также в виде неполярных комплексов; применение сорбентов с иммобилизованными комплексообразующими реагентами для анализа реальных объектов.

1.1. Сорбенты для извлечения элементов в виде гидрофобных комплексов

Неполярные, или, строго говоря, малополярные сорбенты многочисленны и разнообразны. Правильный выбор матрицы для нековалентной иммобилизации реагента может оказывать решающее влияние на свойства модифицированного

продукта – сорбента для концентрирования элементов. К сожалению, выбору матриц для нековалентного закрепления реагентов в литературе уделено недостаточное внимание.

В работах по сорбционному концентрированию элементов в виде гидрофобных комплексов на обращенно-фазных сорбентах в качестве неполярной матрицы использовали неорганические (силикагели с привитыми алкильными группами), органополимерные (сополимеры стирола и дивинилбензола различной степени сшивки, политетрафторэтилен и его аналоги, пенополиуретаны), а также углеродные сорбенты (активные угли, сажи) и другие сорбенты.

1.1.1. Октадецилсиликагель и его аналоги

Для концентрирования элементов часто применяют силикагели с привитыми алкильными группами (C_3 , C_4 , C_8 , C_{18} и т.д.). Они выгодно отличаются от других неорганических и полимерных сорбентов: не подвергаются набуханию, обеспечивают высокую скорость установления сорбционного равновесия (что объясняется жесткостью каркаса и малой толщиной привитого слоя), обладают механической прочностью и химической стойкостью, возможностью легкой и полной десорбции сорбированных компонентов небольшими объемами растворителей [19 – 21]. Механизм сорбции на силикагелях с привитыми алкильными группами сложен, в основном известны три вида взаимодействия: адсорбция молекул на внешней поверхности привитого слоя, адсорбция молекул привитым слоем и взаимодействие привитых молекул с остаточными силанольными группами поверхности [22].

Силикагели с алкильными группами применяли для концентрирования элементов в виде комплексов с различными реагентами (такие комплексы получали как в потоке, так и в статических условиях), элементы также извлекали на нековалентно модифицированных алкилсиликагелях.

Октадецилсиликагель применяли для извлечения некоторых элементов из водных растворов в виде комплексов с органическими реагентами. Комплексы железа(II и III) с феррозином, кобальта с NH₃, ионные ассоциаты комплексов кобальт–нитрозо–R–соль с тетрабутиламмонием, комплексы As(III), Cd, Cu и Pb с ДДТК или ДДТФ, полученные в потоке, концентрировали на колонке

с порошкообразным сорбентом (размер частиц 40 – 60 мкм) [23-32]. Показано, что перечисленные гидрофобные соединения количественно извлекаются на колонках с 15 мг сорбента при скорости пропускания раствора 2 – 10 мл/мин. Перед проведением десорбции колонку промывали деионизованной водой для удаления маточного раствора. Аналиты десорбировали 100 мкл этанола, а также этанолом с добавкой 1%-й HNO_3 и метанолом. В полученных растворах элементы определяли методами ПААС или ЭТААС.

Элементы концентрировали в виде комплексов, полученных на поверхности октадецилсиликагеля. Так, сорбент, модифицированный феррозином, использовали в проточной системе для концентрирования железа(II и III) в виде гидрофобных комплексов [33]. Через колонку, заполненную сорбентом, пропускали раствор хлорида натрия, а затем – феррозина. Содержание реагента в растворе, полученном на выходе из колонки, определяли по собственному светопоглощению. Стабильное значение величины светопоглощения свидетельствовало о насыщении колонки реагентом. Через колонку, заполненную модифицированным сорбентом, пропускали анализируемый раствор, содержащий аналиты, со скоростью 2 мл/мин и десорбировали комплексы 80%-м метанолом. В полученном растворе железо определяли спектрофотометрически при длине волны 280 нм. Железо(III) определяли после его восстановления аскорбиновой кислотой. Конструкция проточно-инжекционной системы предполагает наличие дегазующих фильтров на пути потока десорбирующего раствора, что позволяет исключить формирование пузырьков воздуха и снижение скорости потока.

Октадецилсиликагель, импрегнированный ЭДТА [34], использовали для селективного концентрирования свинца в широком диапазоне кислотности (0,075 – 3 М HNO_3). Свинец десорбировали раствором того же реагента (0,03 М, рН 10,5) и определяли ПААС методом.

Формы элементов определяли в морской воде после концентрирования в виде гидрофобных комплексов на октадецилсиликагеле спектрофотометрически или с применением метода ЭТААС [35 – 38]. ДДТФ комплексы мышьяка(III) получали в потоке, количественно извлекали на микроколонках и десорбировали 4 %-й HCl [35]. Мышьяк(V) определяли после его восстановления до мышьяка(III) сульфитом натрия в статических условиях. В поток концентрата вводили

боргидрид натрия, после чего раствор поступал в газо-жидкостный сепаратор для выделения гидрида мышьяка (арсина). Арсин в токе азота пропускали через щелочной раствор йода. Мышьяк определяли спектрофотометрически после получения синей формы молибдомышьяковой кислоты.

Для определения форм хрома ЭТААС методом получали ДДТК комплексы хрома(VI) при pH 1 – 2 и хрома(III) при pH 4 – 9 [36, 37]. Комплексы хрома десорбировали этанолом в политетрафторэтиленовый капилляр, вырезали из потока часть, содержащую зону концентрата с наибольшим содержанием аналита (40 мкл), которую направляли в электротермический атомизатор.

Гидрофобные комплексы меди и кадмия получали также в статических условиях и извлекали на октадецилсиликагеле [39]. К аликвоте анализируемого раствора в автоматическом режиме добавляли раствор реагента –ПДТК, после чего полученный раствор, содержащий комплексы металлов, пропускали через колонку с сорбентом. Комплексы десорбировали метанолом и определяли элементы методом ЭТААС.

Предпринята попытка выбора эффективных сорбционных систем для концентрирования элементов путем выбора реагента / сорбента / десорбирующего раствора [40 – 43]. Так, медь и свинец концентрировали на октадецилиликагеле в виде комплексов с ДДТК, 8-ГХ, ПАР, ПАН и дитизоном [40, 41]. Комплексы элементов десорбировали растворителями различной полярности – метанолом, этанолом, пропан-1-олом и бутан-1-олом. Элементы определяли методом ПААС. Показано, что использование хелатообразующего реагента ПАН и десорбирующего раствора – метанола позволяет достигать наиболее низких пределов обнаружения аналитов.

Выбирали наиболее эффективный органический реагент для извлечения кадмия из природной воды [42]. Комплексы кадмия с ПАР и 2-(2-пиридилазо)-5-диметиламинофенолом получали в потоке, концентрировали на микроколонке, заполненной октадецилсиликагелем, десорбировали метанолом и определяли кадмий методом ЭТААС. Пределы обнаружения кадмия в морской воде составили 4 и 1,7 нг/л при использовании ПАР и 2-(2-пиридилазо)-5-диметиламинофенола, соответственно.

Сорбент, реагент и десорбирующий раствор выбирали для количественного извлечения Cd, Co, Cu, Pb, Ni и Fe(III) из морской воды [43]. Элементы концентрировали в виде комплексов с пирролидиндитиоформиаом на поверхности октадецилсиликагеля и полимерных сорбентов Amberlite XAD 2 (сополимер стирола и дивинилбензола) и XAD 7 (полиакрилат). Элементы или комплексы элементов десорбировали смесью азотной и соляной кислот, а также ацетонитрилом и метанолом. Степень извлечения элементов составляла 90-95%. Показано, что при однократной процедуре удастся количественно десорбировать только кадмий с поверхности октадецилсиликагеля и сорбента Amberlite XAD 7. Другие элементы количественно десорбировали только после повторной процедуры. Эффективность процедуры пробоподготовки (концентрирования) оценивали по достигаемым пределам обнаружения, что, на наш взгляд, некорректно, – условия проведения концентрирования существенно различались.

Ртутьсодержащие соединения концентрировали на октадецилсиликагеле в виде комплексов с ПДТК [44]. Комплексы десорбировали смесью метанол–ацетонитрил–вода, после чего концентрат поступал в колонку для хроматографического разделения. Ртуть определяли методом ААС с холодным паром.

Гидрофобные комплексы селена концентрировали на дисках (фильтрах) на основе кремнезема [45]. К преимуществам сорбентов такой формы по сравнению с набивными колонками относят быстроту обработки реагентом, минимальную возможность засорения взвешенными частицами и компонентами матрицы, малый объемом пустот, а также высокое значение удельной поверхности. Диски помещали в термостат (80⁰С) и с помощью мультишприцевой бюретки с программируемой скоростью (1,5 мл/мин) последовательно подавали органический реагент (2,3-диаминонафталин), анализируемый раствор, содержащий селен, и десорбирующий раствор (ацетонитрил). Для количественной оценки сорбции и десорбции селена применяли ААС и флуориметрию.

Таким образом, кремнеземные сорбенты, в частности октадецилсиликагель, часто используют для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов. Для концентрирования элементов поверхность сорбента чаще всего модифицируют сорбционным способом в статических или динамических условиях.

Известны работы и по использованию импрегнированного реагентами октадецилсиликагеля. Элементы извлекали и в виде комплексов, полученных в потоке.

Существенным недостатком кремнеземных сорбентов является недостаточная гидролитическая стабильность, особенно в щелочной среде.

1.1.2. Органополимерные сорбенты

1.1.2.1. Политетрафторэтилен и его аналоги

Использование ПТФЭ и его аналогов, в первую очередь в виде капилляров, для сорбционного концентрирования ультрамалых количеств элементов в виде гидрофобных комплексов весьма распространено и является альтернативой концентрированию на микроколонках.

Узелковый реактор представляет собой тефлоновый капилляр, длиной обычно 1 – 2 м, связанный в узлы фиксированного диаметра, находящиеся на определенном расстоянии друг от друга (рис. 1.2). Такая конструкция позволяет значительно увеличить средний радиальный поток и, соответственно, центробежные силы в потоке, что способствует адсорбции нейтральных молекул на внутренних стенках реактора за счет молекулярной сорбции. Извлечение аналитов при высокой скорости потоков позволяют достичь высоких коэффициентов концентрирования в единицу времени. Кроме того, нет необходимости наполнять колонку адсорбционным материалом, что упрощает процедуру анализа. ПТФЭ не разрушается под действием концентрированных растворов неорганических кислот и щелочей, что позволяет десорбировать аналиты «жесткими» элюентами.

УР часто используют в проточных системах для динамического сорбционного концентрирования. Например, его применяли для извлечения элементов из водных растворов в виде комплексов с органическими лигандами в потоке. Комплексы Pt, Rh и Pd с диэтилмочевинной, кадмия и меди с ДДТК, As(III), Cu, Ni, V, Co, Nb, Mo, In, Sb и Bi с ПДТК, кадмия с ФМБП, кадмия с 5-Br-ПАДАФ, ионные ассоциаты анионных комплексов кобальт – нитрозо-R-соль с тетрабутиламмонием и палладий – тиоционат-ион с 1,4,7,10,13,16-

гексаоксициклооктадеканом, полученные в потоке, концентрировали на поверхности внутренних стенок УР [46 – 54]. В зависимости от типа детектора, эти соединения десорбировали этанолом, МИБК, 4-метил-2-пентаноном, метанолом с добавкой 1%-й HNO_3 при определении элементов ЭТААС и ПААС методами, а также растворами азотной кислоты разной концентрации – при определении методами ИСП-АЭС и ИСП-МС. Чтобы избежать смешения фаз между стадиями сорбции и десорбции, капилляры продували воздухом. Использование УР позволяло концентрировать аналиты при высокой скорости пропускания раствора, что значительно сокращало время анализа по сравнению с колоночным вариантом. В большинстве работ общее время концентрирования не превышает 60 с, а в сочетании с современными инструментальными методами детектирования производительность анализа составляла 30 – 40 образцов/ч.



Рис. 1.2. Узелковый реактор из фторопластового капилляра

Показано, что степень извлечения ПДТК комплексов Co(II) , Cr(VI) , Cu(II) , Ni и Pb(II) , полученных в потоке, на стенках УР может быть существенно (в два раза) повышена за счет дискретного ввода порций образца по сравнению с непрерывным вводом того же объема образца [55, 56]. При дискретном вводе после пропускания каждой порции раствора УР продували воздухом. Причина увеличения эффективности извлечения комплексов элементов не ясна, возможно, это связано с «выталкиванием» образующихся гидрофобных веществ на поверхность раздела жидкость/воздух, образованием собственной фазы (пленки) на этой границе с дальнейшим переходом пленки на высушенную воздухом поверхность УР.

Предпринята успешная попытка применения факторного планирования с использованием алгоритма Бокс-Бехнкена для выбора условий концентрирования

кадмия и свинца [57 – 59] в виде комплексов с ПАН, полученных в потоке, на поверхности внутренних стенок УР. Варьировали скорости потока аналита и реагента, концентрацию органического реагента, кислотность среды, скорость потока десорбирующего раствора, определяющих величину аналитического сигнала.

Для увеличения производительности анализа возможно проведение концентрирования и детектирования «параллельно» друг другу (во время детектирования аналиты извлекают из следующего образца) [60 – 63]. Это важно особенно в тех случаях, когда время детектирования достаточно продолжительно. Такой прием использовали, например, при определении висмута; висмут концентрировали в виде комплексов с диэтилдитиоформиаом на внутренних стенках УР [60, 61].

Изучена зависимость эффективности извлечения элементов в виде гидрофобных комплексов на поверхности внутренних стенок УР от типа используемого реагента [64 – 67] и процедуры концентрирования [68]. Так, исследована сорбция кобальта на поверхности внутренних стенок УР, предварительно модифицированных производными 8-ГХ (ГХ, 2-метил-8-ГХ, 5,7-дихлоро-2-метил-8-ГХ, 5,7-дибромо-8-ГХ, 5-сульфо-7-йодо-8-ГХ, 5-сульфо-8-ГХ), различающимися по своей гидрофобности и кислотно-основным свойствам [64]. Показано, что время модифицирования сорбента зависит от гидрофобности реагента, на него также может оказывать влияние наличие в структуре реагента заместителей, вызывающих стерические затруднения в процессе его закрепления на стенках УР. Устойчивость образуемого кобальтом комплекса зависит от кислотно-основных свойств реагента. Для повышения чувствительности, а также снижения потерь аналита за счет вымывания, предложено промывать УР раствором реагента после проведения сорбции. Наиболее высокая степень извлечения кобальта получена при использовании 8-ГХ и 2-метил-8-ГХ.

Изучали влияние природы органического реагента на извлечение Cu, Mn и Ni из природной воды в виде комплексов, полученных в потоке, на внутренних стенках УР [66]. Сравнивали величины степени извлечения и коэффициентов концентрирования. Показано, что применение ПДТК позволяет достичь более низких пределов обнаружения, чем использование 8-ГХ.

Сравнивали эффективность извлечения малых количеств меди и марганца из природной воды в виде комплексов с ФМБП при использовании разных способов концентрирования. Показано, что извлечение элементов на модифицированном реагентом УР более эффективно (достигается большая чувствительность определения), чем при получении комплексов элементов в потоке [68].

Сравнивали коэффициенты концентрирования, достигаемые при использовании узелкового и волнообразного (змеевидного) реакторов при концентрировании ряда микроэлементов [67]. Использовали реакторы одинаковой длины (150 см). ПДТК комплексы элементов получали в статических условиях в растворе, затем пропускали через реакторы и десорбировали элементы 2%-й HNO_3 . Концентраты вводили в плазму масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой. Коэффициенты концентрирования всех элементов были выше при использовании УР.

Стружку ПТФЭ, полиэтилена и полиэфиркетона также использовали для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов [69 – 75]. Стружку получали на токарном станке и перед использованием промывали последовательно этанолом, 1 М HNO_3 , дистиллированной водой, затем плотно упаковывали в колонку. Стружка ПТФЭ характеризуется высокой механической и химической стойкостью, практически неограниченным сроком службы, возможностью проводить концентрирование при высокой скорости пропускания растворов.

Для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов ПТФЭ также использовали в виде волокон [76] или гранул [77]. Применение колонок, заполненных гранулами, волокнами или даже кусочками ПТФЭ капилляра позволяет повысить степень извлечения аналитов за счет увеличения удельной поверхности сорбента и, соответственно, снизить пределы обнаружения.

1.1.2.2. Сополимеры стирола с дивинилбензолом

Сополимеры стирола с дивинилбензолом применяют в качестве матриц довольно часто. Модифицированные сорбенты получали на основе сорбентов Amberlite XAD 4, Amberlite XAD 16, ПС-ДВБ MN 200, Chromosorb 105 и Chromosorb 102. Свойства этих матриц – механическая прочность, химическая устойчивость, набухаемость, скорость установления сорбционного равновесия –

зависят от степени сшивки полимера (содержания дивинилбензола). Такие сорбенты использовали для сорбции гидрофобных комплексов элементов в статических и динамических условиях, показана возможность их регенерации и многократного использования.

Использовали и Amberlite XAD 4 ($S_{уд}=750 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор} = 100 \text{ А}$) [78 – 80]. Комплексы металлов получали в статических условиях [79] или на поверхности импрегнированных сорбентов [80, 81]. Элементы платиновой группы концентрировали в виде ДДТК комплексов, полученных в статических условиях добавлением навески органического реагента к аликвоте анализируемого раствора, содержащего хлорид олова(II) и соляную кислоту [78]. Полученный раствор, содержащий комплексы металлов, пропускали через колонку, заполненную сорбентом. Аналиты десорбировали раствором гидроксида аммония, который содержал 12% (по объему) органического реагента. Элементы определяли методами ИСП-МС и ЭТААС. Тяжелые металлы (Cd, Co, Cu и Zn) определяли после их концентрирования на Amberlite XAD 4, импрегнированном органическим реагентом. Импрегнированный сорбент получали добавлением навески сорбента к аликвоте органического реагента (2,6-дигидроксифенил-диазаминоазобензола) в ацетоне. Полученную смесь разбавляли деионизованной водой и перемешивали в течение 3 ч. Полученный сорбент отфильтровывали, промывали деионизованной водой, высушивали и использовали для дальнейших исследований [80–79]. Сорбент, импрегнированный дибензоилметаном, получали после добавления аликвоты реагента в легколетучем растворителе к навеске сорбента и выдерживания полученной смеси до полного испарения растворителя [81–80]. Сорбент промывали деионизованной водой, высушивали и использовали в дальнейшей работе.

Amberlite XAD 16 ($S_{уд}= 800 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор}= 150 \text{ А}$) использован для концентрирования хрома в виде комплексов с 4-(2-тиазолилазо)-резорцином, полученных в статических условиях при десятикратном избытке реагента [81]. Суммарная степень извлечения хрома после сорбции и десорбции этанолом не превышала 80%, увеличения степени извлечения достигали уменьшением скорости пропускания раствора через колонку с сорбентом. Хром определяли методом ПААС.

Полимер ПС-ДВБ MN 200, или ССПС ($S_{уд}=800 - 1000 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор}=10 - 1000 \text{ А}$), отличается от сополимеров стирола с дивинилбензолом со средней и низкой степенью сшивки сформированной сверхсшитой полистирольной сеткой. ССПС получают не сополимеризацией мономеров, а путем сшивания растворенных или сильно набухших цепей полистирола большим числом жестких мостиков-распорок. В качестве сшивающих агентов обычно используют производные ароматических углеводов или другие соединения, легко реагирующие с полистиролом в присутствии катализаторов. Этот полимер перспективен для сорбционного концентрирования гидрофобных веществ, в том числе комплексов элементов. Например, его применяли для концентрирования Pd, Pt и Rh [82, 83]. Элементы извлекали на поверхности ССПС в виде ионных ассоциатов с н-октилдиэтилентриамином, полученных в потоке. Для десорбции использовали метанол или этанол, содержащие 1 М HCl. Элементы определяли методом ПААС.

Сорбенты типа *Chromosorb* (Chromosorb 102, Chromosorb 105) применяют в газовой хроматографии для разделения смесей органических соединений. В последние годы увеличилось число работ, в которых такие сорбенты использовали и для проточного сорбционного концентрирования. Самые высокие адсорбционные характеристики имеет Chromosorb 105 ($S_{уд}=650 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор}=550 \text{ А}$). Например, его применяли для извлечения меди из природной воды в виде комплексов с пирокатехиновым фиолетовым, которые получали в статических условиях, добавляя к анализируемому раствору аликвоту раствора органического реагента (рН 5,0 – 8,0). Раствор, содержащий комплексы меди, пропускали через колонку, заполненную Chromosorb 105, а затем десорбировали медь 1 М HNO₃ [84].

Chromosorb 102 ($S_{уд}=350 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор}=85 \text{ А}$) применяли при определении свинца в образцах почвы и воды [85, 86]. Аналиты (Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Ni и Pb) извлекали на колонке в виде ДДТК и ПДТК комплексов, полученных в растворе статических условиях [85] и в потоке [86], десорбировали комплексы этанолом и определяли элементы методом ПААС.

1.1.2.3. Другие полимерные сорбенты

Для извлечения элементов в виде гидрофобных комплексов использовали и другие полимерные сорбенты.

Нейлон (полиамид). Работ по использованию нейлона для сорбционного концентрирования элементов немного, несмотря на то, что по своим характеристикам при концентрировании гидрофобных веществ волокна нейлона не уступают ПТФЭ и его аналогам. Так, волокна нейлона использовали для концентрирования висмута в виде комплексов с висмутолом I в проточной системе [87]. Гидрофобные комплексы получали в потоке, извлекали на нейлоне, после чего колонку с сорбентом промывали бидистиллированной водой для удаления компонентов матрицы. Для десорбции использовали 15%-ю HCl, в концентрат добавляли 0,1%-й раствор тетраборгидрида калия для получения гидрида висмута и определяли элемент АФ методом.

В качестве аналога УР из ПТФЭ предложен нейлоновый реактор, представляющий собой трубку (шланг) из нейлонового волокна [88]. Такой реактор применяли, например, для концентрирования переходных элементов в виде гидроксокомплексов. Так, при определении железа в водопроводной воде смешивали потоки пробы и буферного раствора с рН 9,8, а полученные гидроксокомплексы извлекали на внутренних стенках нейлонового реактора. Железо десорбировали раствором соляной кислоты и определяли методом ПААС. В работе сравнивали степень извлечения железа при использовании разных по составу буферных растворов – аммонийного, боратного и фосфатного. Показано, что только использование аммонийного буферного раствора позволяет достичь количественного извлечения железа.

Полихлортрифторэтилен. Использовали колонки, заполненные гранулами полихлортрифторэтилена, которые обладали высокой химической и механической стойкостью, не требовали предварительной подготовки и стадии активации поверхности [89]. Так, ПДТК комплексы меди, полученные в потоке, извлекали на такой колонке, десорбировали МИБК и определяли содержание меди в концентрате методом ПААС [89]. Время концентрирования составляло 1 мин, производительность анализа достигала 40 образцов/ч.

Полиэтилен. Порошкообразный полиэтилен (0,25 – 0,40 мм) использовали для концентрирования алюминия в виде комплексов с хромазуолом S из растворов с высоким солевым фоном [90]. Сравнивали эффективность извлечения алюминия при использовании двух процедур получения таких комплексов: в потоке и в растворе в статических условиях с последующим пропусканием через колонку с сорбентом. Показано, что только при получении комплексов в потоке алюминий количественно извлекается на колонке с 0,3 г полиэтилена, высокий солевой фон не мешает извлечению. Комплексы алюминия с хромазуолом S десорбировали раствором 0,03%-й HNO_3 в этаноле и определяли содержание алюминия фотометрически при 575 нм.

Полиэфиркетон представляет собой гидрофобный полукристаллический, термопластичный и коммерчески доступный полимер, характеризующийся высокой механической прочностью и температурой плавления, устойчивый к воздействию сильных минеральных кислот. Этот полимер в виде стружек, гранул, капилляров в виде УР также использовали и для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов.

Например, такой капилляр, модифицированный в динамических условиях ПДТК, использовали для концентрирования ряда элементов (Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, In, Ni, Pb, Pd, Pt, Tl, V и Zn) из природной воды [91, 92]. Свинец в виде комплексов с диэтилдитиоформиатом, полученных в потоке, концентрировали из водных растворов на стружках полиэфиркетона [93]. Выбирали условия для максимального извлечения аналита, для этого варьировали кислотность среды, концентрацию реагента, состав десорбирующего раствора, скорость потока. Показано, что, несмотря на ряд достоинств, использование капилляров из полиэфиркетона, также как и из ПТФЭ, не позволяет достигать высоких степеней извлечения элементов. Применение стружек и гранул из полиэфиркетона дает возможность несколько повысить степень извлечения, однако даже в этом случае более эффективны другие неполярные сорбенты (силикагели, активные угли и т.д.).

Пенополиуретан. Пенополиуретаны – пористые сорбенты с мембранной структурой, гидрофобная полимерная матрица которых содержит такие полярные группы, как уретановая, амидная, сложноэфирная, простая эфирная, мочевиная, что позволяет использовать их для эффективной сорбции как полярных, так и

неполярных веществ. Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемого вещества внутрь сорбента [94]. Первые работы по использованию ППУ для сорбционного концентрирования элементов опубликованы относительно недавно [95 – 99]. К основным достоинствам этих материалов можно отнести их низкую стоимость, отсутствие необходимости в предварительной подготовке, а также невысокое противодействие при прохождении жидкости.

Колонку с измельченным ППУ использовали для концентрирования цинка и железа в виде комплексов с тиоцианатом, свинца с ДДТК [98]. Аналиты десорбировали этанолом или ацетоном с добавкой 2%-й HNO_3 . В концентратах элементы определяли методами ЭТААС и ПААС. Аналогичную колонку применяли также для отделения алюминия от матричных компонентов [98]. Через колонку пропускали раствор, содержащий алюминий, другие элементы и органический реагент (тиоцианат калия). Мешающие определению алюминия ионы элементов удерживались на колонке в виде комплексов с тиоцианатом. Алюминий определяли в очищенном растворе фотометрически в виде комплексов с метилтимоловым синим при 528 нм. Перед каждым последующим циклом анализа колонку промывали смесью этанол-вода (1:1) с добавкой 1%-й HCl при скорости потока 3,5 мл/мин в течение 2 мин.

Немодифицированные таблетки из ППУ использовали для концентрирования селена (IV) при анализе почвы и пищевых добавок в виде 4,5-бензпиазоселенола, полученного по реакции с 2,3-диаминофенолом [100, 101]. Комплексы получали в растворе смешением растворов аналита и реагента с последующим нагреванием полученной реакционной смеси на водяной бане в течение 5 мин. Комплексы извлекали на поверхности немодифицированного ППУ в статических условиях. Селен определяли флуориметрически.

Никель и хром(III, VI) извлекали в виде гидрофобных комплексов на ППУ, предварительно модифицированном родамином 6Ж, дифенилкарбазидом и диметилглиоксимом [102 – 104]. Модифицирование ППУ, а извлечение комплексов элементов проводили в статических условиях. Элементы определяли флуориметрически.

Oasis HLB. Гидрофобно-гидрофильный Oasis HLB – коммерчески доступный макропористый полимерный сорбент, представляющий собой

поли(дивинилбензол)-СО-N-винилпирролидон ($S_{уд}=831 \text{ м}^2/\text{г}$, $d_{пор}=82 \text{ А}$), гидрофильный компонент которого (N-винилпирролидон) обеспечивает хорошую смачиваемость и высокую скорость массопереноса, а липофильный (дивинилбензол) – удерживание веществ обращенной фазой. Oasis HLB часто использовали для сорбционного концентрирования ряда органических веществ из водных растворов. Известны работы, в которых этот сорбент применяли и для извлечения элементов. Так, колонку, заполненную гранулами Oasis HLB, применяли для концентрирования свинца и кадмия в виде нейтральных комплексов с диэтилдитиоформиаом, полученных в потоке [105]. Аналиты десорбировали органическим растворителем (показана возможность использования для десорбции этанола, ацетонитрила, МИБК) и определяли методом ПААС.

Целлюлоза. Целлюлоза – природный полимер, химический состав и строение макромолекул которого определяется особенностями биохимического синтеза. Немодифицированная целлюлоза способна сорбировать как гидрофобные, так и гидрофильные соединения, что обуславливает возможность получения большого числа сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами. Для концентрирования элементов целлюлозу применяют в виде порошка и волокон. Целлюлоза обладает высокой проницаемостью и удельной поверхностью, которая может увеличиваться под влиянием разных жидких сред, что облегчает ее модификацию и обеспечивает хорошие кинетические характеристики сорбентов, полученных на ее основе [106].

Элементы концентрировали на поверхности импрегнированной целлюлозы в виде бумаги. Перед иммобилизацией бумагу замачивали в воде, подсушивали, а затем обрабатывали растворами реагентов или комплексами реагентов с определяемыми металлами. Такой прием использовали, например, при определении германия(IV) и титана(VI) в виде комплексов с фенилфлуороном в сточных и природных водах [107].

Элементы – As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V и Zn – извлекали из природных вод в виде ПДТК комплексов на немодифицированной порошкообразной целлюлозе [108] и целлюлозных фильтрах, покрытых тонким слоем парафина [109]. Те же элементы, а также Al, Be, Ge, Mo и Ga концентрировали в виде комплексов с ДДТК, ПАН, ПАР, дитизоном, хромазуолом S на поверхности

целлюлозы, предварительно модифицированной органическим реагентом в динамических условиях [110 – 112].

1.1.3. Углеродные сорбенты

Для концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов применяют активные угли, углеродные молекулярные сита, графитированные сажи и, в последнее время, углеродные нанотрубки и фуллерены.

Активные угли представляют собой малополярные матрицы с сильно развитой пористой структурой (размер пор 0,6 – 200 нм). Процесс получения активных углей основан на сжигании (карбонизации) растительных (древесина, косточки плодов фруктовых деревьев) или синтетических (фенолформальдегидные смолы) материалов с последующей высокотемпературной активацией парами воды в присутствии углекислого газа. Активные угли характеризуются высокой удельной поверхностью (800 – 1000 м²/г), что обуславливает их высокую адсорбционную активность. Активные угли применяли в виде порошков, гранул или волокон.

Комплексы молибдена с купфероном, а также никеля с 1-пиридилазо-2-нафтолом получали в статических условиях, добавляли навеску активного угля и встряхивали полученную смесь на вибросмесителе в течение 30 мин [113, 114]. Сорбент отфильтровывали, высушивали и десорбировали элементы азотной кислотой. Элементы определяли методом ПААС.

Показано, что комплексы олова(II) с метиленовым синим и висмута с тиомочевинной, полученные в статических условиях, количественно извлекаются на колонке с 0,1 г активного угля при скорости пропускания раствора 1 мл/мин [115, 116]. Соединения десорбировали 2 мл этанола, а также раствором диметилформамида, содержащим 23 г/л бромида натрия. В полученных концентратах элементы определяли спектрофотометрически.

Модифицированные в статических условиях 4-(2-тиозолилазо)резорцином и ДДТК активные угли использовали для извлечения As(III), Cd, Cu и Pb из водных растворов [117, 118]. Сорбенты получали, добавляя к аликвоте раствора реагента навеску сорбента, перемешивали полученную смесь на вибросмесителе в течение четырех часов, выдерживали еще 24 ч, после чего сорбент отфильтровывали,

промывали дистиллированной водой, высушивали и помещали в колонку. Показано, что аналиты количественно извлекаются на колонке с 0,5 г сорбента при скорости пропускания раствора 1 мл/мин. Для десорбции использовали растворы кислот – HCl, HNO₃, H₃PO₄, CH₃COOH. Элементы в полученных концентратах определяли ПААС методом.

Реже встречаются работы, в которых гидрофобные комплексы металлов с органическими реагентами получали и извлекали на поверхности активных углей в потоке. Так, свинец извлекали из вод на активном угле в виде ДДФ комплексов, полученных смешением потоков анализируемого раствора и органического реагента в среде 0,1 М HCl [119]. Комплексы десорбировали этанолом, концентрат поступал в распылитель ПААС спектрометра.

Фуллерен C₆₀ применяли для извлечения Cd, Pb и Ni из водных растворов [120, 121]. Аналиты количественно извлекали в виде комплексов с ДДТК и десорбировали МИБК или метанолом.

Вспененный графит (exfoliated graphite) использовали для концентрирования палладия в виде комплексов с ДДТК, полученных в потоке [122]. Комплексы эффективно сорбируются при pH 7,0 и слабо при pH 5,0, не десорбируются метанолом, но количественно десорбируются при введении в метанол 0,01 М HCl.

Для концентрирования элементов из водных растворов в последнее время стали применять углеродные нанотрубки [123]. В связи с тем, что углеродные нанотрубки обладают высокой поверхностью и регулируемым поверхностным зарядом, их можно использовать для получения нековалентно модифицированных сорбентов. Так, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn, а также некоторые редкоземельные элементы извлекали в виде комплексов с ПДТК из растворов [124 – 129]. Комплексы десорбировали этанолом, метанолом или разрушали азотной кислотой. В концентрате элементы определяли методами ПААС и ИСП-АЭС.

1.2. Способы получения модифицированных сорбентов и концентрирования элементов на неполярных сорбентах

Сорбенты, нековалентно модифицированные органическими реагентами, получают разными способами. Так, импрегнированные сорбенты получали после упаривания нанесенного на эту матрицу раствора реагента в легколетучем

растворителе. Раствор реагента наносили на поверхность сорбента с помощью пипетки [80, 130] или смешивали с навеской сорбента в стеклянной пробирке [3, 6, 34, 81, 131]. В качестве растворителя использовали этанол, толуол или хлороформ. После полного испарения растворителя полученный сорбент перемешивали и помещали в колонку (сухим способом или в виде суспензии). Однако получаемые таким способом сорбенты характеризуются невысокой устойчивостью (1 – 3 цикла сорбция-десорбция) [4].

Модифицированные сорбенты также получали сорбцией реагента на поверхности носителя из водной или водно-органической среды в динамических или в статических условиях [5, 64 – 67, 91, 92, 132]. Такие сорбенты также могут быть неустойчивыми, реагент может вымываться в процессе концентрирования аналитов. К аликвоте раствора реагента (обычно водного) добавляли навеску сорбента и либо встряхивали смесь на вибросмесителе в течение определенного времени [78, 84, 85, 133], либо выдерживали эту смесь в течение более продолжительного времени без перемешивания [39, 108, 109, 117, 118, 134]. Сорбент отфильтровывали, промывали дистиллированной водой, высушивали и помещали в колонку.

Устойчивость модифицированных сорбентов изучали путем поочередного добавления навески модифицированного сорбента к аликвоте разных растворителей. Смеси встряхивали на вибросмесителе, сорбент отфильтровывали и определяли содержание реагента в фильтрате. По отношению исходной концентрации и концентрации реагента, оставшегося на сорбенте, судили об устойчивости сорбента в том или ином растворителе.

Гидрофобные комплексы элементов с органическими реагентами для извлечения на малополярных сорбентах получают несколькими способами. Такие комплексы получали в растворе (в статических условиях [40, 82, 87, 93 115, 116] или в потоке [9, 13 – 16, 23 – 31, 35 – 38]), затем извлекали на поверхности немодифицированного сорбента в статических или динамических условиях. Комплексы также образуются на поверхности сорбентов, предварительно модифицированных (в статических или динамических условиях) комплексообразующими реагентами. Известны немногочисленные работы, в

которых элементы концентрировали на сорбенте, образующемся в процессе сорбции.

Несколько примеров. Растворы, содержащие реагент (ФМБП) и ионы металлов (Eu, La и Yb), смешивали, создавая оптимальное для комплексообразования значение pH среды, затем извлекали полученные комплексы на октадецилсиликагеле в статических или в динамических условиях. Элементы/комплексы элементов десорбировали растворами минеральных неорганических кислот (азотная кислота) или полярными органическими растворителями (метанол). Элементы определяли методами ПААС, ИСП–АЭС, ИСП–МС [135, 136]. Для выбора оптимальных условий извлечения варьировали соотношение концентраций аналит – реагент, pH образования комплекса, время достижения равновесия в статическом варианте сорбции или скорость пропускания раствора, содержащего комплексы элементов, в динамическом режиме. Контролировали степень извлечения металла на стадии сорбции, степень десорбции, однако чаще условия оптимизировали по величине аналитического сигнала [137].

Комплексы Cd, Co, Cu и Zn с ПДТК получали в потоке смешением растворов аналита и реагента непосредственно перед колонкой с сорбентом [138]. Такой способ имеет ряд достоинств по сравнению с получением комплексов в статических условиях – за счет снижения потерь аналита из-за сорбции гидрофобных комплексов на стенках посуды и шлангов, требуемых малых объемов аналита и реагента, возможности автоматизации процедуры концентрирования. Аналогичный подход применяли, в первую очередь, в проточных системах анализа [139 – 141]. В этом случае необходимо, чтобы образование комплексов элементов проходило быстро (как и сорбция этих комплексов), обратимо, при высокой скорости пропускания раствора через сорбент. Свойства сорбента не должны меняться после многократных циклов сорбции и десорбции.

Схема концентрирования элементов в виде комплексов, полученных в потоке, представлена на рис. 1.3. При получении комплексов в потоке значительную роль играет выбор конструкции смесителя, а также длина капилляра от смесителя до колонки и его форма. Проточная система обычно включает перистальтический или плунжерный насос, восьми – или шестиканальный

кран/клапан, управляемый с помощью встроенного компьютера или вручную и колонку для концентрирования.

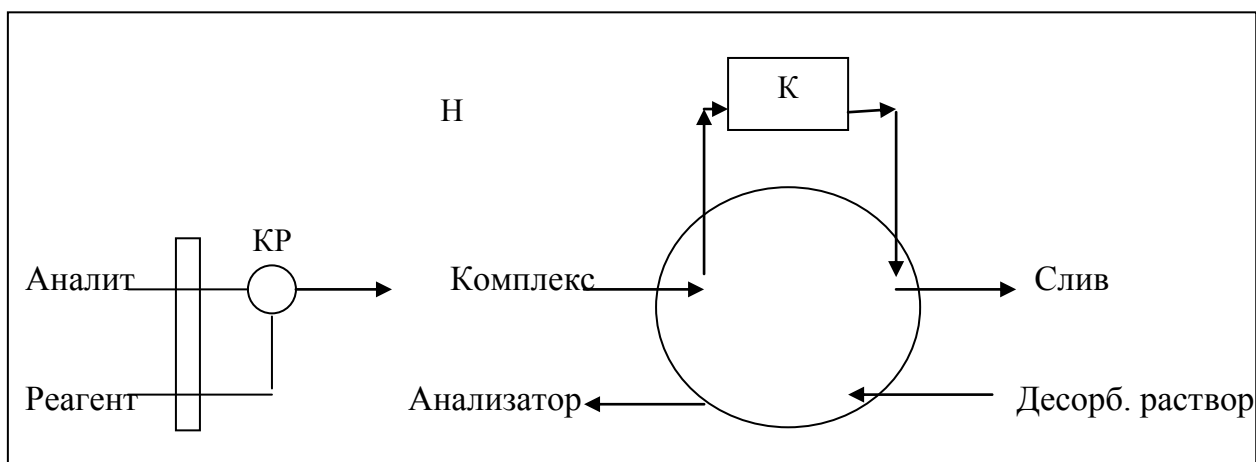


Рис. 1.3. Схематическое изображение процедуры получения гидрофобных комплексов в потоке

КР–трехходовой клапан, К–колонка для концентрирования, Н – перистальтический или вакуумный насос.

Предложен способ концентрирования, основанный на извлечении гидрофобных комплексов элементов, полученных в потоке, на малополярном сорбенте, который образуется в том же потоке [142, 143]. Образование сорбента и извлечение на нем аналита происходит после смешения потоков растворов катионного ПАВ, водного раствора аналитов, ион-парного (или комплексообразующего) реагента и осадителя. Полученный осадок – малополярный сорбент с извлеченными аналитами – улавливали на фильтре-микроколоне. Элементы десорбировали раствором минеральной кислоты (без растворения осадка) или растворяли осадок полярным растворителем в потоке. Такой подход применяли для извлечения Co, Ni и РЗЭ в виде комплексов с ПАН из вод. В качестве катионного ПАВ использовали додецилтриметиламмония бромид, в качестве осадителя – гексафторфосфат натрия. Элементы определяли методами ПААС или ИСП-АЭС.

Элементы также концентрировали в виде гидрофобных комплексов на октадецилсиликагеле, предварительно модифицированном сорбционным способом

в динамических условиях [144, 145]. Для концентрирования палладия и платины сорбент модифицировали раствором N,N-диэтил-N'-бензоилмочевины, ртути – O,O-диэтилдитиофосфата аммония. Для минимизации матричных эффектов колонку после сорбции промывали раствором, содержащим органический реагент и 15% HCl, затем продували аргоном. Предложено также использовать дополнительную колонку, заполненную тем же сорбентом, для предварительной очистки органического реагента перед стадией модифицирования сорбента [146]. Комплексы металлов десорбировали этанолом или метанолом и вводили концентрат в электротермический атомизатор ААС спектрометра или в плазму масс-спектрометра с индуктивно связанной плазмой.

1.3. Способы проведения десорбции, интегрирование концентрирования в цикл анализа

Эффективность «off-line» и «on-line» сочетания сорбционного концентрирования аналитов и их инструментального определения зависит не только от применяемого сорбента, реагента и условий проведения концентрирования. Немаловажную роль также играет стадия десорбции. Необходимо не только десорбировать извлеченные элементы быстро, селективно и количественно, в малый объем, но и получить концентрат в виде, удобном для дальнейшего определения элементов, с учетом особенностей метода определения.

После концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов аналиты чаще всего десорбируют сильными минеральными кислотами (HNO₃, HCl) и полярными органическими растворителями (метанолом, этанолом, ацетонитрилом, МИБК [44, 57, 60 – 68, 124 – 129, 147]). Как уже отмечалось, при десорбции растворами неорганических кислот гидрофобные комплексы элементов разрушаются, а при использовании органических растворителей такие комплексы переходят в раствор без разрушения.

Состав десорбирующего раствора выбирали при концентрировании Co, Cu, Ni, Mn, Pb, и Zn на октадецилсиликагеле в виде ДДФ комплексов [148 – 151]. Показано, что использование метанола существенно более эффективно, чем этанола и изобутилкетона. В концентрате элементы определяли методом ПААС.

Аналиты можно десорбировать и с использованием других комплексообразующих реагентов. Так, после извлечения свинца на импрегнированном 8-ГХ октадецилсиликагеле аналит десорбировали раствором ЭДТА (0,03 М, рН 10,5) [34]. Твердофазные комплексы свинца с 8-ГХ разрушаются с образованием более устойчивого комплекса с ЭДТА. Свинец в концентрате определяли ПААС методом.

Жидкий диоксид углерода использовали в качестве полярного растворителя для десорбции Cd, Cu и Pb с поверхности обращено-фазных сорбентов после концентрирования аналитов в виде гидрофобных комплексов с 8-ГХ [152]. В соответствии с полярностью, жидкий диоксид углерода более эффективен для десорбции гидрофобных веществ, чем этанол и ацетонитрил. Комплексы десорбировали при давлении 58 бар, а преобразовывали диоксид углерода в газ-носитель снижением давления до 1 бар. Элементы определяли методом ИСП-АЭС.

ПААС метод позволяет анализировать не только водные концентраты, но и концентраты на основе органических растворителей [3, 6, 9, 28, 57], что существенно расширяет возможности комбинированных методов. Использование органических растворителей для десорбции может приводить к дополнительному увеличению аналитического сигнала за счет улучшенного распыления концентрата и повышения температуры пламени. Этот эффект отмечали при десорбции комплексов диизобутилкетонем [47, 153], метанолом и этанолом [23, 32, 49, 52].

Электротермическая атомизация концентратов обеспечивает более высокую чувствительность атомно-абсорбционного определения элементов, чем пламенная. Поэтому элементы часто концентрируют перед ЭТААС определением не для увеличения чувствительности, а для улучшения селективности и воспроизводимости определения [15, 16, 46, 48, 50, 60 – 62, 66, 149, 154]. «Глубокого» отделения сопутствующих элементов на стадии концентрирования достигали промывкой колонки перед десорбцией аналитов деионизованной водой [24] или раствором реагента, который применяли на стадии сорбции [65].

Максимальная чувствительность определения, очевидно, достигается при анализе всего концентрата, а не его порции. Для достижения высокой чувствительности необходимо получать концентрат, объем которого не превышает объема кюветы ЭТААС спектрометра [16]. Снижения объема концентрата

добиваются уменьшением колонки для концентрирования [29], снижением дисперсии (размывания в потоке) на стадиях десорбции и доставки концентрата в атомизатор. В последнем случае для достижения заданной цели снижали скорость пропускания десорбирующего раствора [156], сегментировали поток жидкости пузырьками воздуха (air segmentation) [63], продували колонку воздухом после сорбции или промывки [68] или упаривали концентрат непосредственно в атомизаторе [43].

Определение элементов в концентратах методом ЭТААС выдвигает требования не только к максимальному объему, но и к составу десорбирующего раствора. Так, использование для десорбции растворителей с высокой температурой кипения, таких как МИБК, нежелательно [16, 29]. Применение более легко летучих растворителей улучшает воспроизводимость определения и ускоряет упаривание концентрата в кювете. Даже в ряду относительно летучих низших спиртов предложено использовать метанол как наиболее летучий [29]. Наличие следов воды в растворителе может приводить к разбрызгиванию концентрата на стадии его высушивания в кювете [29, 155].

Масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой получила широкое распространение при определении элементов после их концентрирования в виде гидрофобных комплексов на обращено-фазных сорбентах [13, 14, 40, 53, 67, 124 – 129, 130, 141]. Главная цель проведения концентрирования с последующим ИСП-МС определением – повышение селективности, т.е. устранение мешающего влияния компонентов пробы на сигнал аналита. Наиболее простой способ сочетания ИСП-МС определения и сорбционного концентрирования – соединение выходного капилляра устройства для проточного концентрирования с входной магистралью спектрометра посредством короткого капилляра малого диаметра из инертного материала, например ПТФЭ.

Ограничением метода ИСП-МС при анализе концентратов на основе органических растворителей является дрейф чувствительности вследствие образования комплексных ионов, а также изменение параметров плазмы, вплоть до ее исчезновения. Для устранения этой проблемы применяли ультразвуковой распылитель [156]. Такой прием использовали и при определении элементов методом ИСП-АЭС [157 – 159].

Возможно определение элементов в твердой фазе (в фазе сорбента) без десорбции, например, при использовании рентгенофлуоресцентного метода [160]. Так, Nd, Pr, Sm и Y определяли в фазе октадецилсиликагеля, импрегнированном ПАН. Такой подход позволяет сократить время анализа из-за отсутствия стадии десорбции. Недостатком подхода является однократное использование сорбента.

1.4. Применение для анализа реальных объектов

Элементы концентрируют в виде гидрофобных комплексов на неполярных матрицах при анализе природных вод, горных пород и почв, пищевых продуктов, биологических жидкостей (таблица 1.1).

В качестве комплексообразующих реагентов чаще других использовали β -дикетоны, ДДТК, ПДТК, 8-ГХ и его производные.

1.5. Выводы к главе 1

Рассмотрены и систематизированы опубликованные данные по сорбционному концентрированию элементов в виде гидрофобных комплексов на неполярных сорбентах. Показано, что для извлечения элементов в таких системах использовали неорганические (чаще всего октадецилсиликагель), органополимерные (ПТФА и аналоги, сорбенты на основе сополимеров стирола с дивинилбензолом, ППУ, целлюлоза) и углеродные матрицы (активный уголь, вспененный графит, фуллерены). Продемонстрирована «гибкость» таких систем концентрирования – получение и использование импрегнированных и модифицированных сорбцией реагента сорбентов, извлечение элементов в виде предварительно полученных гидрофобных комплексов, десорбция элементов с разрушением таких комплексов и без него. Показано, что многообразие однотипных систем концентрирования обеспечивает выбор наиболее эффективных конфигураций гибридных и комбинированных систем анализа различных объектов.

Таблица 1.1. Примеры применения сорбционного концентрирования элементов в виде гидрофобных комплексов на неполярных сорбентах при анализе конкретных объектов

Сорбент	Реагент	Определяемые элементы	Метод определения	Объект анализа	Предел обнаружения	Литература
1	2	3	4	5	6	7
<i>Извлечение элементов на импрегнированных сорбентах</i>						
Октадецилсиликагель	Дитизон	Cu	ПААС	Морская, речная, дождевая и водопроводная вода	0,2 мкг/л	[3]
	ЭДТА	Pb	Тот же	Сыворотка крови, морские донные отложения, почва	5 мкг/л	[34]
	ПАН	Nd, Pr, Sm, Y	РФА	Морская вода	мкг/л	[160]
	Бис(2-этилгексил)гидрофосфат натрия	P3Э	ИСП-МС	Тот же	пг/мл	[129]
	Суапех 301	Bi	ГП-ПААС	<<	0,01 нг/мл	[130]
ПС-ДВБ	4-[(Дицианометил)диазенил]бензойная кислота	Al	ПААС	Питьевая, водопроводная и минеральная вода	3,91 мкг/л	[6]
Amberlite XAD 4	Дибензоилметан	U(VI)	СФ	Водопроводная и морская вода	1 мкг/л	[80]

1	3	3	4	5	6	7
<i>Извлечение комплексов элементов, полученных в потоке</i>						
Октадецилсили- кагель	1,10-Фенантролин	Cu	ПААС	Морская вода, мидии, горные породы	0,3 мкг/л	[9]
	НН	Co	Тот же	Томат, мидии	3,2 мкг/л	[28]
	НН, диметилглиоксим	Cu, Ni	<<	Специализированная низколегированная сталь	2; 3 мкг/л	[139]
	Нитрозо-R-соль	Co	<<	Листья персикового дерева, чай, волосы	3 мкг/л	[32]
	ДДТК	Cd, Cu, Pb	<<	Морская вода	0,3; 3; 0,2 мкг/л	[23]
	Тот же	Cr(VI), Cr(III)	ПААС и ЭТААС	Тот же	0,03 мкг/л; 18 нг/л	[36, 37]
	ДДТК, ДДФА	Co, Cu, Mg, Ni, Pb, Zn	ПААС, ЭТААС	<<	мкг/л	[146 - 149]
	Феррозин	Fe(II), Fe(III)	ААС/СФ	Природная вода	0,1; 0,3 нМ	[25, 33]
	ДДТК	Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	ИСП-МС	Речная вода	мкг/л	[145]
	О,О- диэтилдитиофосфор ная кислота	Hg(II)	Тот же	Морская вода	5 нг/л	[146]

1	2	3	4	5	6	7
	ДДФА	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn	Лазерная индуцированная спектрометрия	Тот же	0,01 нг/мл	[26]
	ДДТК/ПАН/ПАР/8-ГХ/дитизон	Cu, Pb	ААС	<<	мкг/л	[38, 41]
	ПАР	Cd, Cu	ГП-ААС	<<	1,26; 6,5 нг/л	[39]
	ДДТК	Cu	ТС-ПААС	<<	2 мкг/л	[152]
	Тот же	As, Cd, Co, Cu, Ni, Pb	ЭТААС	Высокоочищенные вещества	0,5-40 нг/л	[29]
	<<	Pb	Тот же	Морская и речная вода	0,003 пг/л	[24]
	ПДТК	Hg(II)	Холодный пар-ААС	Рыба, моча	7,6 г/мл	[44]
УР	5-Br-ПАДАФ	Sc	ИСП-АЭС	Речная вода	0,45 нг/л	[8]
	ПДТК	Cd	Тот же	Вино	5 нг/л	[51]
	5-Br-ПАДАФ	Gd	<<	Моча	200 мкг/л	[157]

1	2	3	4	5	6	7
	Тот же	V (V)	<<	Питьевая вода	100 мкг/л	[159]
	<<	Zn	<<	Речная вода	100; 2 мкг/л	[150, 151]
	ПДТК	Co(II), Sb(II)	ЭТААС	Морская вода	2,8 нг/л, 0,021 пг/л	[15, 16]
	Тот же	Hg(II)	Тот же	Морские донные отложения, креветки, рисовая мука	6,2 нг/л	[63]
	<<	As(III)	<<	Тот же	0,008 мкг/л	[50]
	<<	Pt	<<	Водопроводная вода, ткани рыбы, кровь животных	10 нг/л	[62]
	<<	Hg(II)	<<	Озерная, морская, водопроводная вода	2 мкг/л	[153]
	ПДТК/8-ГХ	Cu, Mn, Ni	<<	Морская вода, кровь животных	6; 7,6; 29 нг/л	[66]
	ПДТК/ДДФА	Bi, Tl	<<	Ткани рыбы, речные донные отложения	3 нг/л, 0,015 мкг/л	[60, 61]
	Те же	Pd, Pt, Rh	<<	Дорожная пыль	0,36 – 16 нг/л	[48]
	ПДТК/ДДФА/8-ГХ/ ФМБП/НН/нитрозо- R-соль	Co	<<	Водопроводная вода	5 нг/л	[54, 65]

1	2	3	4	5	6	7
	Дитизон	Cd, Co, Cu, Zn	<<	Волосы, печень, морские донные отложения	1,06 – 2,56 мкг/л	[137]
	ФМБП	Cu, Mn	<<	Кровь животных, ткани рыбы	5,7; 5 нг/л	[68]
	ДДТК	Cu	ПААС	Морская вода	0,2 мкг/л	[47]
	ДДТК/ФМБП	Cd	Тот же	Тот же	3,5 мкг/л	[49, 52]
	ПДТК	Co (II), Cr (VI), Cu (II), Ni (II)	<<	<<	0,26 – 0,40 мкг/л	[55]
	Тот же	Pb	<<	Чай, речная, озерная, сточная вода, лечебные травы	8 мкг/л	[56]
	ПАН	Cd, Pb	<<	Питьевая вода	0,5; 10 мкг/л	[57, 58]
	ПДТК	As(III), As(V)	ИСП-МС	Речная, водопроводная, подземная вода	0,03 мкг/л	[13, 14]
	Тот же	Bi, Co, Cu, In, Mo, Ni, Nb, Sb, V	ИСП-МС	Сточная и морская вода	нг/л	[53]

1	2	3	4	5	6	7
	ДДТК	Pb	ИСП-АЭС	Водопроводная вода	100 нг/мл	[155]
	Тот же	Pb	ЭТААС	Морская вода	2,2 нг/л	[154]
УР, волнообразный реактор	ПДТК	Cd, Co, Cu, Mo, Ni, Pb, Zn	ИСП-МС	Морская вода	мкг/л	[67]
УР, гранулы ПТФЭ	Тот же	Cr(VI)	АФС	Речная и морская вода	8,8 нг/л	[77]
Гранулы полихлортрифторэтилена	<<	Cd, Cr(VI), Pb	Тот же	Морская и водопроводная вода	0,05 мкг/л	[89]
Нейлоновый реактор	NH ₄ ⁺ /NH ₃ буфер	Fe(II), Fe(III)	<<	Питьевая вода, физиологический раствор	1,8 мкг/л	[88]
Полиэтилен (порошок)	Хромазуrol S	Al	СФ	Высокосолевые растворы	17 нг	[90]
Oasis HLB	ДДФА	Cd, Pb	Тот же	Речная, морская, водопроводная вода	0,09; 0,9 мкг/л	[105]
Силикагель/Amberlite XAD 7/Amberlite XAD 2	Пирролидин-1-ил дитиоформат	Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb, Zn	ЭТААС	Морская вода	1 – 25 нг/л	[43]

1	2	3	4	5	6	7
Мембранные диски на основе кремнезема и ПС-ДВБ	2,3-Диаминонафталин	Se	СФ/Флуориметрия	Водопроводная и морская вода	1,7 мкг/л	[45]
ППУ	Метилтимоловый синий/ SCN ⁻ /ДДФА	Al, Fe, Pb, Zn	ААС/СФ	Горные породы, морская вода, рыба, овощи	0,75 – 3 мкг/л	[96 – 98]
Chromosorb 105	Пирокатехиновый фиолетовый	Cu	<<	Морская вода	0,02 мкг/л	[84]
Chromosorb 102	ДДТК	Pb	<<	Почва, морская вода	2 мкг/л	[85]
Углеродные нанотрубки	Тот же	Cd, Cu, РЗЭ, Pb	ИСП-МС	Морская, питьевая и водопроводная вода	4-420 нг/л	[124 – 128]
Фуллерен С60	<<	Cd	<<	Рыба (печень)	0,1 нг/л	[120]
<i>Извлечение комплексов элементов, полученных в статических условиях</i>						
Силикагель	ПДТК	Sb (V)	ИСП-МС	Питьевая и сточная вода	0,02-0,8 мкг/л	[40]
	ФМБП	Eu, La, Yb	ИСП-АЭС	Озерная вода	82, 34, 45 нг/л	[134]
Волокна нейлона	Тот же	Bi	АФС	Моча	2,8 нг/л	[87]

1	2	3	4	5	6	7
Стружка из полиэфиркетона	ДДФА	Pb	ААС	Морские донные отложения, морская вода, мидии	50 мкг/л	[93]
Amberlite XAD 4	Бис(карбоксиметил)ди-тиокарбаминат аммония	Pd, Pt, Rh	ААС/ИСП-МС	Фасоль, листья табака	0,03; 0,1; 0,01 нг/л	[78]
	2,6-Дигидроксиметил-диазаминозобензол	Cd, Co, Cu, Zn	ПААС	Водопроводная, речная вода	мкг/л	[79]
Amberlite XAD 16	4-(2-Тиазолилазо)-резорцин	Cr	Тот же	Физиологические растворы	20 нг/л	[81]
ППУ	2,3-Диаминофенол	Se(IV)	Флуориметрия	Песчаная почва, пищевые добавки	0,1 нг/мл	[100, 101]
Активный уголь	Метиленовый синий	Cd, Cu, Pb, Sn(II)	ПААС/СФ	Морковь, мята, баклажан, репа, сельдерей	0,15 – 2 мкг/л	[115, 116]
<i>Извлечение элементов на сорбентах, модифицированных сорбцией реагента в динамических условиях</i>						
Силикагель С ₁₈	ПАН	Ce, Dy, La, Sm, U, Y	ИСП-АЭС	Талая и морская вода	10 – 70 нг/л	[134]
	N,N-Диэтил-N'-бензоилмочевина	Pd, Pt	ЭТААС	Воздух	23 нг/л; 0,01 мкг/л	[144]
Капилляр из полиэфиркетона	ПДТК	Ag, Au, Cd, Cr, Cu, Fe, In, V, Pb, Pd, Pt, Tl, Zn	ПААС/ИСП-МС	Морская вода	0,15 – 3 нг/мл	[91, 92]

1	2	3	4	5	6	7
<i>Извлечение элементов на сорбентах, модифицированных сорбцией реагента в статических условиях</i>						
Силикагель С ₁₈	ФМБП	Eu, La, Y, Yb	ИСП-АЭС	Горные породы	0,208-0,249 ммоль/г	[132]
ППУ	Родамин 6Ж/ дифенилказрид/ диметилглиоксим	Cr (III), Cr (VI), Ni (II)	Флуориметрия	Водопроводная и речная вода	0,008 мкг/мл	[104]
Активный уголь	ПАР/ПАН	As(III), Mo, Ni	Тот же	Молоко, печень, морская вода	5,5 мкг/кг; 70 мкг/л	[113, 117,]

Глава 2. Экспериментальная часть

2.1. Растворы, реагенты, сорбенты

Для проведения экспериментов и приготовления растворов использовали 65% HNO_3 (х.ч., «Химстройснаб», Россия), 25% NH_3 (ос.ч., «Сигма Тек», Россия), 96% CH_3COOH , 38% HCl , 95% этанол (ч.д.а., «ИРЕА 2000», Россия), толуол, трихлорметан (хлороформ) (ч.д.а., «ЭКОС-1», Россия). Ацетатно-аммонийный буферный раствор (2 М, pH 4,00) готовили из ацетата аммония и уксусной кислоты. Рабочие растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходных дистиллированной водой.

Исходный раствор лантана (1 мг/мл) готовили растворением точной навески $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., «Реахим», Россия) в 0,1 М HNO_3 . Использовали стандартный раствор редкоземельных элементов (La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu) концентрацией 1 г/л («High Purity Standards», США). Рабочие растворы получали разбавлением исходных дистиллированной водой и ацетатно-аммонийным буфером. Раствор индия (внутреннего стандарта) готовили из головного раствора концентрацией 1000 мкг/мл (High-Purity Standards, США).

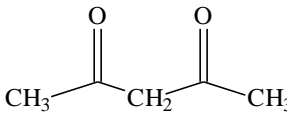
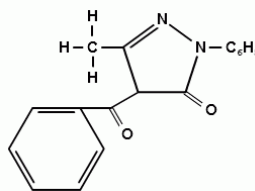
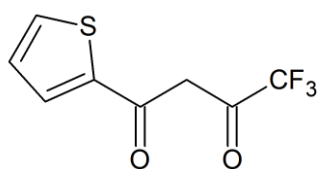
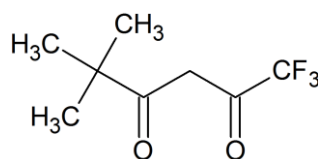
Для получения комплексов РЗЭ использовали β -дикетоны: 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он, ацетилацетон, теноилтрифторацетон и пивалоилтрифторацетон (ч., «Реахим», Россия), структурные формулы которых приведены в табл. 2.1. Исходный раствор ФМБП концентрацией 5×10^{-3} М готовили растворением точной навески сухого вещества в небольшом количестве водного NH_3 с последующим разбавлением дистиллированной водой и доведением до pH 4,00 раствором HNO_3 . Исходный раствор АА ($c = 10^{-2}$ М) готовили растворением точной навески вещества в дистиллированной воде, растворы ТТФА и ПТФА той же концентрации – в этаноле. Растворы меньшей концентрации готовили разбавлением исходных дистиллированной водой и этанолом, соответственно.

Для фотометрического определения РЗЭ использовали раствор арсеназо III (0,01%-й) (ч.д.а., «Реахим», Россия). Раствор получали растворением сухого вещества в 0,3 М HCl .

В работе использовали следующие сорбенты (табл. 2.2.): неорганические (гексадецилсиликагель С16 ($\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$)), полимерные (сверхсшитый полистирол

MN-200) («БиоХимМак СТ», Россия)), (поливинилиденфторид (**ПВФ Ф2М**) («Кирово-Чепецкий хим. комбинат», Россия)) и углеродные (активный уголь (**БАУ - 2**) («НПП Сила», Россия)), (графитированный углеродный сорбент ENVI-Carb («Sigma – Aldrich», США)).

Таблица 2.1. Характеристики реагентов, использованных в работе

Реагент	Формула	Номенклатурное название	logP*
Ацетилацетон (АА)		Пентан-2,4-дион	0,33
1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП)		1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	1,53
Теноилтрифторацетон (ТТФА)		4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион	2,80
Пивалоилтрифторацетон (ПТФА)		1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион	3,26

* logP – коэффициент распределения в системе н-октанол/вода

Таблица 2.2. Характеристики сорбентов, использованных в работе

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц, мкм	Пористость
SiO ₂ -C ₁₆	250	100 – 200	Диаметр пор 60 Å
ССПС MN-200	800 – 1000	75 – 125	Диаметр пор 10 – 1000 Å
ПВФ Ф2М	8,4	15 – 30	Непористый
БАУ-2	650	100 – 180	Общий объем пор 0,43 см ³ /г
ENVI-Carb	100	104 – 125	

2.2. Аппаратура

Точные навески веществ отбирали с использованием аналитических весов «Voyager» («ОНАУС», Швейцария). Для проведения сорбции в динамическом режиме использовали перистальтический насос Reglo Analog MS-2/8 («Ismatec», Швейцария) и шланги TYGON R-3607 (внутренний диаметр 0,76 мм), TYGON MHLL 2765-175 (внутренний диаметр 2,79 мм) («Saint-Gobain Performance Plastics», Франция). Использовали колонки из оргстекла (2×10 мм), заполненные сухим сорбентом. Сорбцию реагента в статических условиях проводили с помощью магнитной мешалки («Hanna Instruments», Италия). Схема концентрирования РЗЭ с использованием смешения потоков представлена на рис. 2.1.

Оптическую плотность растворов измеряли с помощью спектрофотометра СФ-103 («Аквилон», Россия). Малые количества РЗЭ в растворах определяли с использованием масс-спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Agilent 7500с («Agilent Technologies», Германия) совместно с сотрудниками лаборатории спектральных методов М.А.Большовым и И.Ф.Серединой. Использовали распылитель Бабингтона и распылительную камеру Скотта. Условия анализа водных образцов приведены в табл. 2.3. Данные были получены и обработаны с помощью пакета программного обеспечения ICP-MS ChemStation (версия G1834B) («Agilent Technologies», Германия). Малые объемы концентратов и градуировочных растворов вводили в распылитель масс-спектрометра с помощью проточно-инжекционной системы, состоящей из инъекционного крана Rheodyne 9740 («IDEX Health & Science», США), дозирующей РЕЕК петли ($V = 20, 50, 100$ и

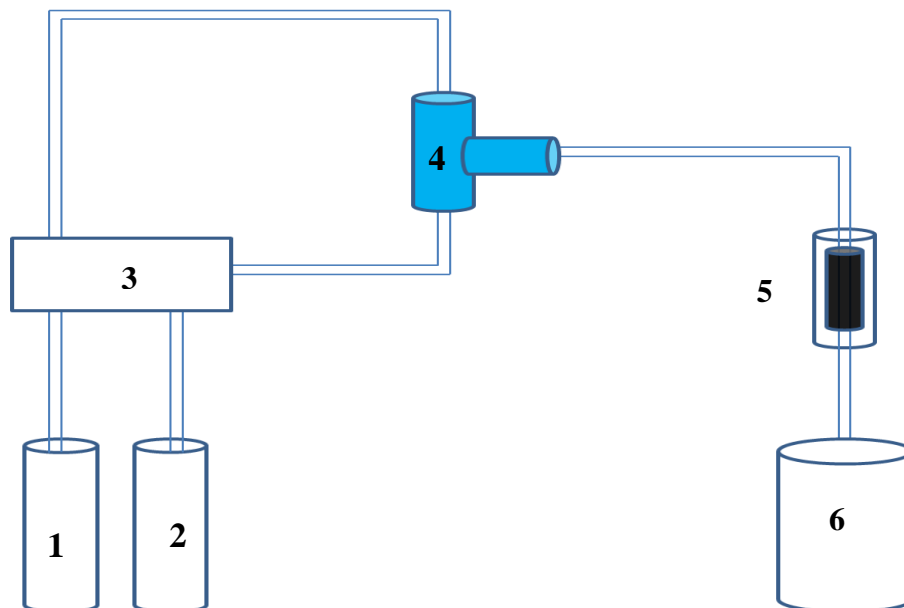


Рис. 2.1. Схема установки для проведения процедуры концентрирования РЗЭ путем смешения потоков: 1 – раствор органического реагента; 2 – раствор, содержащий ионы РЗЭ; 3 - перистальтический насос; 4 – тройник для смешения потоков; 5 – колонка для концентрирования; 6 – слив или емкость для сбора концентрата.

Таблица 2.3. Основные характеристики ИСП-МС определения элементов

Параметр	Значение
Плазма	
мощность генератора	1400 – 1500 Вт
скорость потока плазмообразующего газа	15 – 16 л/мин
Масс-спектрометр	
разрешение	0,7 а.е.м.
вакуум без плазмы	4×10^{-5} торр
вакуум с плазмой	4×10^{-4} торр
Подача пробы	
скорость газа-носителя	1,0 – 1,2 мл/мин
скорость подачи пробы	1,0 мл/мин
Измерение	
режим измерения	TRA (time resolved analysis)
время измерения на точке	100 мс
полное время измерения	80 с
число реплик	1
изотопы определяемых элементов	^{139}La , ^{140}Ce , ^{141}Pr , ^{143}Nd , ^{147}Sm , ^{151}Eu , ^{157}Gd , ^{159}Tb , ^{163}Dy , ^{165}Ho , ^{167}Er , ^{169}Tm , ^{172}Yb , ^{175}Lu
внутренний стандарт	^{115}In

200 мкл) («Agilent Technologies», Германия) и насоса для ВЭЖХ серии I («Аквилон», Россия).

Для измерения рН использовали рН-метр «Эксперт-рН» («Эконикс ЭКСПЕРТ», Россия).

Морфологию поверхности сорбентов изучали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-840A («JEOL», Япония).

Для получения ИК-спектров порошкообразных сорбентов использовали спектрометр среднего ИК-диапазона ($650\text{--}4000\text{ см}^{-1}$) с преобразованием Фурье Agilent Cary 630 FTIR («Agilent Technologies», США) в сочетании с приставкой Diamond ATR (системой нарушенного полного внешнего отражения (НПВО) для

химического анализа жидкостей, порошков, паст и гелей). Эти исследования проводили совместно с сотрудниками лаборатории спектральных методов М.А.Проскурниным и Д.С.Волковым.

2.3. Методика проведения эксперимента

2.3.1. Получение сорбентов извлечением реагента из раствора

Сорбент помещали в колонку из оргстекла (слой сорбента 2×10 мм) и кондиционировали последовательным пропусканием этанола ($V = 10$ мл) и дистиллированной воды ($V = 10$ мл). Затем через колонку пропускали раствор реагента определенной концентрации ($c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00; $c(\text{АА}) = 10^{-4}$ М, рН 4,00, $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}$ М; $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}$ М). Использовали водные растворы ФМБП и АА, а также водно-этанольные (5:1) растворы ТТФА и ПТФА. Раствор на выходе из колонки собирали порциями объемом 3 мл и определяли концентрацию реагента фотометрически по собственному светопоглощению при фиксированном значении длины волны (268, 310, 265 и 295 нм для АА, ФМБП, ТТФА и ПТФА, соответственно). Растворы на всех стадиях пропускали со скоростью 0,5 мл/мин.

2.3.2. Получение импрегнированных сорбентов

В стеклянную пробирку, содержащую навеску сухого сорбента массой 0,05 г, добавляли аликвоту раствора реагента в полярном органическом растворителе (этаноле, толуоле или хлороформе) ($c(\text{ФМБП}) = 0,05$ М для $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$, $c(\text{ФМБП}) = 0,1$ М для ССПС; $c(\text{ТТФА}) = 0,015$ М для $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; $c(\text{ТТФА}) = 0,003$ М для ССПС; $c(\text{ПТФА}) = 0,1$ М для $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$; $c(\text{ПТФА}) = 0,09$ М для ССПС) и оставляли на воздухе до полного испарения растворителя. Полученный сухой импрегнированный сорбент помещали в колонку из оргстекла и использовали для дальнейших исследований. Емкость полученных сорбентов рассчитывали, предполагая количественный переход реагента из раствора на поверхность носителя.

2.3.3. Сорбция лантана на модифицированных сорбентах

Через колонку, заполненную сорбентом, модифицированным сорбционным способом или импрегнированным, пропускали раствор лантана ($c(\text{La}) = 1$ мкг/мл, рН 4,00). При использовании нековалентно модифицированных сорбентов

предварительного кондиционирование невозможно, поэтому лантан извлекали непосредственно после получения сорбента. Раствор, полученный на выходе из колонки, собирали порциями объемом 3 мл. К каждой порции добавляли 0,01%-й раствор арсеназо III ($V=0,12$ мл), доводили раствор до pH 2 с помощью 1 М HCl. Лантан определяли спектрофотометрически при длине волны 650 нм.

2.3.4. Извлечение лантана в виде комплексов с β - дикетонами, полученных в потоке.

Через колонку, заполненную немодифицированным сорбентом, пропускали раствор, содержащий комплексы лантана с реагентом, полученный смешением потоков растворов реагента ($c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}$ М, pH 4,00, $c(\text{AA}) = 10^{-4}$ М, pH 4,00, $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}$ М $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}$ М; $\nu = 0,5$ мл/мин) и аналита ($c_{\text{La}}=1$ мкг/мл, pH 4,00, $V_{\text{La}} = 5$ мл, $\nu = 0,5$ мл/мин). Концентрацию лантана также определяли спектрофотометрическим методом, рассчитывали степень извлечения.

2.3.5. Десорбция и определение РЗЭ

Лантан десорбировали 2 М HNO₃ или этанолом. Концентрат собирали порциями объемом 1 мл. При проведении десорбции к аликвоте концентрата объемом 1 мл добавляли 0,01%-ый раствор арсеназо III ($V = 0,1$ мл), доводили pH до 2,00 добавлением 2 М ацетатно-аммонийного буферного раствора или 1 М HCl. лантан определяли спектрофотометрически при 650 нм.

В «off-line» режиме РЗЭ определяли методом ИСП-МС прямым введением концентрата или его части (через петлю инжектора) в распылитель масс-спектрометра. Чтобы снизить воздействие агрессивных сред на систему ввода пробы концентрат перед подачей в распылитель масс-спектрометра разбавляли дистиллированной водой: концентраты, полученные после десорбции РЗЭ 2 М HNO₃, разбавляли в два раза, а, полученные после десорбции этанолом – в десять раз. Предварительные эксперименты показали, что 5 мл 2 М HNO₃ достаточно для количественной десорбции всех РЗЭ.

Малые объемы проб вводили в распылитель масс-спектрометра с помощью установки, представленной на рис. 2.2. Концентрат отбирали с помощью иглового шприца и вводили в дозирующую петлю в положении инжектора «Load». Затем переключали инжектор в положение «Inject» и задавали команду для начала

измерения. По окончании измерения инжектор переключали в положение «Load», промывали петлю 1%-й HNO_3 после чего устройство было готово для ввода следующего образца.

Концентраты также анализировали в «on-line» режиме. Через колонку, заполненную модифицированным сорбентом, пропускали анализируемый раствор, затем РЗЭ десорбировали 1 М HNO_3 , полученный концентрат непрерывно вводили в распылитель масс-спектрометра.

Предел обнаружения (C_{\min}) рассчитывали после построения градуировочных зависимостей с помощью 3 s критерия.

2.3.6. Получение динамических выходных кривых

Кинетику сорбции реагентов на немодифицированных сорбентах, а также лантана на модифицированных сорбентах изучали методом динамических выходных кривых (ДВК). Растворы прокачивали через колонку (2×10 мм) со скоростью 0,5 мл/мин. Концентрации веществ на выходе из колонки определяли спектрофотометрически, отбирая порции растворов объемом 3 мл. Общий вид динамической выходной кривой приведен на рис. 2.3.

2.4. Объекты анализа

Образцы морской воды были отобраны вблизи остова Новая Земля, в Карском море и вблизи Соловецких островов, в Белом море, в Северном Ледовитом океане. Соленость образцов воды Карского моря составляет 36‰, Белого моря 12‰. Перед проведением концентрирования пробы морской воды фильтровали через мембранные фильтры (диаметр пор 0,45 мкм). Образцы морской воды были любезно предоставлены к.х.н., сотрудником лаборатории морской геоэкологии ГЕОХИ РАН А.В. Травкиной и д.х.н., старшим научным сотрудником Института океанологии им. П.П. Ширшова РАН В.В. Гордеевым.

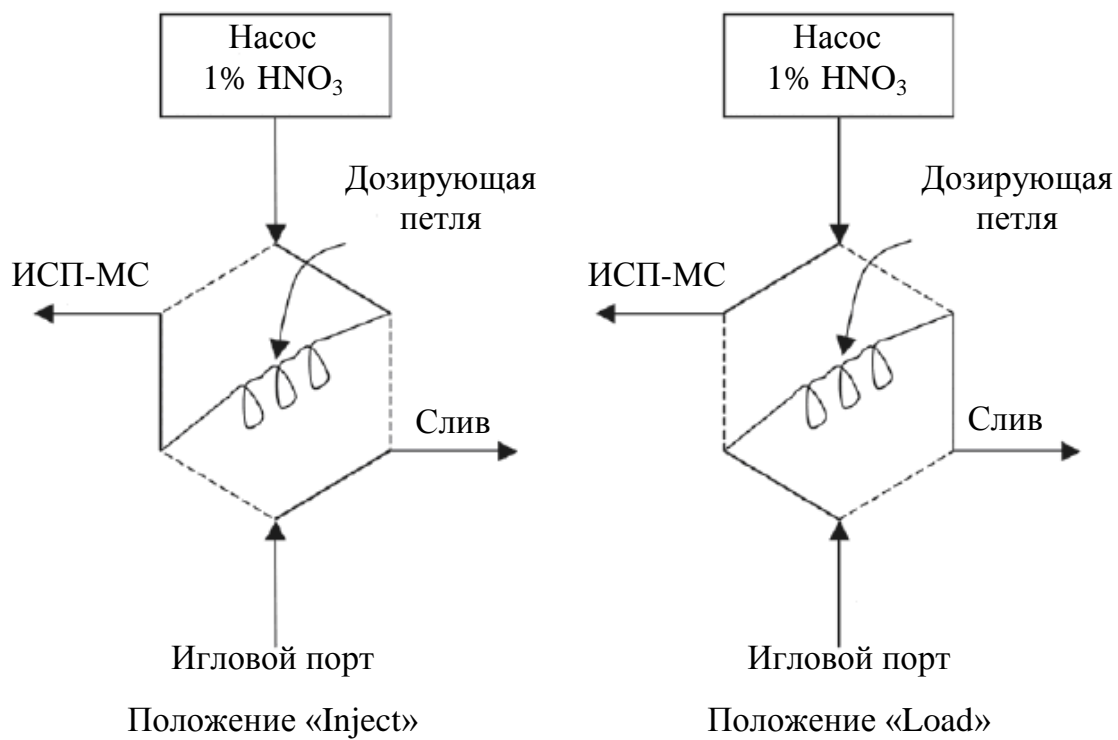


Рис. 2.2. Схема установки ввода малого объема концентрата в плазму масс-спектрометра

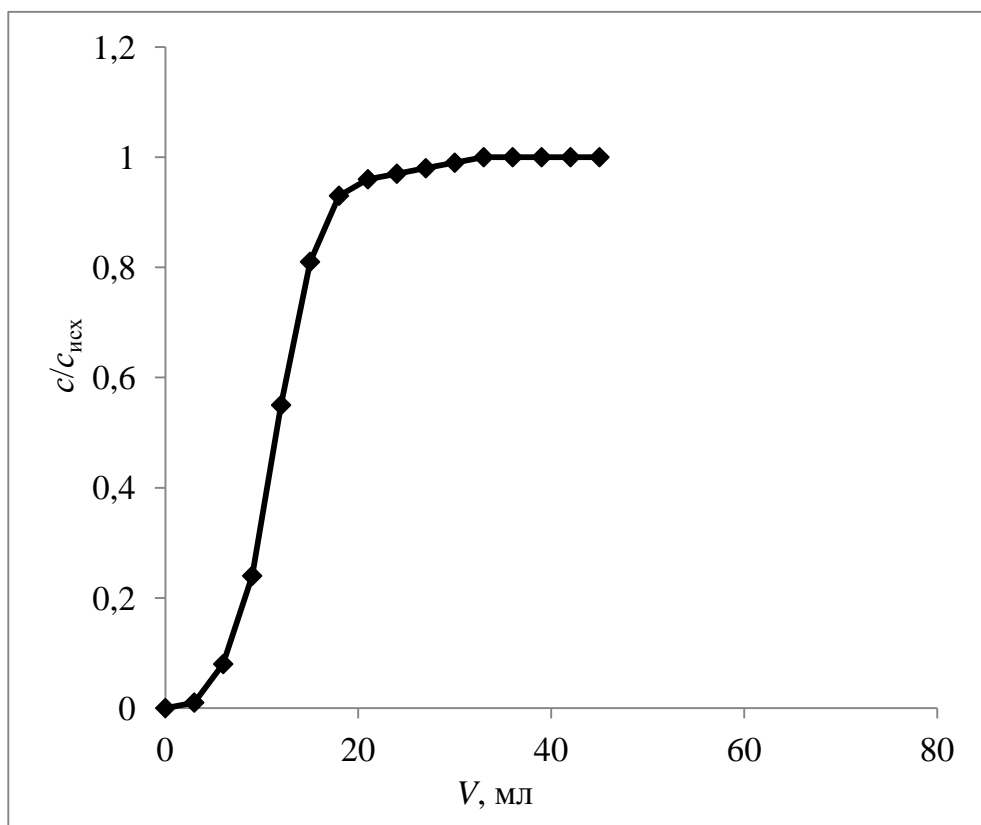


Рис. 2.3. Динамическая выходная кривая, полученная при сорбции ФМБП на поверхности гексадецилсиликагеля.

Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин.

Глава 3. Выбор органического реагента для концентрирования РЗЭ в виде гидрофобных комплексов на обращено-фазных сорбентах.

Как уже обсуждалось в литературном обзоре, элементы можно концентрировать на неполярных сорбентах несколькими способами. Так, можно получать сорбенты с нековалентно иммобилизованными реагентами сорбцией (в статических или динамических условиях) или импрегнированием [5 – 8]. После концентрирования на таких сорбентах элементы обычно десорбируют и получают жидкий концентрат [64 – 67]. Другой способ – извлечение комплексов элементов с аналогичными реагентами, полученных смешением соответствующих растворов в статических или динамических условиях (в потоке), на неполярных матрицах-сорбентах [23 – 31]. Следует отметить, что при реализации первого способа важна устойчивость сорбента (минимальное «вымывание» реагента) в процессе извлечения элемента-аналита. Эффективность извлечения элемента также определяется устойчивостью комплекса элемента, образующегося в твердой фазе. Во втором случае на первое место выходят свойства (в первую очередь, гидрофобность) комплекса элемента с реагентом, определяющие эффективность распределения этого комплекса между жидкой и твердой фазой.

Кинетика образования комплексов элементов и их сорбции также важна, так как современные методы концентрирования часто основаны на динамических процессах. Так, образование комплексов элементов должно проходить быстро и, по возможности, обратимо. Наличие внутридиффузионных процессов, как правило, приводит к удлинению времени десорбции и размыванию зоны концентрата в потоке, поэтому для проточных систем анализа перспективно использование крупнопористых матриц с высокоразвитой поверхностью, обеспечивающих внешнедиффузионный массоперенос при сорбции.

Кроме перечисленных факторов, для извлечения аналитов из растворов сложного состава важна селективность используемых реагентов.

Как правило, функциональные группы реагентов, образующих устойчивые комплексы с теми или иными ионами элементов уже известны. Многолетний опыт по созданию и выбору эффективных реагентов накоплен в области спектрофотометрического определения элементов, а также при их жидкостной

экстракции. Однако неоднородность поверхности малополярных (как и других) сорбентов, особенности функциональных групп на поверхности таких сорбентов определяют специфику поведения как самих реагентов, так и комплексов с элементами при сорбции. В настоящей главе поставлена задача установления взаимосвязи между составом реагента (из серии родственных соединений) и эффективностью соответствующих систем сорбент – реагент – ион элемента.

В качестве органических реагентов для концентрирования РЗЭ выбраны β -дикетоны – 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП), ацетилацетон (АА), теноилтрифторацетон (ТТФА) и пивалоилтрифторацетон (ПТФА) (табл. 2.1), – реагенты ранее применявшиеся для экстракционного концентрирования РЗЭ и других элементов [161 – 163].

Опубликовано несколько работ, в которых эти реагенты использовали для сорбционного концентрирования элементов. Так, изучена сорбция одиннадцати элементов (Al, Be, Cd, Co(II), Cr(III), Cu, Fe(III), Mn(II), Ni, Pb и Zn) в виде комплексов с ацетилацетоном (предварительно полученных в растворе) на октадецилсиликагеле ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$) в статических условиях [135]. Авторы выяснили, максимальная степень извлечения Al, Be, Cu(II), Fe(III), Pb(II), Zn(II) – 80% – достигается при pH > 4,5, 4, 4, 3, 6 и 8, соответственно. Максимальная степень извлечения кобальта(II) – 30%, а марганца(II) – 35% – при pH 7,5 и 9,5, соответственно. Cd, Cr(III) и Ni в исследованном диапазоне pH значимо не извлекались.

В статическом режиме исследована сорбция Co, Cu(II) и Ni на октадецилсиликагеле, импрегнированном ТТФА [7]. Элементы десорбировали азотной кислотой определяли методом ИСП–АЭС. Степень извлечения всех элементов была более 96%.

Для сорбционного концентрирования РЗЭ и других элементов также использовали ФМБП. Комплексы РЗЭ с ФМБП получали в статических условиях, смешивая растворы аналита и реагента, затем полученный раствор пропускали через колонку, заполненную $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$ [134]. РЗЭ десорбировали 1 М HNO_3 и определяли методом ИСП–АЭС. Степень извлечения РЗЭ из озерной и морской воды составила 94 – 101%. Коэффициент концентрирования достигал 100.

Комплексы РЗЭ с ФМБП также получали в потоке, а затем извлекали на узелковом реакторе из ПТФЭ [5], который соединяли с распылителем времяпролетного масс-спектрометра. Стенки УР предварительно модифицировали раствором ФМБП. РЗЭ десорбировали 2%-й HNO_3 . Степень извлечения аналитов из морской воды составила 89 – 118%.

Несмотря на немногочисленные примеры использования β -дикетонатов для сорбционного концентрирования РЗЭ из растворов, «за кадром» остались вопросы выбора конкретных реагентов и неполярных матриц для получения устойчивых и при этом эффективных модифицированных сорбентов для концентрирования РЗЭ, для извлечения этих элементов из больших объемов растворов, а также для использования систем реагент-неполярная матрица в проточных системах анализа.

3.1. Сорбция реагентов на неполярных сорбентах

Как уже отмечалось, одним из главных параметров, влияющих на сорбцию реагентов на неполярных сорбентах, является их гидрофобность, которую как правило оценивают по коэффициенту распределения вещества в системе вода–октанол. Использовали β -дикетоны, существенно различающиеся по своей гидрофобности (табл. 2.1). Реагенты, характеризующиеся малой гидрофобностью, сорбировали из водных растворов, так как можно получить водные растворы с высоким содержанием этих веществ. При использовании реагентов высокой гидрофобности получали импрегнированные сорбенты, а также изучали возможность извлечения реагентов из водно-этанольной среды в динамических условиях. Соотношение вода-этанол (5:1) было подобрано экспериментально для получения достаточно концентрированных растворов реагентов.

Согласно [5, 134, 164, 165], реагент хорошо удерживается на носителе ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$, ПТФЭ) находясь в молекулярной форме (рН 2,0 – 4,0 для водного раствора ФМБП). Для изучения сорбции в динамических условиях получали динамические выходные кривые (ДВК) – зависимости отношения концентрации реагента на выходе из колонки к исходной концентрации от объема пропущенного раствора (рис. 3.1 – 3.2). Для построения ДВК через колонку с предварительно кондиционированным сорбентом пропускали раствор реагента: $c(\text{AA}) = 10^{-2}\text{M}$, рН 4,00; $c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}\text{M}$, рН 4,00; $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}\text{M}$, $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}\text{M}$.

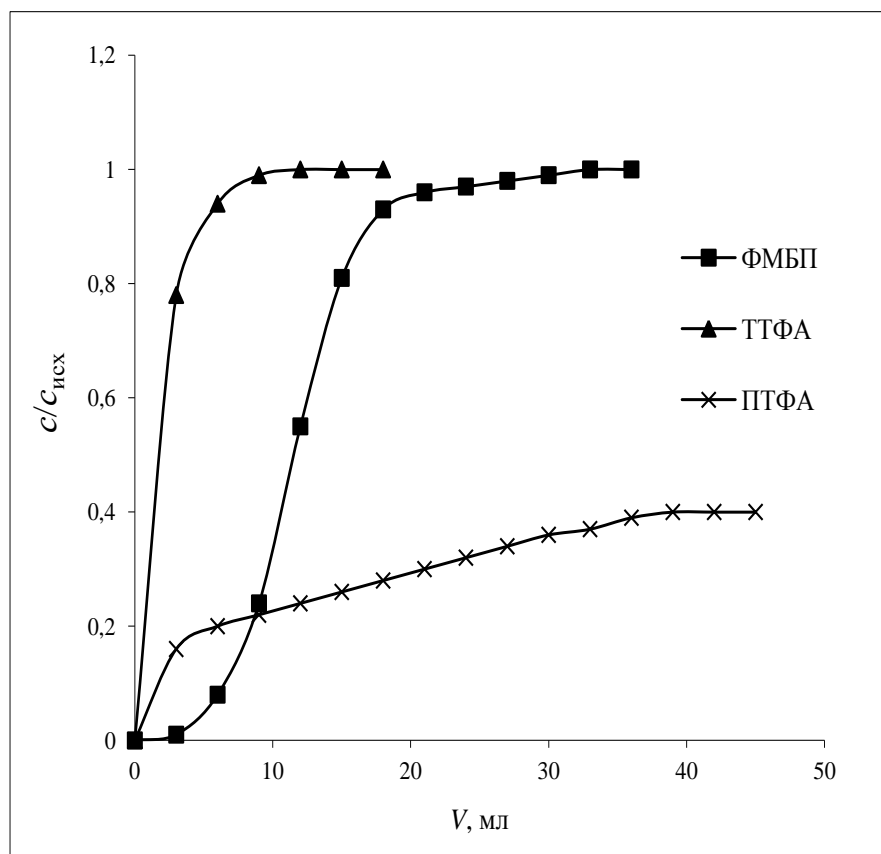


Рис. 3.1. Динамические выходные кривые реагентов при сорбции на $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$. Концентрация АА 10^{-2} М, рН 4,00. Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Концентрация ТТФА 10^{-4} М. Концентрация ПТФА $3,3 \times 10^{-4}$ М. Растворы АА и ФМБП водные, ТТФА и ПТФА водно-этанольные (5:1). Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

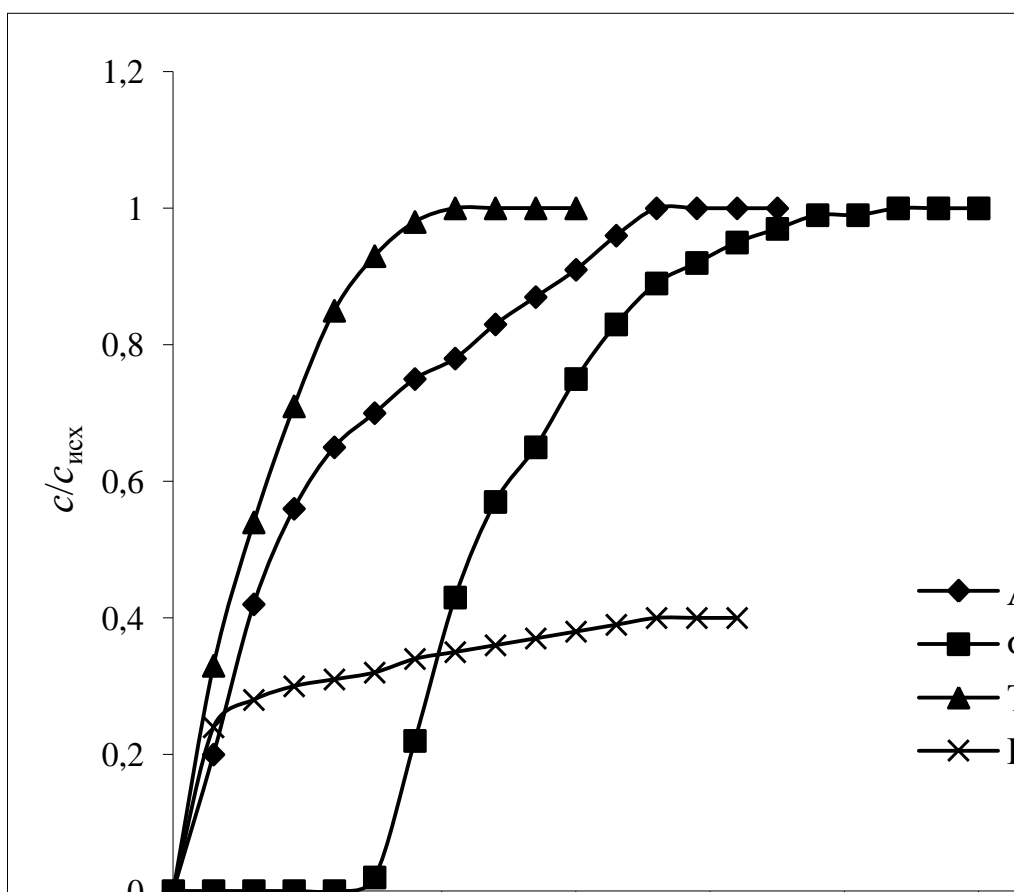


Рис. 3.2. Динамические выходные кривые реагентов при сорбции на ССПС. Концентрация АА 10^{-2} М, рН 4,00. Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Концентрация ТТФА 10^{-4} М. Концентрация ПТФА $3,3 \times 10^{-4}$ М. Растворы АА и ФМБП водные, ТТФА и ПТФА водно-этанольные (5:1). Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

Растворы АА и ФМБП водные, ТТФА и ПТФА водно-этанольные (5:1). На выходе из колонки собирали аликвоты ($V = 3$ мл) раствора и определяли концентрацию реагента фотометрически по собственному светопоглощению при фиксированном значении длины волны (268, 310, 265 и 295 нм для АА, ФМБП, ТТФА и ПТФА, соответственно).

Для большинства сорбентов и реагентов полученные ДВК имеют классический S-образный вид. Для некоторых сильногидрофобных реагентов вид кривой сильно отличался от S-образного (рис. 3.1 – 3.2., ДВК ПТФА). По-видимому, это может быть связано с сорбцией гидрофобного реагента не только на сорбенте, но и на внутренних стенках капилляров и шлангов перистальтического насоса. В связи с этим, данные по сорбции ПТФА носят оценочный характер.

Вид кривых позволяет сделать выводы о кинетической эффективности полученных систем. Наилучшим массопереносом характеризуется система $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ – ФМБП. ДВК имеет классический S-образный вид, ее можно отнести к внешнедиффузионной модели. Динамическая выходная кривая ФМБП на ССПС близка к идеальной, однако, в области высоких концентраций равновесие между твердой фазой сорбента и раствором реагента устанавливается медленно. В этой области концентраций, по-видимому, скорость массопереноса лимитируется диффузией молекул реагента в фазе сорбента.

На основании ДВК рассчитаны эффективные динамические емкости сорбентов по каждому реагенту и коэффициенты распределения реагентов на сорбентах. Для каждой i -ой аликвоты рассчитывали количество реагента, сорбированное в ходе эксперимента: $v_i(\text{сорб}) = (c_{\text{исх}} - c_i) \times V_{\text{порции}}$. Эффективный коэффициент распределения рассчитывали по формуле: $K_d = V_r / m_{\text{сорбента}}$, где V_r – объем пропущенного раствора, соответствующий $c_i = 0,5 \times c_{\text{исх}}$. При расчете K_d массу сорбента измеряли после проведения каждого эксперимента: сорбент вынимали из колонки, высушивали и взвешивали. В различных экспериментах масса сорбента составила 0,010 – 0,015 г. Рассчитывали динамическую емкость каждого сорбента по каждому реагенту: $Q = \sum v_i(\text{сорб}) / m_{\text{сорбента}}$. Полученные величины представлены в табл. 3.1. и 3.2.

Следует отметить, что меньшие значения коэффициентов распределения и динамической емкости при использовании ТТФА и ПТФА, по сравнению с

системами с АА и ФМБП, обусловлены необходимостью сорбции гидрофобных реагентов из водно-этанольной среды (5:1).

Таблица 3.1. Эффективные коэффициенты распределения реагентов на неполярных сорбентах ($c(\text{АА})=10^{-2}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ТТФА})=10^{-4}\text{М}$, $c(\text{ПТФА})=3,3 \times 10^{-4}\text{М}$; $\nu=0,5$ мл/мин).

Сорбент	Эффективный коэффициент распределения реагента, мл/г			
	Реагент			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
SiO ₂ -C ₁₆	-*	770	150	200
ССПС	200	2000	500	300

* - на поверхности SiO₂-C₁₆ ацетилацетон не извлекается.

Таблица 3.2. Эффективные динамические емкости сорбентов по реагенту ($c(\text{АА})=10^{-2}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ТТФА})=10^{-4}\text{М}$, $c(\text{ПТФА})=3,3 \times 10^{-4}\text{М}$; $\nu=0,5$ мл/мин).

Сорбент	Эффективная динамическая емкость сорбента по реагенту, мМ/г			
	Реагент			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
SiO ₂ -C ₁₆	-*	3,5	0,011	1,12
ССПС	0,1	8	0,057	0,9

* - на поверхности SiO₂-C₁₆ ацетилацетон не извлекается.

Гексадецилсиликагель проявляет меньшее сродство по отношению к β -дикетонам, чем сверхсшитый полистирол. Особенно велико различие при сорбции ФМБП. По-видимому, при извлечении ФМБП на ССПС возможно образование комплексов с переносом заряда на поверхности сорбента. Очевидно, способность к специфическим взаимодействиям является важным фактором (в дополнении к гидрофобности) при закреплении реагентов на поверхности неполярных матриц. Хотелось бы подтвердить это важное соображение дополнительными примерами, однако выбор доступных реагентов к моменту выполнения данной работы был ограничен.

Независимо от механизма закрепления реагента, для получения сорбентов, модифицированных извлечением реагента из водной среды предпочтительны реагенты средней гидрофобности. Так, гидрофильные реагенты будут извлекаться из водных растворов с малыми коэффициентами распределения, при использовании гидрофобных реагентов нельзя получить водные растворы с относительно высоким их содержанием. Введение в водный раствор полярных растворителей (рис 3.1 и 3.2, табл. 3.1 и 3.2) повышает растворимость гидрофобных реагентов, что приводит к резкому снижению коэффициентов их распределения.

Таким образом, сорбцией реагентов средней гидрофобности на малополярных матрицах (гексадецилсиликагеля и сверхсшитого полистирола) можно получить модифицированные сорбенты с весьма высоким содержанием реагента – 3 – 8 мМ/г. При получении привитых сорбентов добиться такого содержания функциональных групп, как правило, не удается.

3.2. Получение импрегнированных сорбентов

На поверхность неполярной (как, впрочем, и полярной) матрицы реагенты можно нанести также принудительным образом, после упаривания раствора реагента в подходящем растворителе (неводном), контактирующего с твердой матрицей, – импрегнированием. Такая процедура получения модифицированных сорбентов проще, чем извлечение реагентов сорбцией, ее применяли авторы многих работ [3, 6, 34, 80, 81, 130, 131]. Следует отметить, что такой способ получения нековалентно модифицированных сорбентов является фактически единственным при использовании высокогидрофобных реагентов, т.е. при невозможности модификации матрицы сорбцией. Импрегнирование не предполагает установления сорбционного равновесия, поэтому охарактеризовать полученные сорбенты величинами коэффициентов распределения реагента или динамической емкости невозможно. Емкость сорбентов в этом случае рассчитывают «по процедуре приготовления», исходя из массы сорбента и количества реагента в аликвоте раствора реагента. Очевидно, что при импрегнировании трудно установить верхнюю границу емкости модифицированных сорбентов – начиная с некоторой концентрации (или,

правильнее, количества) реагента, при удалении растворителя он может образовывать собственную фазу, не связанную с поверхностью матрицы.

На наш взгляд, важной задачей является сравнение эффективности химически идентичных сорбентов, полученных разными способами. Анализ опубликованных данных (глава 1) показал, что подобных исследований ранее не проводили. Для корректного сравнения сорбентов, полученных с помощью импрегнирования и сорбционного модифицирования, важно, чтобы общее количество реагента, закрепленного на сорбенте, было одинаковым. Так, количество реагента, закрепленного на поверхности сорбента при проведении динамического модифицирования, рассчитывали как произведение величины динамической емкости на массу навески сорбента в колонке. То же количество реагента вводили и на стадии импрегнирования. Содержание реагента в импрегнированном сорбенте также определяли в растворе после обработки этанолом (после десорбции). На стадии импрегнирования в качестве растворителя применяли этанол, толуол и хлороформ [165].

3.3. Исследование сорбции лантана на модифицированных сорбентах

РЗЭ извлекали из раствора на модифицированных сорбентах при рН 4,00. Это значение рН выбрано на основании литературных данных [5]. Так, показано, что максимальный отклик аналитического сигнала при сорбционно-ИСП-МС определении РЗЭ соответствует диапазону рН 3,7 – 4,6.

Согласно [166 - 168] устойчивость комплексов лантана с β -дикетонами несколько ниже, чем комплексов остальных РЗЭ, поэтому исследовали сорбцию РЗЭ на модифицированных сорбентах на примере лантана.

Для оценки эффективности полученных сорбентов необходимы сведения о термодинамике и кинетике сорбции аналитов. Эти сведения, как и при изучении сорбции реагентов, получали методом ДВК. Строили ДВК лантана (рис.3.3 – 3.5.) при использовании сорбентов, полученных разными способами, и рассчитывали коэффициенты распределения элемента (табл. 3.3 и 3.4).

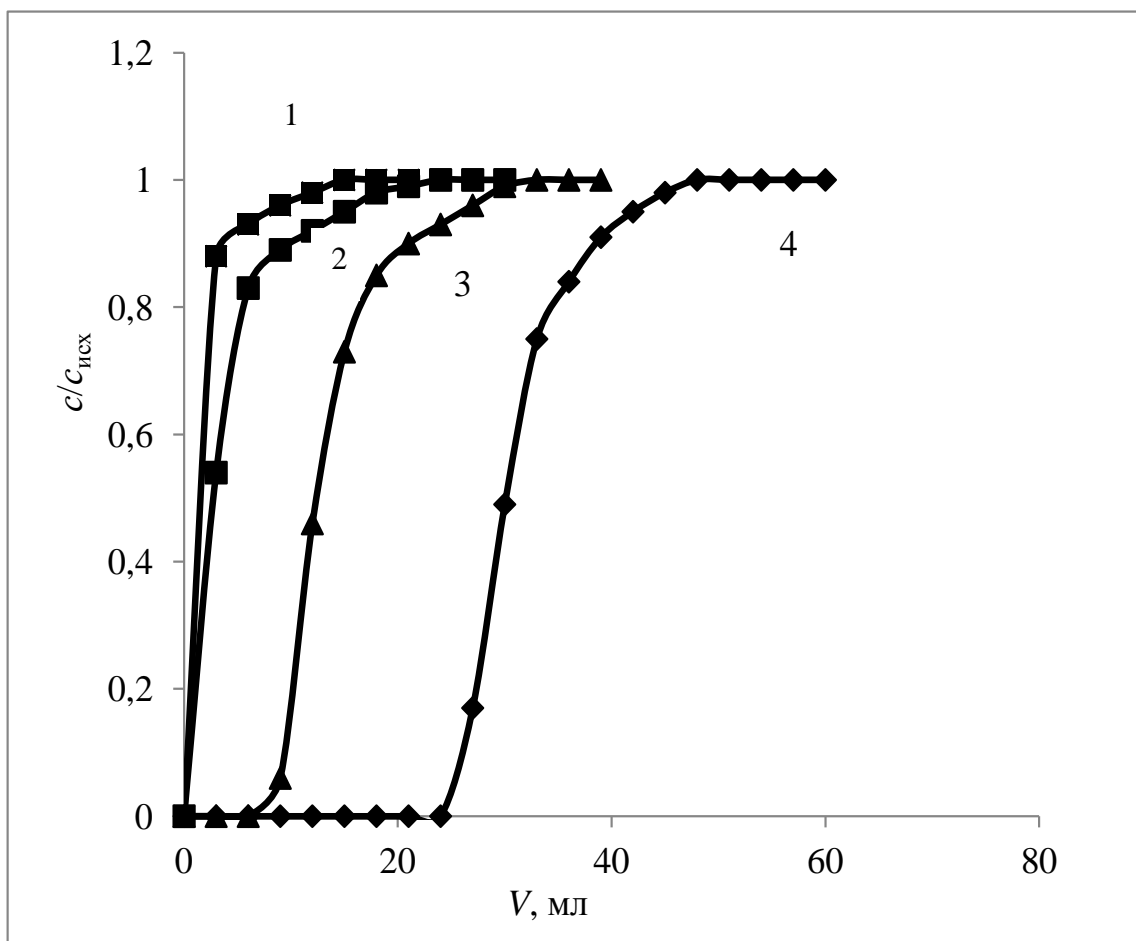


Рис. 3.3. Динамические выходные кривые лантана при сорбции на модифицированных ФМБП сорбентах: 1 – импрегнированный $SiO_2 - C_{16}$; 2 – импрегнированный ССПС; 3 – модифицированный сорбционным способом $SiO_2 - C_{16}$; 4 – модифицированный сорбционным способом ССПС.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

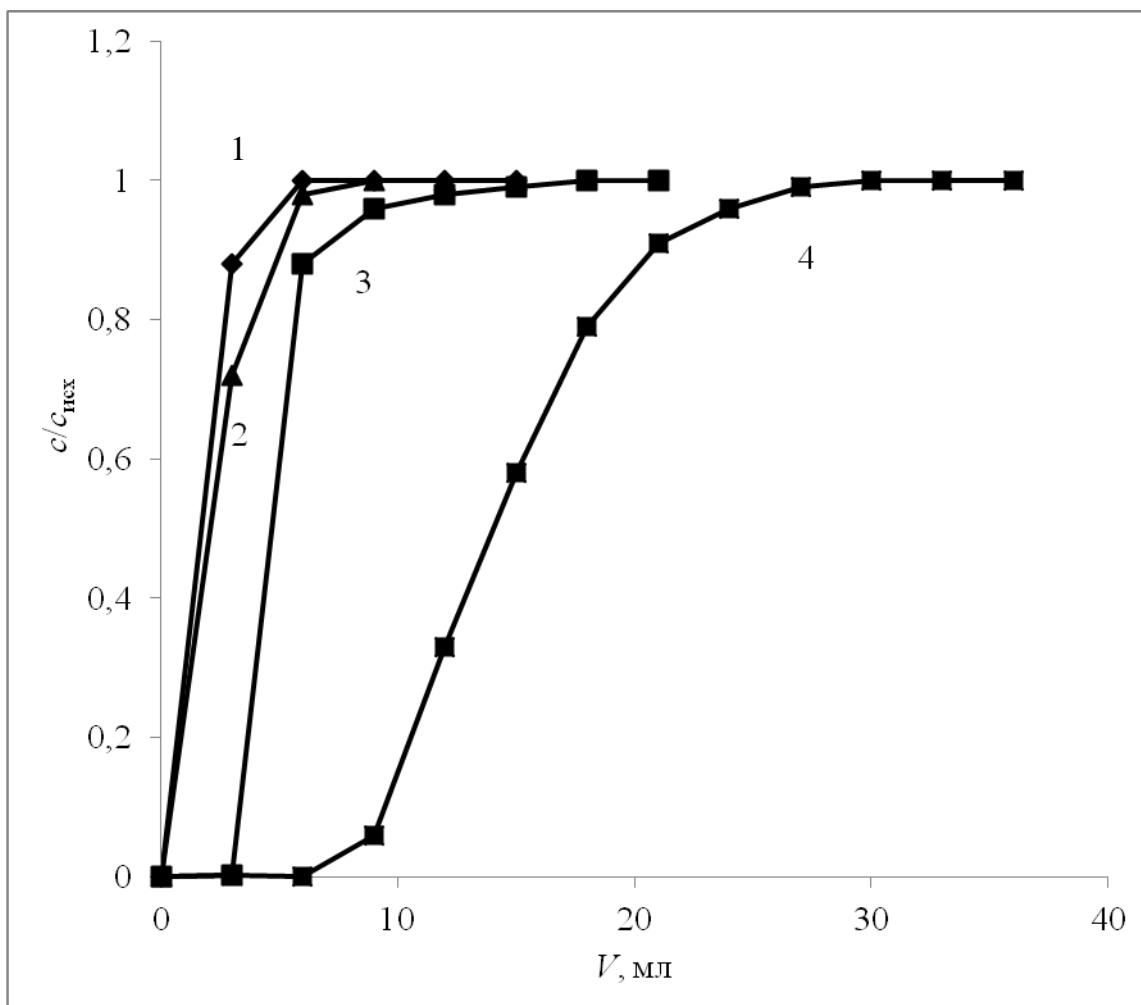


Рис. 3.4. Динамические выходные кривые лантана при сорбции на модифицированных ТТФА сорбентах: 1 - импрегнированный $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 2 - импрегнированный ССПС; 3 - модифицированный сорбционным способом $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 4 - модифицированный сорбционным способом ССПС.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

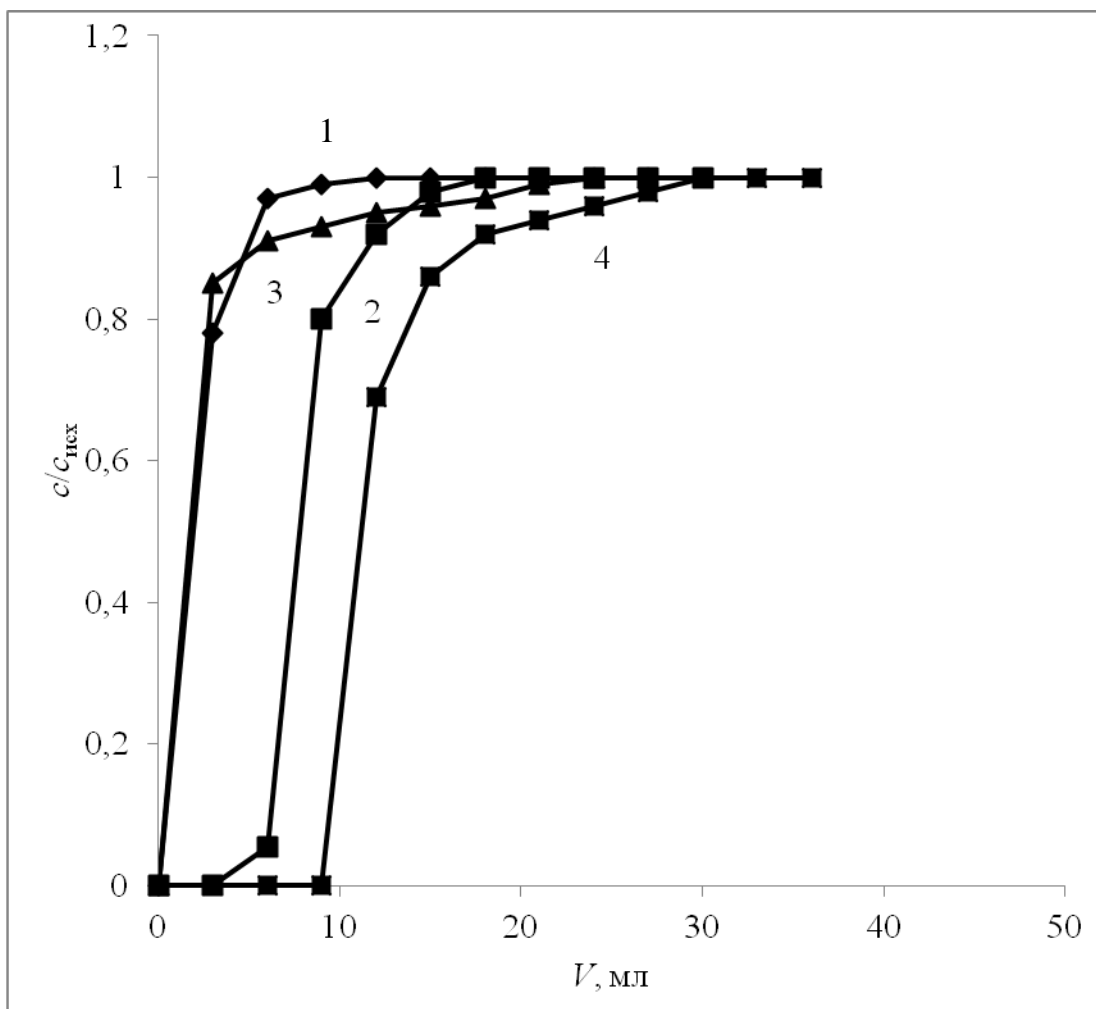


Рис. 3.5. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных ПТФА сорбентах: 1 - импрегнированный $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 2 - модифицированный сорбционным способом $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 3 - импрегнированный ССПС; 4 - модифицированный сорбционным способом ССПС.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

Таблица 3.3. Эффективные коэффициенты распределения лантана при сорбции на модифицированных извлечением реагента из раствора и импрегнированных сорбентах (Содержание ФМБП, ТТФА, ПТФА в твердой фазе 1 мМ/г; $c(\text{La})=1$ мкг/мл, pH 4,00; $\nu=0,5$ мл/мин)

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г					
	Реагент					
	ФМБП		ТТФА		ПТФА	
	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C ₁₆	200	933	125	312	94	533
ССПС	412	2000	188	1000	156	1563

Способ А - использование импрегнированного сорбента;

Способ Б - использование сорбента, модифицированного сорбционным способом.

Таблица 3.4. Коэффициенты распределения лантана на сорбентах, импрегнированных из разных растворителей (Содержание ФМБП, ТТФА, ПТФА в твердой фазе равно 1 мМ/г; $c(\text{La})=1$ мкг/мл, pH 4,00; $\nu=0,5$ мл/мин)

Растворитель	Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г		
		Реагент		
		ФМБП	ТТФА	ПТФА
Хлороформ	SiO ₂ -C ₁₆	107	70	-
	ССПС	156	91	75
Этанол	SiO ₂ -C ₁₆	200	125	94
	ССПС	412	188	156

Показано, что в выбранных условиях все модифицированные сорбенты, полученные извлечением реагента из раствора, существенно более эффективны, чем аналогичные, полученные импрегнированием того же реагента. Например, коэффициент распределения лантана на модифицированных пивалоилтрифторацетоном SiO₂-C₁₆ и ССПС составляют 533 и 1563 мл/г, в то время как на импрегнированных – 94 и 188 мл/г, соответственно. По-видимому, при сорбции реагент распределяется по поверхности матрицы более равномерно, чем при импрегнировании, что обеспечивает большую величину поверхности

сорбента, способную извлекать лантан. Например, сравнение ДВК лантана при использовании импрегнированного ССПС и аналогичного сорбента, полученного сорбционным способом (рис.3.3 – 3.5.), свидетельствует об ухудшении кинетики массопереноса после импрегнирования реагента.

Исследовали влияние природы растворителя при импрегнировании на эффективность получаемых сорбентов. Для этого в условиях динамической сорбции получали ДВК лантана, пропуская через колонку, заполненную импрегнированным сорбентом, раствор лантана ($c = 1$ мкг/мл, pH 4,00). На выходе из колонки собирали аликвоты ($V = 3$ мл) раствора, в которых определяли содержание лантана после проведения фотометрической реакции с арсеназо III. ДВК лантана на импрегнированных 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-оном, теноилтрифторацетоном и пивалоилтрифторацетоном ССПС и $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ из толуола, хлороформа и этанола представлены на рис. 3.6 – 3.8. Извлечение лантана на поверхности сорбентов, импрегнированных из толуола почти не происходит. Импрегнирование из этанола позволяет обеспечивать в дальнейшем более высокие коэффициенты распределения лантана, чем импрегнирование из хлороформа (табл. 3.4.). Таким образом, чем выше полярность органического растворителя, используемого для импрегнирования, тем эффективнее сорбция аналита на полученном сорбенте. Этот факт, безусловно, важен и интересен, однако для его объяснения требуется масштабный эксперимент, который в настоящей работе не проводили. Поскольку в работе использовали колонки из оргстекла, то более полярные, чем этанол, растворители разрушали материал колонки и в дальнейшей работе использовали только процедуру импрегнирования сорбентов из этанола.

Сравнение коэффициентов распределения лантана при сорбции на импрегнированных сорбентах также позволяют сделать вывод о том, что при увеличении гидрофобности реагента эффективность сорбента при извлечении аналита падает. Так, $K_d(\text{La})$ уменьшаются в ряду ФМБП – ТТФА – ПТФА согласно изменению гидрофобности реагентов, независимо от природы исходной матрицы и полярности растворителя, из которого осуществляли импрегнирование. Возможно, это связано с гидрофобностью поверхности модифицированных сорбентов: по мере увеличения гидрофобности ухудшается смачиваемость поверхности и, соответственно, массоперенос аналита из водных сред.

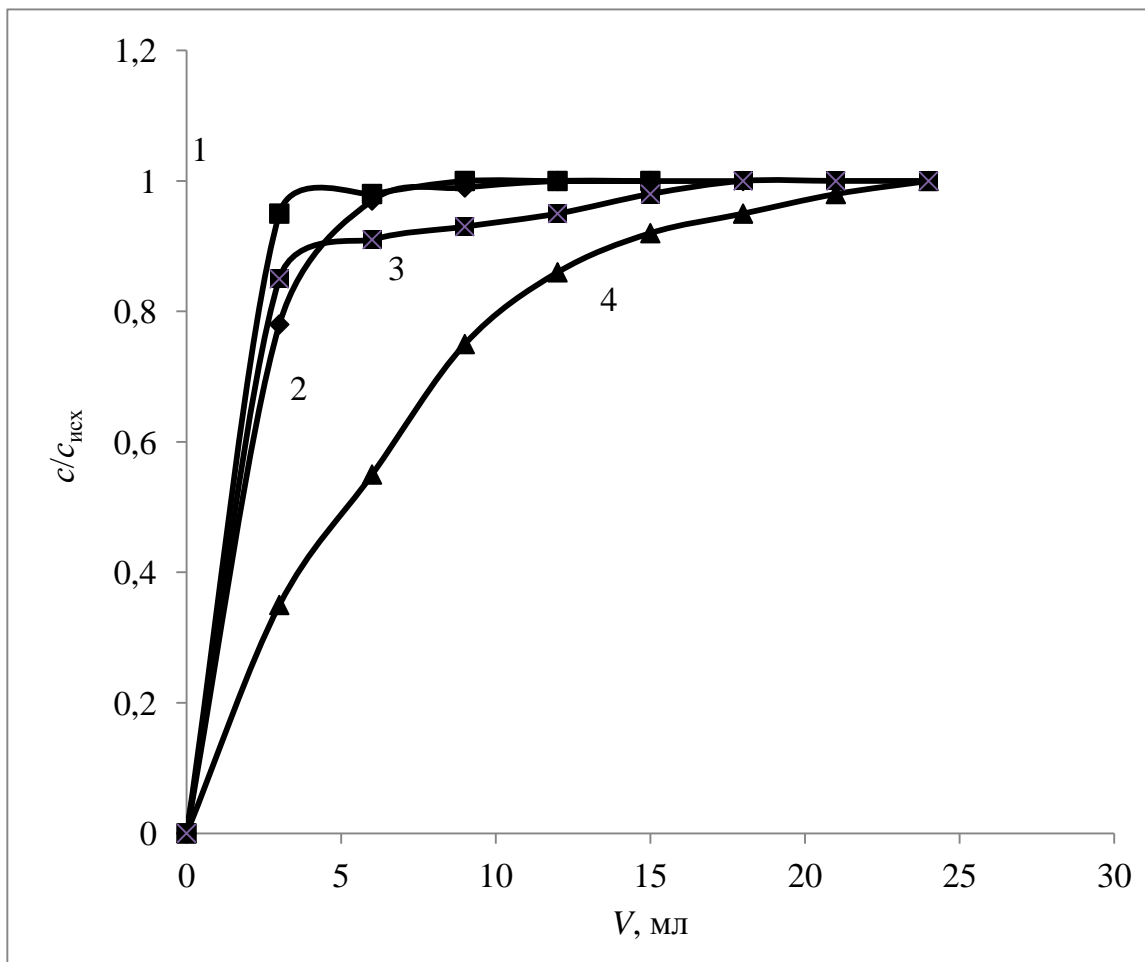


Рис. 3.6. Динамические выходные кривые лантана при сорбции на импрегнированных ФМБП сорбентах: 1 – $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$, импрегнированный из хлороформа; 2 – $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$, импрегнированный из этанола; 3 – ССПС, импрегнированный из хлороформа; 4 - ССПС, импрегнированный из этанола.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

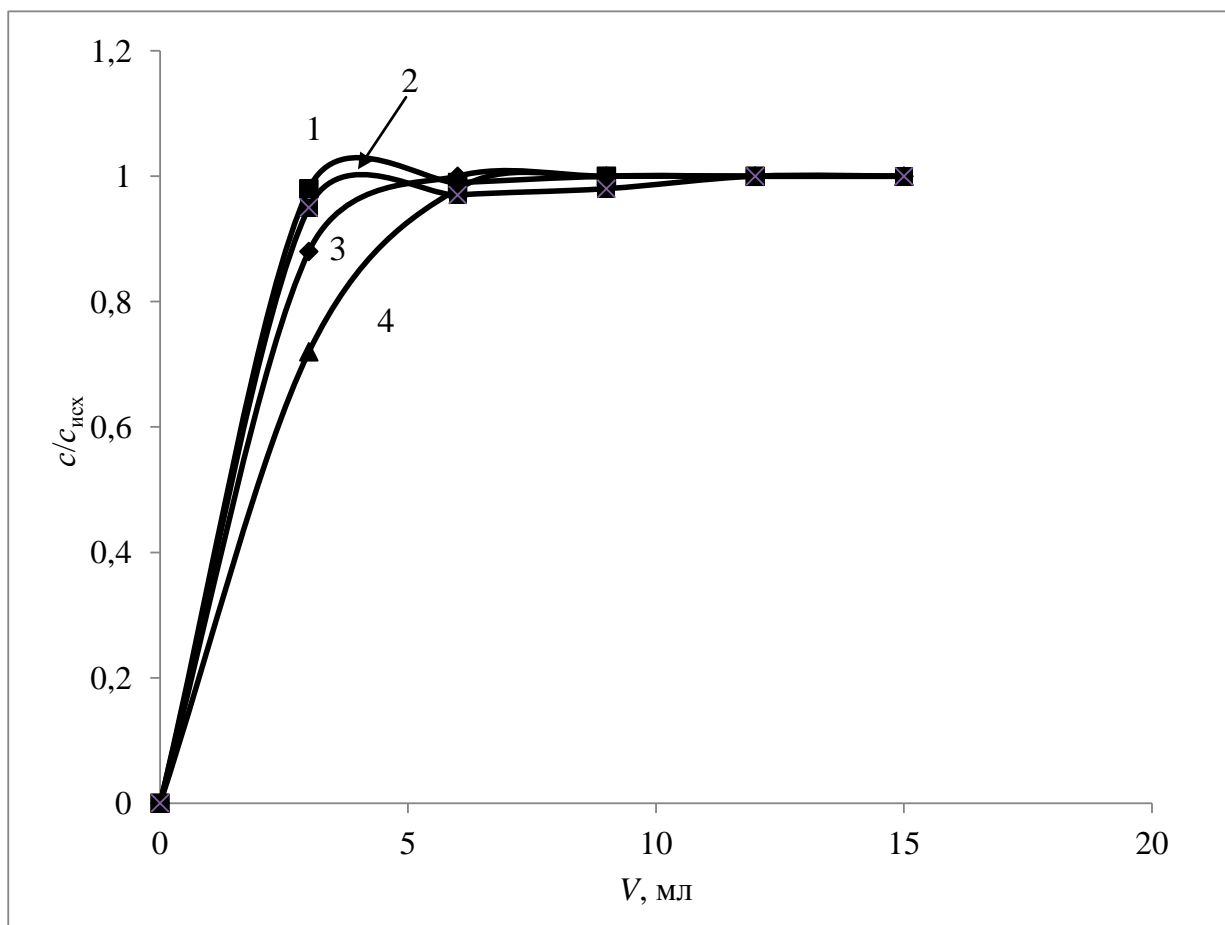


Рис. 3.7. Динамические выходные кривые лантана на импрегнированных ТТФА сорбентах: 1 – $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$, импрегнированный из хлороформа; 2 – ССПС, импрегнированный из хлороформа; 3 – $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$, импрегнированный из этанола; 4- ССПС, импрегнированный из этанола.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

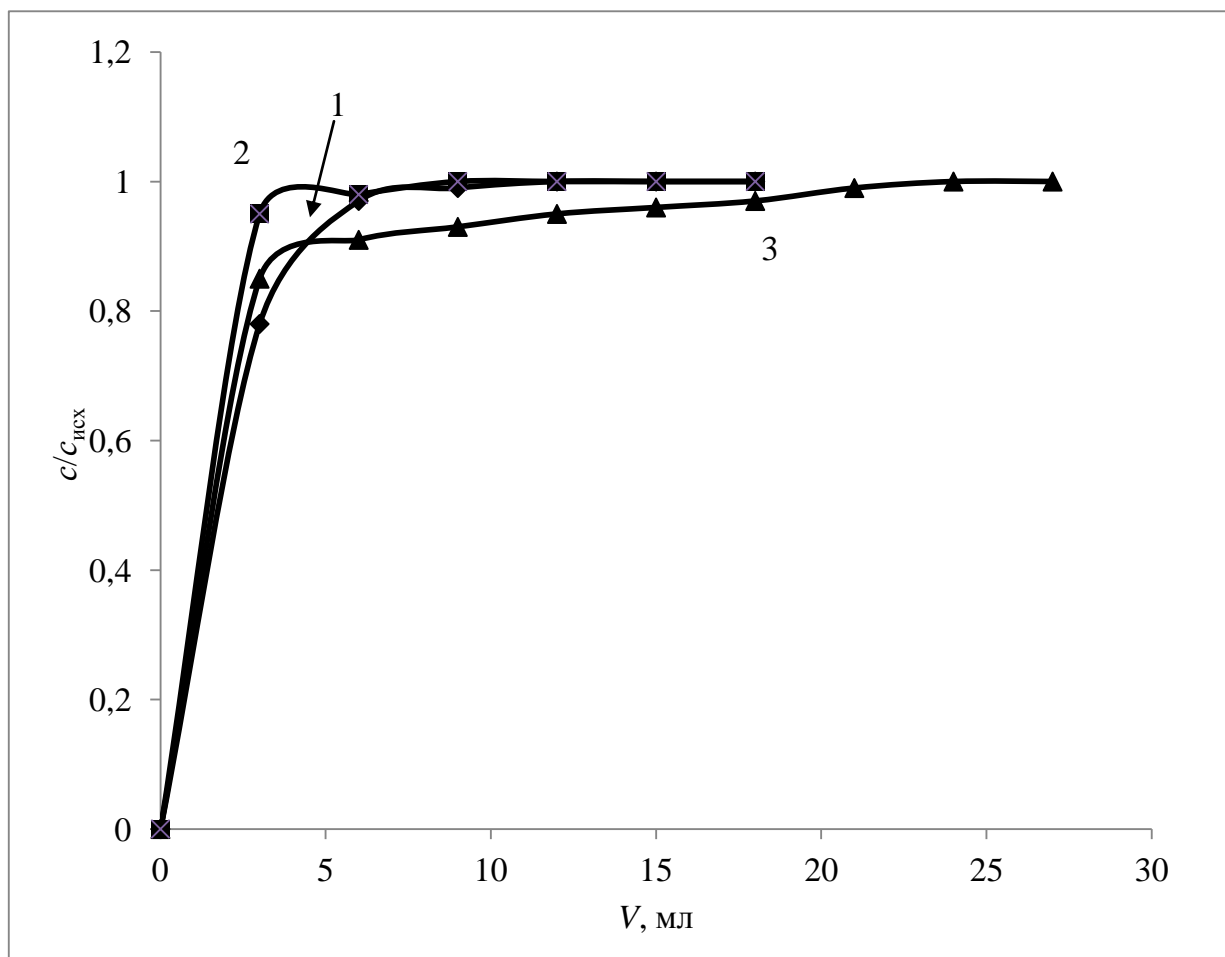


Рис. 3.8. Динамические выходные кривые лантана на импрегнированных ПТФА сорбентах: 1 – SiO₂ – C₁₆, импрегнированный из этанола; 2 – ССПС, импрегнированный из хлороформа; 3 – ССПС, импрегнированный из этанола.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

3.4. Исследование вымывания реагента с поверхности сорбента

Одним из главных недостатков сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами является возможность вымывания реагента из твердой фазы в процессе сорбции аналита. Эта особенность может стать серьезным препятствием для извлечения аналитов из больших объемов раствора, особенно в динамических условиях. Поэтому одной из задач настоящего исследования было изучение вымывания β -дикетонов с поверхности используемых матриц.

В том случае, когда сорбцию реагента для получения модифицированного сорбента и последующую сорбцию аналита проводят из растворов одинакового состава (в первую очередь, с одинаковым рН), можно рассчитать кривую вымывания реагента при сорбции аналита, исходя из ДВК, полученной на стадии получения модифицированного сорбента (ДВК приведены в разделе 3.1). Эти расчеты проводили с использованием известных математических моделей динамики сорбционных процессов [169].

Использовали простейшую модель, включающую процессы равновесной динамики и продольной дисперсии. Совмещая экспериментальные и рассчитанные из уравнений модели ДВК, получали величины коэффициентов распределения K_d и продольной дисперсии D_a . Например, при проведении сорбции ФМБП на силикагеле $K_d=770$ мл/г, $D_a = 2,4$ мм²/с. Для оценки потерь реагента при пропускании «промывочного» раствора ввели величину относительной остаточной емкости колонки: $Q_{\text{отн}} = a_{\text{сумм}}(V) / a_{\text{макс}}$, где $a_{\text{сумм}}(V)$ – суммарная масса реагента, оставшаяся в колонке после пропускания V мл «промывочного» раствора, $a_{\text{макс}}$ – исходная (максимальная) масса реагента, содержащаяся в колонке до начала «промывки».

С использованием рассчитанных на стадии сорбции величин K_d и D_a , строили зависимость относительной остаточной емкости от объема пропущенного «промывочного» раствора (рис. 3.9). Для сравнения аналогичные зависимости рассчитаны для нескольких значений коэффициента распределения реагента.

Как видно из рисунка, объем промывочного раствора, пропускание которого приводит к потере определенной фиксированной доли емкости, практически линейно зависит от коэффициента распределения реагента.

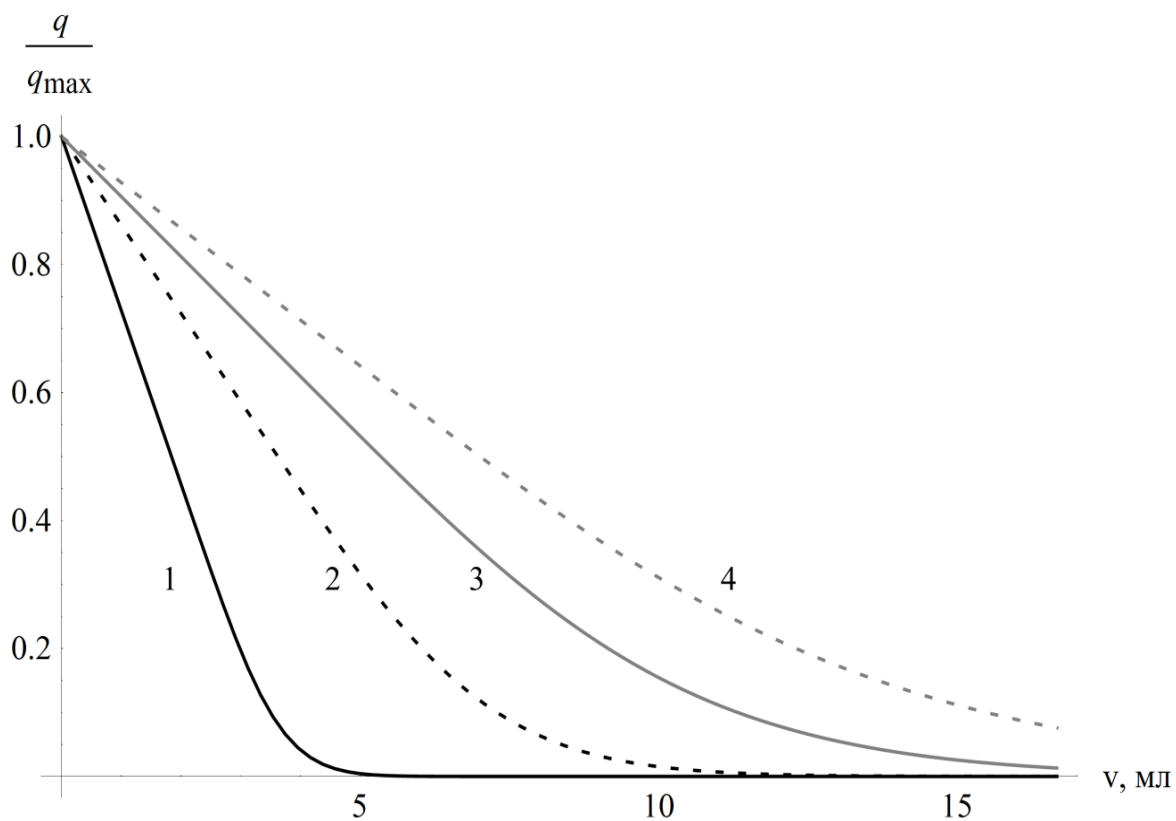


Рис. 3.9. Рассчитанная зависимость относительной остаточной емкости колонки от объема пропущенного «промывочного» раствора при различных величинах коэффициента распределения реагента.

$K_D = 250$ мл/г (кривая 1), 500 мл/г (2), 750 мл/г (3), 1000 мл/г (4).

Следовательно, при выборе оптимального сочетания «сорбент-реагент» для проведения модифицирования в динамических условиях следует отдавать предпочтение системам, в которых достигается максимальное значение коэффициента распределения реагента. Как было показано, наибольшие K_d реагента достигаются при использовании ФМБП ($\log P = 1,53$), поэтому в дальнейшей работе в основном получали и использовали сорбенты, нековалентно модифицированные этим реагентом.

Следует отметить, что расчетные результаты носят лишь «оценочный» характер и относятся лишь к «идеальным» условиям. Например, обязательным условием является идентичность составов растворов, используемых на стадии сорбции реагента и на стадии промывки (или, что важнее, – на стадии извлечения аналита). Это условие, как правило, не соблюдается (сорбент модифицируют в относительно простых условиях, а аналиты извлекают из растворов сложного состава). Другой фактор – идентичность механизма закрепления разных слоев реагента по мере увеличения «емкости» модифицированного сорбента. Конечно, на этот вопрос можно было бы найти ответ при построении изотермы сорбции (опять-таки, при сорбции из растворов сложного состава), однако такие эксперименты трудоемки и в настоящей работе не проводили.

Экспериментально исследовали вымывание ФМБП с сорбентов, модифицированных разными способами, различными по составу растворами. Через колонку с модифицированным сорбентом пропускали дистиллированную воду (рН 4,00), 0,1 М ацетатно-аммонийный буферный раствор (рН = 4,00), а также потенциальные элюенты – 2 М HNO_3 и этанол. При использовании дистиллированной воды рН 4,00 устанавливали добавлением 0,1 М HNO_3 . Раствор на выходе из колонки собирали порциями по 3 мл. Концентрацию ФМБП в каждой порции определяли фотометрически по светопоглощению при 310 нм. Для каждой порции рассчитывали количество реагента, оставшегося в колонке; строили «кривые вымывания» – зависимости динамической емкости сорбента от объема пропущенного раствора (рис. 3.10). Величины «остаточной» емкости сорбентов после пропускания 100 мл раствора приведены в табл. 3.5.

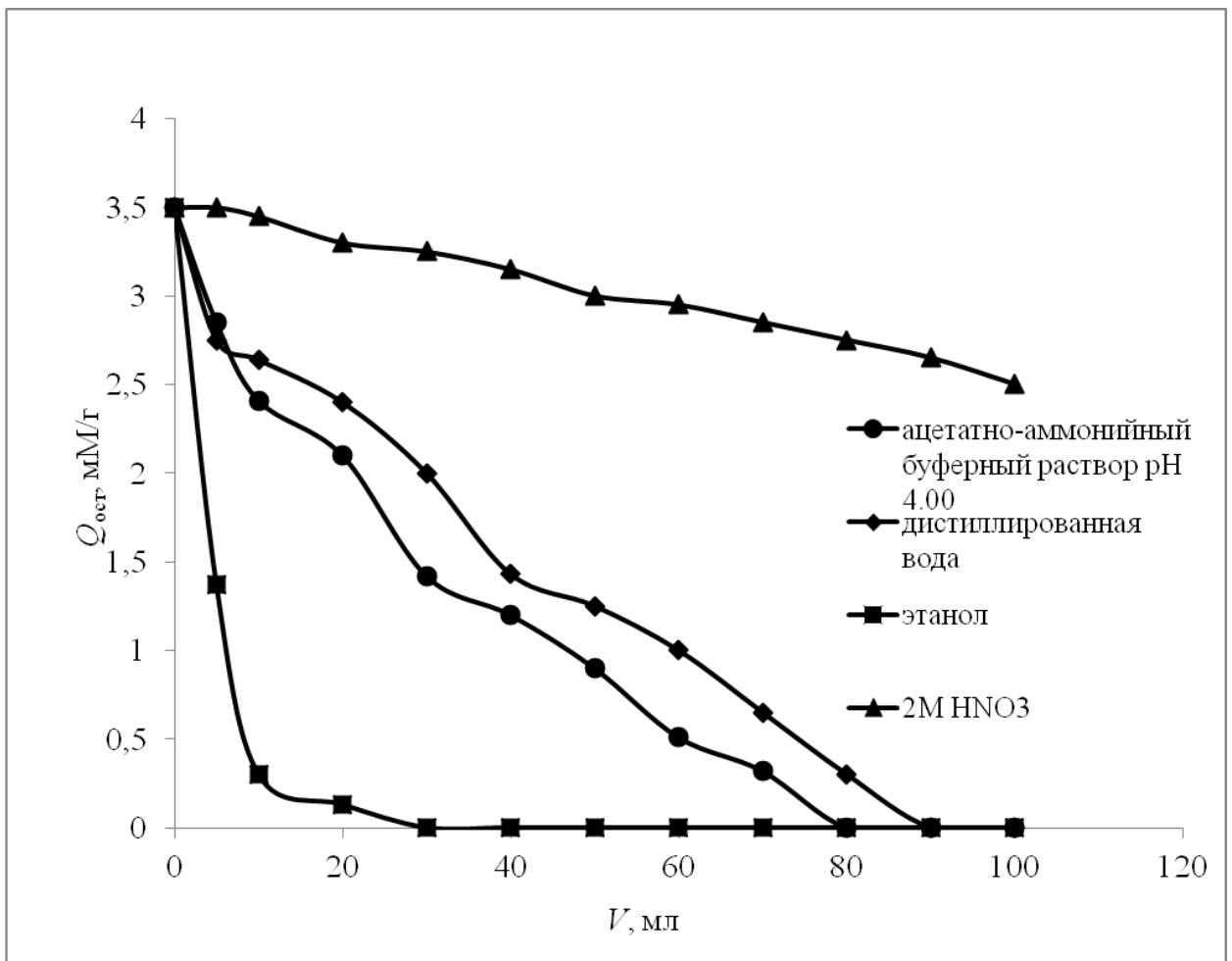


Рис. 3.10. Кривые вымывания ФМБП с поверхности SiO₂ - C₁₆, модифицированного сорбционным способом.

Концентрация ФМБП 5×10^{-4} М. Скорость пропускания 1 мл/мин.

Таблица 3.5. Остаточная динамическая емкость сорбентов, модифицированных ФМБП сорбционным способом, после проведения промывки ($V=100$ мл)

Сорбент	$Q_{исх}$, ммоль/г	$Q_{ост}$, ммоль/г			
		промывание дистиллированной водой	промывание буферным раствором	промывание 2 М HNO_3	промывание этанолом
SiO_2-C_{16}	3,5	0	0	2,50	0
ССПС	8	7,5	7,50	8,00	0

При пропускании ацетатно-аммонийного буферного раствора или дистиллированной воды через колонку, заполненную сорбентом, полученным сорбционным способом, наблюдается незначительное вымывание ФМБП с поверхности ССПС (емкость сорбента снижается на 6% от исходной). ФМБП полностью вымывается с поверхности модифицированного сорбционным способом SiO_2-C_{16} – остаточная динамическая емкость равна нулю, что говорит о невозможности использования этого модифицированного сорбента для извлечения лантана из больших объемов раствора.

Реагент легко вымывается с поверхности импрегнированных сорбентов. Так, пропускание уже 5 – 10 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора или дистиллированной воды приводит к полному удалению реагента с поверхности $SiO_2 - C_{16}$, и на 70 % с поверхности ССПС.

Пропускание 2 М HNO_3 практически не приводит к вымыванию ФМБП, независимо от способа модифицирования сорбента. Эти данные показывают, что концентрат РЗЭ, полученный после сорбции и десорбции кислотой, не содержит реагента. Этот факт весьма важен при определении элементов в концентрате методом ИСП-МС. Этанол полностью вымывает реагент уже при пропускании 10 – 15 мл, что вполне соответствует литературным данным о растворимости ФМБП [165].

Извлечение РЗЭ из реальных объектов возможно при проведении эксперимента в off-line или on-line режиме. Для последующего применения модифицированных сорбентов в off-line режиме важна их «устойчивость», поскольку, для достижения высоких коэффициентов концентрирования, особенно в

динамических условиях, необходимо пропускание больших объемов растворов. При on-line сочетании концентрирования и определения пропускаемые объемы малы, поэтому важна только количественная сорбция и десорбция аналита.

Исследовали сорбцию лантана из различных объемов дистиллированной и морской воды, также определяли «остаточную» емкость сорбента по реагенту после завершения концентрирования (табл. 3.6). Для этого после десорбции лантана 2 М HNO_3 и промывки сорбента дистиллированной водой, оставшийся на матрице реагент десорбировали этанолом и определяли его содержание в полученном растворе по собственному самопоглощению при 310 нм.

Результаты показали, что при использовании сорбентов, полученных как извлечением реагента из раствора, так и импрегнированных, наблюдается вымывание реагента из фазы сорбента. Однако вымывание реагента и соответствующее снижение емкости сорбента по реагенту не мешает эффективно извлекать лантан на ССПС, модифицированном «сорбционным способом», даже из 500 мл раствора на миниколонке 2×10 мм ($V_{\text{колонокки}} = 31,4$ мкл). Использование других сорбентов – полученных импрегнированием, а также гексадецилсиликагеля, модифицированного сорбционным способом, возможно лишь для извлечения лантана из малых объемов растворов (10 мл и менее).

Несмотря на сильное вымывание реагента, использование импрегнированных сорбентов для извлечения РЗЭ, по-видимому, возможно при условии увеличения размеров колонки для концентрирования.

Таким образом, для извлечения лантана из больших объемов растворов из изученных сорбентов можно рекомендовать лишь ССПС, модифицированный ФМБП сорбционным способом.

3.5. Изучение морфологии поверхности модифицированных сорбентов

Поскольку при одинаковом количестве реагента, закрепленного за поверхности сорбента, разные способы модифицирования приводили к получению сорбентов разной эффективности, изучали морфологию поверхности порошкообразных образцов сорбентов.

Таблица 3.6. Характеристики сорбции лантана на сорбентах, модифицированных разными способами (с(ФМБП) на стадии модифицирования 5×10^{-3} М, рН 4,00, $m_{La}=5$ мкг; рН 4,00, $v_{сорб}=5$ мл/мин, $v_{дес}=0,5$ мл/мин). Десорбция 2 М HNO_3

Объект	V, мл	Сорбент	R_{La} , %	$Q_{исх}$, ммоль/г	$Q_{ост}$, ммоль/г
Сорбент, полученный сорбционным способом					
Дистиллированная вода	5	SiO ₂ -C ₁₆	100	3,5	2,85
		ССПС	100	8	8
	10	SiO ₂ -C ₁₆	69	3,5	2,1
		ССПС	100	8	7,96
	500	SiO ₂ -C ₁₆	6,2	3,5	0
		ССПС	98	8	6,95
1000	ССПС	52	8	2,52	
Морская вода *	10	SiO ₂ -C ₁₆	100	3,5	1,91
		ССПС	100	8	7,6
	500	SiO ₂ -C ₁₆	14	3,5	0,085
		ССПС	95	8	6,82
Импрегнированный сорбент					
Дистиллированная вода	5	SiO ₂ -C ₁₆	20	3,5	1,51
		ССПС	48	8	5,74
	10	SiO ₂ -C ₁₆	6	3,5	0
		ССПС	33	8	4,47
	500	SiO ₂ -C ₁₆	4	3,5	0
		ССПС	10	8	2,38
Морская вода *	10	SiO ₂ -C ₁₆	26	3,5	0,22
		ССПС	37	8	1,08
	500	SiO ₂ -C ₁₆	4	3,5	0
		ССПС	8	8	2,47

* морская вода Карское море, залив Цивольки, соленость 36⁰/₀₀

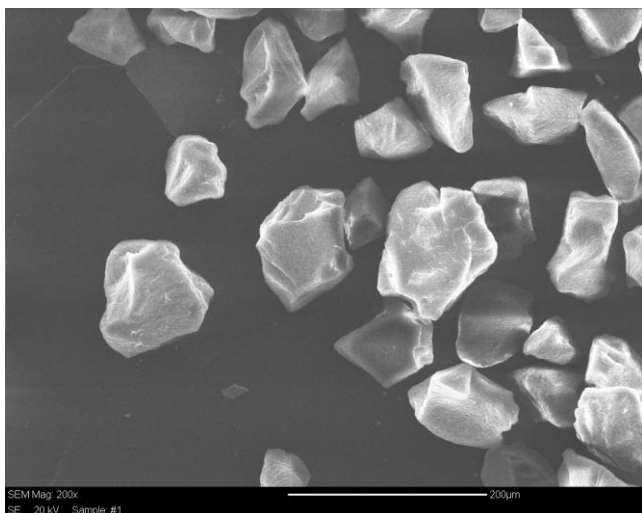
Методом сканирующей электронной микроскопии получены электронные микрофотографии немодифицированных, модифицированных извлечением реагента из водного раствора и импрегнированных сорбентов (рис. 3.11 – 3.12.). Однако полученные снимки не позволили выявить существенного различия между образцами, полученными разными способами. Единственное, что можно констатировать при анализе микрофотографий, – отсутствие собственной фазы реагента в образцах, полученных импрегнированием реагента. Поэтому для объяснения различий в эффективности сорбентов по отношению к РЗЭ необходимо применение других методов исследования сорбентов.

3.6. Исследование сорбентов методом ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК-НПВО)

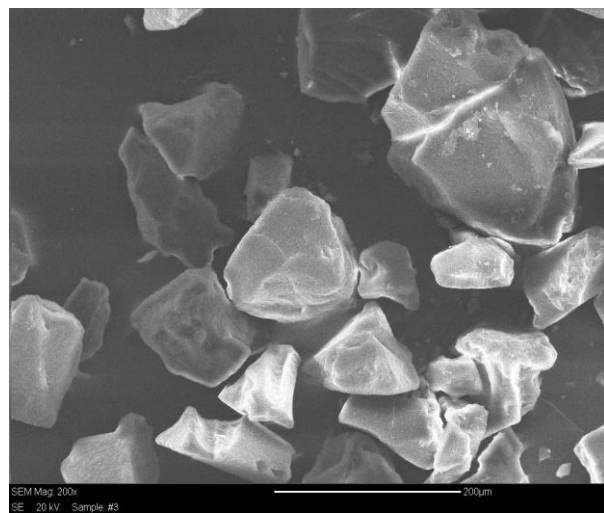
Для получения информации о распределении реагента в фазе нековалентно модифицированных сорбентов привлекателен метод ИК-спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО или attenuated total reflection ATR) [170, 171]. Этот метод широко применяют для получения спектров поверхности “неудобных” объектов, таких как наполненные смолы, композиционные материалы, сырая резина или пищевые продукты. Он основан на поглощении поверхностным слоем исследуемой пробы электромагнитного излучения, выходящего из призмы полного внутреннего отражения, находящейся в оптическом контакте с изучаемой поверхностью. Для регистрации спектров НПВО используют специальные приставки, которые размещают в кюветном отделении стандартного спектрометра.

Регистрировали спектры порошкообразных образцов сорбентов (на примере $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$) – немодифицированных, модифицированных сорбционным способом и импрегнированных, а также реагента (на примере ФМБП) (рис. 3.13 – 3.14). Для регистрации спектров и их обработки использовали программное обеспечение Resolutions Pro (Agilent Technologies) и OPUS 6.5 (Bruker Inc). Полученные данные экспортировали в среду MS Office Excel 2010, там же проведены основные расчеты. Все ИК-спектры обрабатывали следующим образом: однократно сглаживали спектр по 21 точке и корректировали базовую линию (автоматическая корректировка).

a)



b)



c)

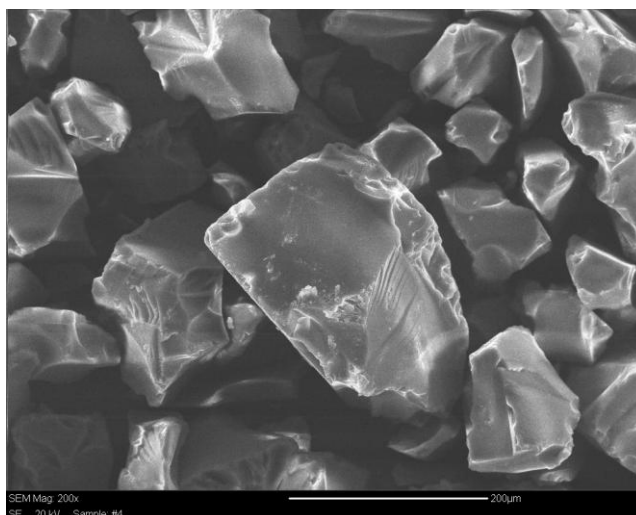
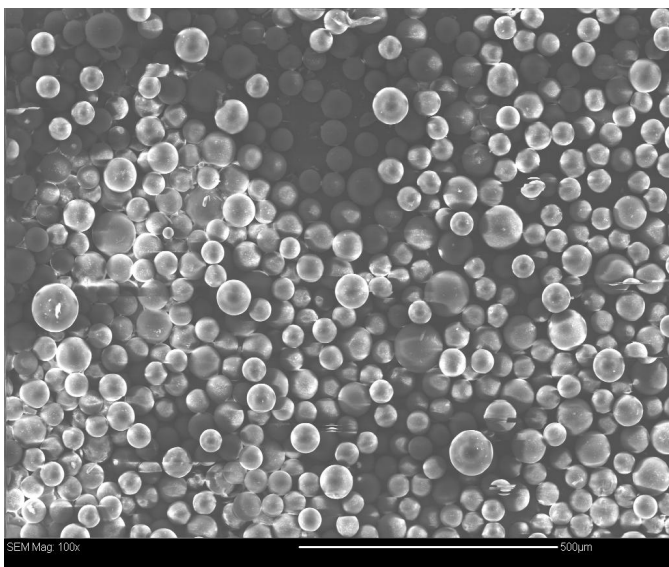
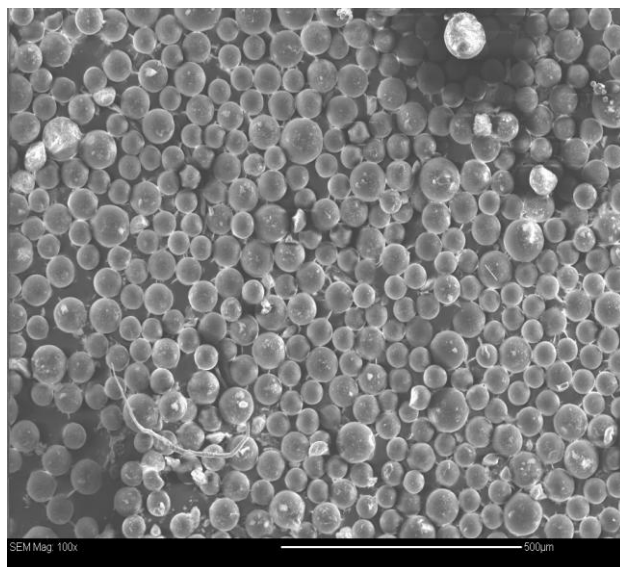


Рис. 3.11. Электронные микрофотографии поверхности гексадецилсиликагеля C_{16} :
a) немодифицированный SiO_2-C_{16} ; b) SiO_2-C_{16} , модифицированный ПТФА сорбционным способом ($c=3,3 \times 10^{-4}$ М, $V=36$ мл, водно-этанольный раствор (5:1);
c) SiO_2-C_{16} , импрегнированный ПТФА ($c(\text{ПТФА})=1$ мМ/г)

a)



b)



c)

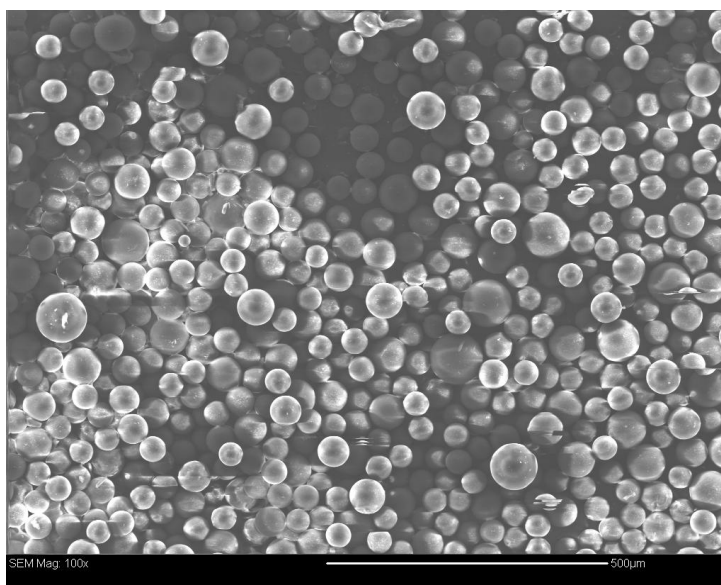


Рис. 3.12. Электронные микрофотографии поверхности сверхсшитого полистирола: а) немодифицированный ССПС; б) ССПС, модифицированный ПТФА сорбционным способом ($c=3,3 \times 10^{-4}$ М, $V = 36$ мл, водно-этанольный раствор (5:1); в) ССПС, импрегнированный ПТФА ($c(\text{ПТФА})=1$ мМ/г)

Как видно из рис. 3.13, спектры немодифицированного (исходного) и модифицированного сорбционным способом гексадецилсиликагеля идентичны, несмотря на наличие в твердой фазе большого количества реагента. В этих спектрах отсутствуют полосы, характерные для реагента, что свидетельствует о том, что реагент в процессе сорбции проникает глубоко в поры сорбента. Идентичность спектров реагента и импрегнированного $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$, свидетельствуют об образовании на поверхности сорбента ассоциатов молекул реагента, которые легко разрушаются при пропускании раствора (реагент вымывается). Этим, очевидно, и объясняется меньшая эффективность импрегнированных сорбентов по сравнению с сорбентами, модифицированными сорбционным способом.

3.7. Выводы к главе 3

В динамических условиях изучена сорбция β -дикетонов различной гидрофобности на поверхности неполярных сорбентов. Рассчитаны коэффициенты распределения реагентов, а также емкости сорбентов по каждому из реагентов. Показано, что в выбранных условиях наиболее эффективны модифицированные сорбенты, полученные сорбцией реагентов средней гидрофобности из водной среды. В этом случае достигаются высокие коэффициенты распределения как реагента, так и иона элемента (лантана). Полученные сорбенты характеризуются высокой емкостью.

Реагенты высокой гидрофобности могут быть закреплены на поверхности неполярных матриц сорбцией из водно-этанольной среды или импрегнированием. Среди импрегнированных наиболее эффективны сорбенты, полученные при использовании полярных растворителей. Однако коэффициенты распределения лантана в этом случае ниже, чем при использовании сорбентов, полученных сорбцией среднегидрофобных реагентов.

Изучена устойчивость сорбентов, модифицированных ФМБП и полученных разными способами, при пропускании дистиллированной и морской воды, ацетатно-аммонийного буферного раствора (pH 4,00), 2 М HNO_3 и этанола. Показано, что наиболее устойчив сорбент на основе ССПС, модифицированный извлечением реагента из водного раствора.

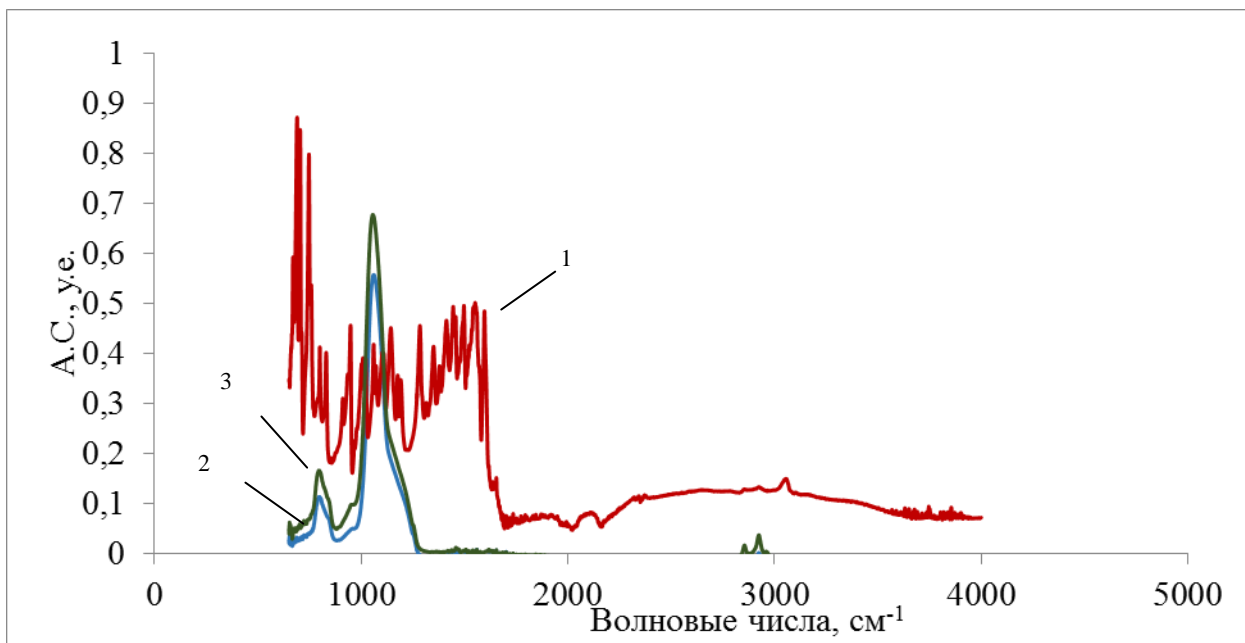


Рис.3.13. ИК-спектры: 1 - ФМБП, 2 - $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ (исходный), 3 - $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$, модифицированного сорбционным способом ($c=5 \times 10^{-4}$ М; pH 4,00; $c(\text{ФМБП})=1$ мМ/г)

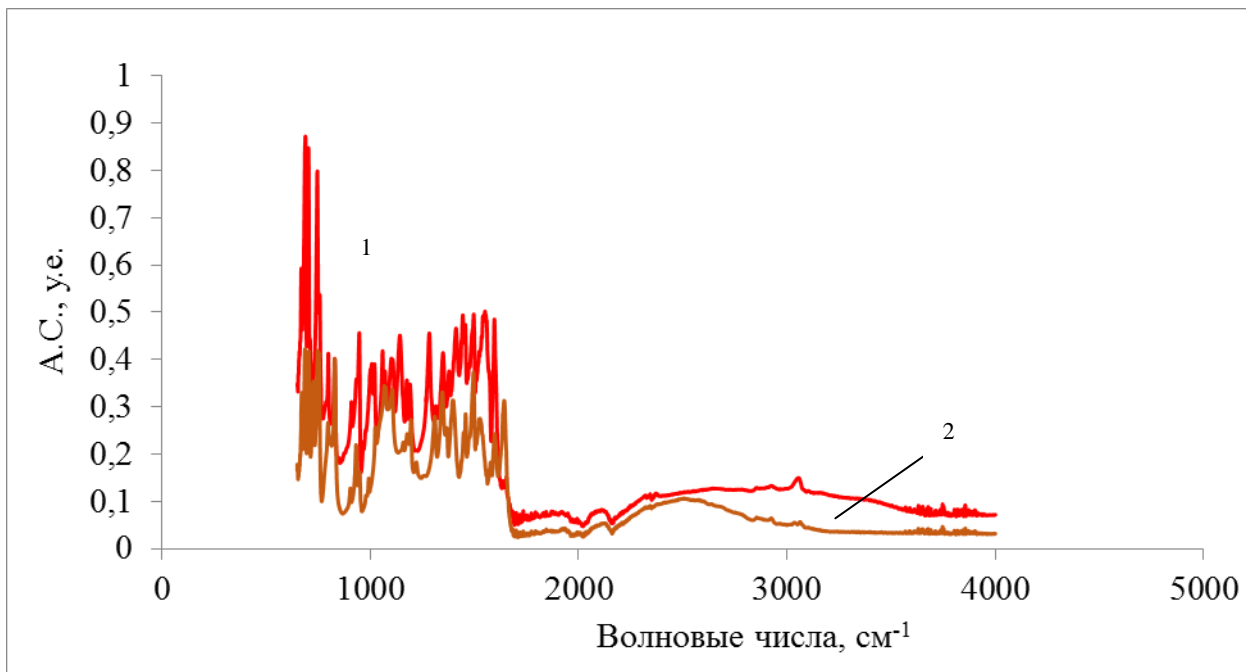


Рис.3.14. ИК-спектры: 1 – ФМБП, 2 - импрегнированного $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ($c=5 \times 10^{-4}$ М; рН 4,00; $c(\text{ФМБП})=1$ мМ/г)

С поверхности других сорбентов, независимо от способа их получения, реагент вымывается значительно при пропускании относительно небольших объемов десорбирующих растворов.

Методами сканирующей электронной микроскопии и ИК-НПВО исследованы образцы модифицированных сорбентов. Показано, что при импрегнировании в выбранных условиях отсутствует собственная фаза реагента. Также установлено, что при извлечении из водного раствора реагент проникает в поры сорбента, а при импрегнировании распределяется на внешней поверхности матрицы.

Глава 4. Выбор неполярной матрицы и способа концентрирования РЗЭ.

Как уже обсуждалось в обзоре литературы, природа сорбента играет существенную роль при извлечении малополярных соединений [10 – 12]. Взаимодействие вещества с неполярным сорбентом осуществляется в основном за счет дисперсионных сил (этот вид взаимодействий называют также неполярным, гидрофобным или обращенно-фазным). Однако часто имеют место и специфические взаимодействия, такие как образование водородной связи или диполь-дипольное взаимодействие и ионный обмен. Энергии возможных межмолекулярных взаимодействий приведены в табл. 4.1 [172]. Как видно, переход вещества из одной фазы в другую за счет дисперсионных сил – низкоэнергетический процесс, и на основании только этих взаимодействий трудно объяснить наблюдаемые высокие коэффициенты распределения при сорбции многих гидрофобных веществ на неполярных сорбентах.

Таблица 4.1. Энергии межмолекулярных взаимодействий.

Тип взаимодействия	Энергия, кДж/моль
Дисперсионные	4 – 20
Диполь-наведенный диполь	8 – 28
Диполь-дипольные	20 – 40
Водородная связь	20 – 40
Ионные	200 – 800
Ковалентные	400 – 4000

Величина и структура поверхности сорбента при извлечении веществ также играют существенную роль. Эти факторы в значительной степени определяют как кинетические, так и термодинамические характеристики сорбции и, как результат, эффективность концентрирования веществ. Однако поверхность сорбентов неоднородна и различные ее участки энергетически различны, что осложняет установление общих закономерностей взаимодействия сорбат-сорбент.

В общем случае сорбенты с более развитой поверхностью характеризуются наличием пор с меньшим средним диаметром. В настоящее время в соответствии с

нормами IUPAC поры радиусом 0,2 – 1 нм называют микропорами, с радиусом 1 – 25 нм – мезопорами и более 25 нм – макропорами. При этом наличие пор, размеры которых соизмеримы с размерами молекул, часто приводит к увеличению эффективности сорбции. Это наблюдали, например, при изучении хроматографического поведения бензола, нафталина и фенантрена, используя колонки с кремнеземными сорбентами [173]. С увеличением поверхности от 100 до 500 м²/г (и, следовательно, с уменьшением среднего диаметра пор) удерживаемые объемы (V_r) увеличивались. При применении сорбентов с крупными порами (12 – 50 нм) величина V_r возрастала приблизительно пропорционально площади поверхности. При уменьшении размеров пор значения удерживаемых объемов возрастали в наибольшей степени для веществ с размером молекул, соизмеримым с размером пор. В этом случае энергетика сорбции, по мнению авторов [173], обусловлена наложением адсорбционных потенциалов противоположных стенок тонких пор. Показано, что для сравнительно небольших молекул бензола влияние размера пор на удерживание незаметно, однако V_r нафталина существенно увеличивался при среднем диаметре пор меньше 3 нм, V_r фенантрена – при 12 нм. Более того, при использовании сорбентов с одинаковой величиной поверхности уменьшение размера пор в два раза увеличивало времена удерживания бензола в два раза, нафталина более чем в три раза, а пик фенантрена на узкопористом сорбенте не был зарегистрирован из-за сильного удерживания [173].

Влияние микропор было также отмечено в [174]. Пестицид изопротурон ($\lg K_{ow}=2.3$) удерживался на узкопористом сверхсшитом полистироле MN-200 сильнее, чем более гидрофобные атразин ($\lg K_{ow}=2.7$) и диурон ($\lg K_{ow}=2.8$). Это объясняется, по-видимому, меньшим размером молекулы изопротурона, имеющего, в отличие от остальных изученных пестицидов, всего два заместителя в положениях 1 и 4 ароматического кольца.

Несмотря на неоднородность поверхности сорбентов, во многих работах установлена корреляция между удельной величиной поверхности сорбента и эффективностью извлечения микрокомпонентов. Например, показано, что эффективность сорбции нейтральных, кислых и основных пестицидов на стирол-дивинилбензольных полимерах существенно зависит от величины поверхности этих сорбентов [175]. Сорбент SDB-1, относящийся к сверхсшитым полимерам,

характеризовался удельной поверхностью $1060\text{ м}^2/\text{г}$ и извлекал 82% наиболее полярного из выбранных пестицидов – оксамил ($\lg K_{ow} = -0,47$) – из объема 500 мл, в то время как сорбент PLRP-S, площадь поверхности которого составляла $500\text{ м}^2/\text{г}$, в тех же условиях сорбировал оксамил на 27%. Влияние величины поверхности на эффективность извлечения пентахлорфенола наблюдали при сорбции на кремнеземных сорбентах [176]. При изменении удельной поверхности Si-C₁₈ от 180 до $600\text{ м}^2/\text{г}$ объем проскока вещества увеличивался с 320 до 600 мл. Аналогичную зависимость наблюдали также при сорбции пестицидов и их метаболитов на углеродных сорбентах [177]. Степень извлечения веществ увеличивалась при переходе от сорбента Carbograph 1 ($100\text{ м}^2/\text{г}$) к Carbograph 4 ($210\text{ м}^2/\text{г}$) и Carbograph 5 ($510\text{ м}^2/\text{г}$).

Таким образом, несмотря на неоднозначность влияния величины поверхности сорбента на эффективность извлечения гидрофобных веществ (в контексте настоящей работы – реагентов и комплексов элементов) на малополярных сорбентах, можно сделать следующие выводы. Наличие в сорбенте пор, соизмеримых по размеру с размером молекул извлекаемых компонентов, увеличивает эффективность и селективность сорбции. Увеличение поверхности сорбентов также повышает эффективность извлечения веществ, но только в том случае, когда размер пор превышает размеры молекул этих веществ. Особенностью изучаемых в данной работе систем является то, что реагент, закрепляемый на малополярной матрице, не должен терять свое сродство по отношению к извлекаемым ионам элементов (термодинамический аспект), а также быть «доступным» при проведении сорбции элементов в динамических условиях (кинетический аспект).

Многочисленные исследования показали, что взаимодействие большинства гидрофобных веществ с неполярными сорбентами обусловлено дисперсионными силами, а вклад специфических взаимодействий невелик [178 – 180]. Однако в некоторых сорбционных системах этот вклад нельзя не учитывать, поскольку энергии возможных специфических взаимодействий существенно выше, чем энергия дисперсионных сил (табл. 4.1). Например, установлено, что эффективность извлечения фенола на полиметакрилатном полимере XAD-8 ($S_{yd}=140\text{ м}^2/\text{г}$, $d_{nop}=25\text{ нм}$) выше, чем на полистирольном XAD-2 ($S_{yd}=330\text{ м}^2/\text{г}$, $d_{nop}=9\text{ нм}$) [172]. Несмотря

на меньшую поверхность и больший размер пор сорбента XAD-8, величина K_d фенола практически в два раза выше, чем при сорбции на XAD-2, что обусловлено наличием в структуре XAD-8 полярных сложноэфирных группировок.

Сорбция большинства веществ на полистирольных сорбентах характеризуется слабыми специфическими взаимодействиями [181]. Возможность таких взаимодействий – образования комплексов с переносом заряда – обусловлена наличием в составе сорбента ароматических фрагментов. Так, показано, что сорбция хлорорганических пестицидов сорбентами Полисорб из водных растворов осуществляется не только за счет дисперсионных сил. Методом ПМР установлено образование твердофазных соединений за счет переноса электронной плотности с заполненных π -орбиталей сорбента на возбужденную π -орбиталь молекул 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтана (ДДТ) и 4,4'-дихлордифенилтрихлорэтилена (ДДЭ) (π - π взаимодействия) [182].

Химически модифицированные кремнеземы содержат остаточные силанольные группы, способные к образованию водородной связи [51]. Изучение сорбции органических веществ (спиртов, фенолов, ПАУ и др.) на ХМК-С₁₈ с разным количеством силанольных групп показало наличие вклада специфических взаимодействий [183, 184]. Однако увеличение содержания свободных силанольных групп сопровождается уменьшением гидрофобности сорбента и может привести к снижению степени извлечения микрокомпонента, несмотря на усиление специфических взаимодействий [185].

Углеродные сорбенты содержат от 2 до 25% кислорода, при этом не менее 25% кислорода входит в состав поверхностных групп. Хотя эти сорбенты и относят к неполярным, сорбция веществ на них часто обусловлена образованием водородных связей и ионообменными взаимодействиями [186]. Извлечение веществ на углеродных сорбентах также объясняют π - π взаимодействиями [187]. Например, показано, что эффективность сорбции фенолов и пестицидов на непористых углеродных сорбентах Carbograp 1, 4 и 5 выше, чем на полимерных LiChrolut EN и Envi-Chrom P, хотя величина поверхности этих углеродных сорбентов на порядок ниже, чем у полимерных [177]. Различие в эффективности в наибольшей степени проявлялось при извлечении полярных соединений из водных

растворов. Степень извлечения 4-сульфофенилпропановой кислоты на полимерных сорбентах не превышала 8%, в то время как на углеродных достигала 98 – 100%.

В связи со сложностью и многообразием протекающих при сорбции процессов, и, соответственно, невозможностью точного прогноза эффективности сорбции как реагентов, так и комплексов элементов на малополярных сорбентах, в настоящей работе для получения и исследования модифицированных сорбентов выбраны малополярные матрицы-сорбенты разных классов (гексадецилсиликагель С₁₆, сверхсшитый полистирол, поливинилиденфторид Ф2М, активный уголь БАУ-2, непористый углеродный сорбент ENVI-Carb), характеризующиеся разной структурой поверхности, размером пор, возможностью проявления специфических взаимодействий при сорбции как реагентов, так и комплексов элементов.

При изучении влияния состава малополярных матриц и структурных характеристик их поверхности на эффективность и устойчивость модифицированных сорбентов необходимо было привлечь более широкий круг матриц, чем указанных в главе 3. При обсуждении результатов и установлении закономерностей в главе 4 привлечены как новые данные, так и уже обсужденные в главе 3.

4.1. Изучение сорбции реагента (ФМБП) на малополярных матрицах

На основании полученных в главе 3 результатов, для получения модифицированных сорбентов выбран реагент средней гидрофобности – ФМБП. Известно, что реагент хорошо удерживается на носителе, находясь в молекулярной форме (рН 2 – 4 для водного раствора ФМБП) [164]. Построение ДВК, а также расчет динамической емкости сорбентов и коэффициентов распределения реагента осуществляли по методике, описанной в 3.1. Полученные ДВК приведены на рис. 4.1, рассчитанные величины – в табл. 4.2. На основании полученных данных в дальнейших экспериментах сорбенты модифицировали пропусканием раствора ФМБП до установления динамического равновесия с сорбентом; требуемые для этого объемы раствора также представлены в табл. 4.2.

Полученные результаты показывают, что величина максимальной емкости по реагенту модифицированного сорбента, в общем, коррелирует с величиной поверхности малополярной матрицы (табл. 2.2). Из этого ряда несколько выпадает

углеродный сорбент БАУ-2, что объясняется, по-видимому, более высокой гидрофильностью поверхности по сравнению с остальными выбранными матрицами из-за большого количества кислородсодержащих групп на поверхности активного углерода.

Таблица 4.2. Динамические емкости, объемы ФМБП, необходимые для модифицирования, коэффициенты распределения реагента на неполярных сорбентах ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $\nu=0,5$ мл/мин, колонка 2×10 мм)

Сорбент	Q , ммоль/г	$S_{уд}$, м ² /г	$K_d(\text{ФМБП})$, мл/г	$V_{\text{мод}}(\text{ФМБП})$, мл
SiO ₂ -C ₁₆	3,5	250	770	30
ССПС	8	800 – 1000	2000	45
ПВФ Ф2М	1,1	8,4	430	10
БАУ-2	3	650	234	15
ENVI-Carb	2,3	100	342	10

С коэффициентами распределения картина сложнее. По величине этих коэффициентов матрицы располагаются следующим образом: ССПС>SiO₂-C₁₆>ПВФ>ENVI-Carb>БАУ-2. Очевидно, что низкие коэффициенты распределения ФМБП при использовании БАУ-2 обусловлены высокой гидрофильностью поверхности (несмотря на развитую поверхность и наличие микропор). Более высокие коэффициенты распределения реагента при использовании ССПС и SiO₂-C₁₆, чем при использовании ПВФ Ф2М и ENVI-Carb, по-видимому, обусловлены проявлением специфических взаимодействий [188, 189].

Следует также отметить, что при использовании всех рассматриваемых матриц могут быть получены модифицированные сорбенты высокой емкости по реагенту – от 1 до 8 мм/г.

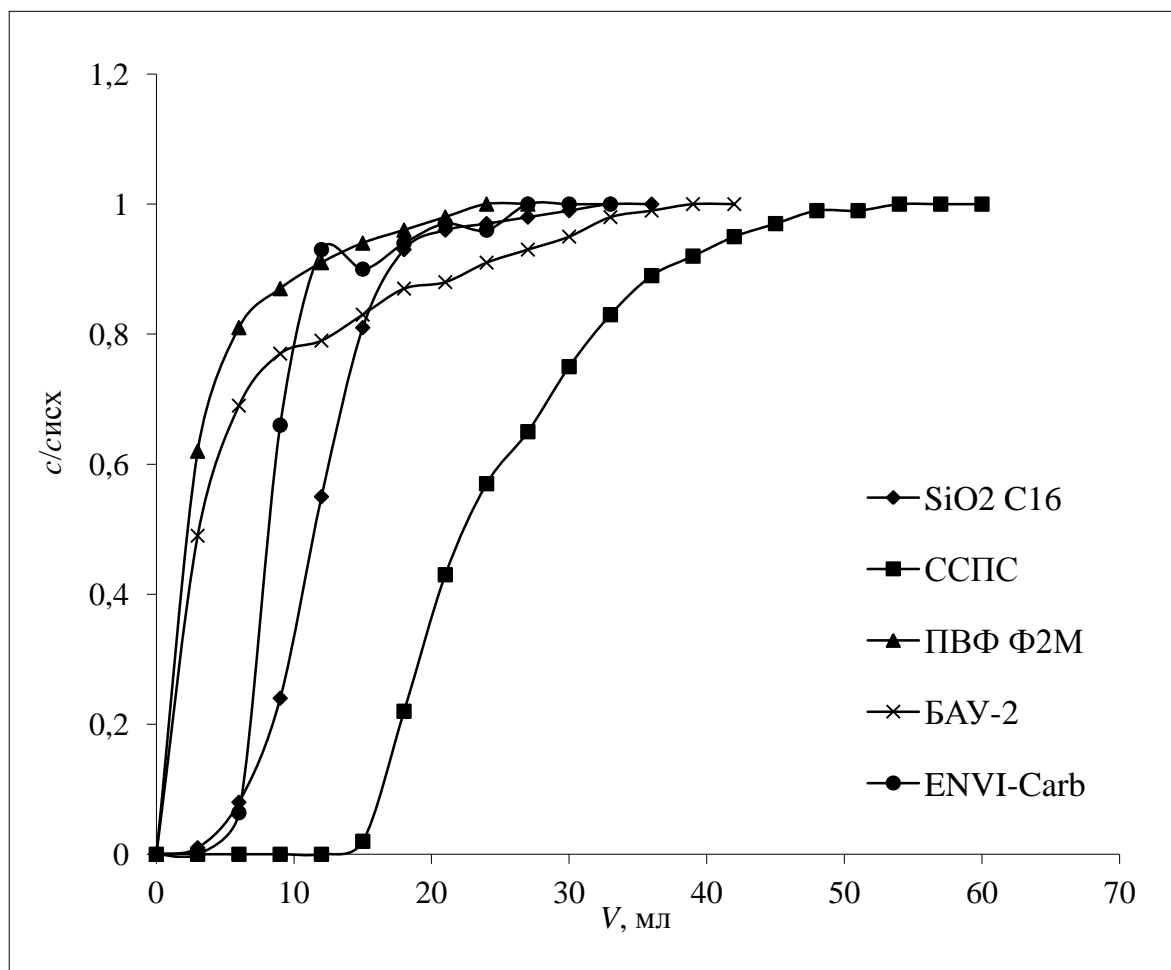


Рис. 4.1. Динамические выходные кривые ФМБП на неполярных сорбентах.

Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

4.2. Сравнение эффективности извлечения лантана на сорбентах, модифицированных разными способами

4.2.1. Сравнение эффективности сорбентов, содержащих одинаковое количество реагента

При модифицировании поверхности сорбента реагентом возможно получение как сорбентов с максимальной, так и с заданной емкостью, однако, для корректного сравнения лучше использовать сорбенты с заданной (одинаковой) емкостью. На основании значений коэффициентов распределения реагента, рассчитанных из ДВК, массы сорбента в колонке и исходной концентрации реагента выбирали условия для получения сорбентов заданной емкости.

На основе используемых в работе сорбентов получены модифицированные сорбенты с заданной емкостью 1 и 2 ммоль/г. Методика получения сорбентов заданной емкости предполагает сорбцию реагента из раствора на сорбенте в статических условиях. Так, в коническую колбу ($V=50$ мл) помещали навеску сорбента ($m=0,1$ г) и раствор реагента ($V=30$ мл, $c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00). Перемешивание раствора и сорбента проводили на магнитной мешалке в течение 30 минут. Содержание сорбата в водной фазе определяли спектрофотометрически при 310 нм по собственному светопоглощению реагента. Содержание сорбата в фазе сорбента определяли по разности между введенным содержанием и равновесным содержанием в водной фазе.

Полученные модифицированные сорбционным способом в статических условиях сорбенты заполняли в колонки для концентрирования и использовали для изучения извлечения лантана путем построения ДВК (рис. 4.2. – 4.3.) и расчета коэффициента распределения металла (табл. 4.3.).

На сорбентах, модифицированных сорбционным способом в динамических условиях (сорбенты с максимальной емкостью), также изучали сорбцию лантана путем построения ДВК (рис. 3.3 кривые 3 и 4, рис. 4.4.). Коэффициенты распределения лантана приведены в таблице 4.3.

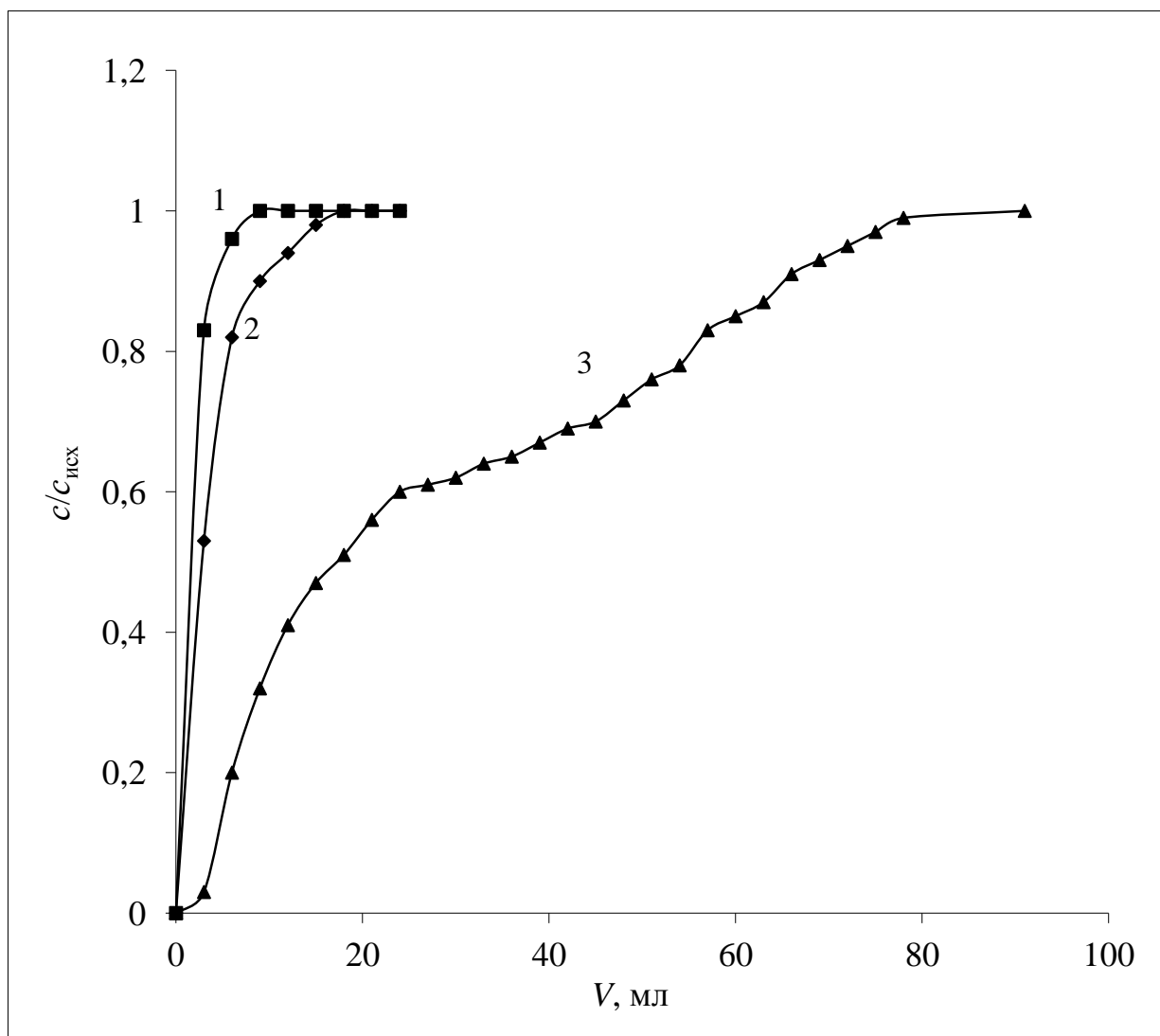


Рис. 4.2. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных в статических условиях сорбционным способом неполярных матрицах: 1 – SiO₂-C₁₆, 2 – ССПС, 3 – БАУ-2.

Эффективная динамическая емкость сорбентов по реагенту 1 ммоль/г. Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

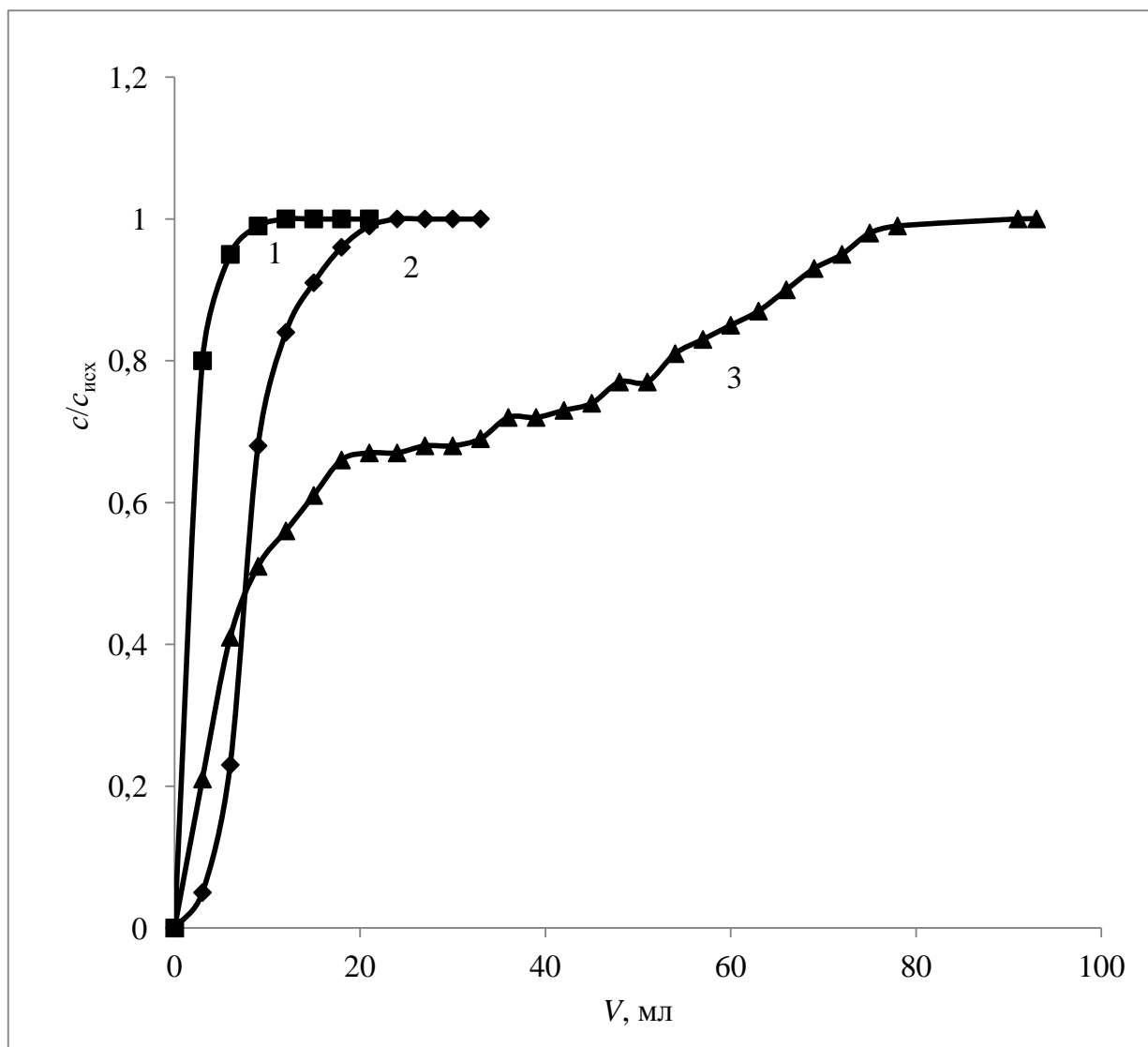


Рис. 4.3. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных в статических условиях сорбционным способом неполярных матрицах: 1 – SiO₂-C₁₆, 2 – ССПС, 3 – БАУ-2.

Эффективная динамическая емкость сорбентов по реагенту 2 ммоль/г. Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

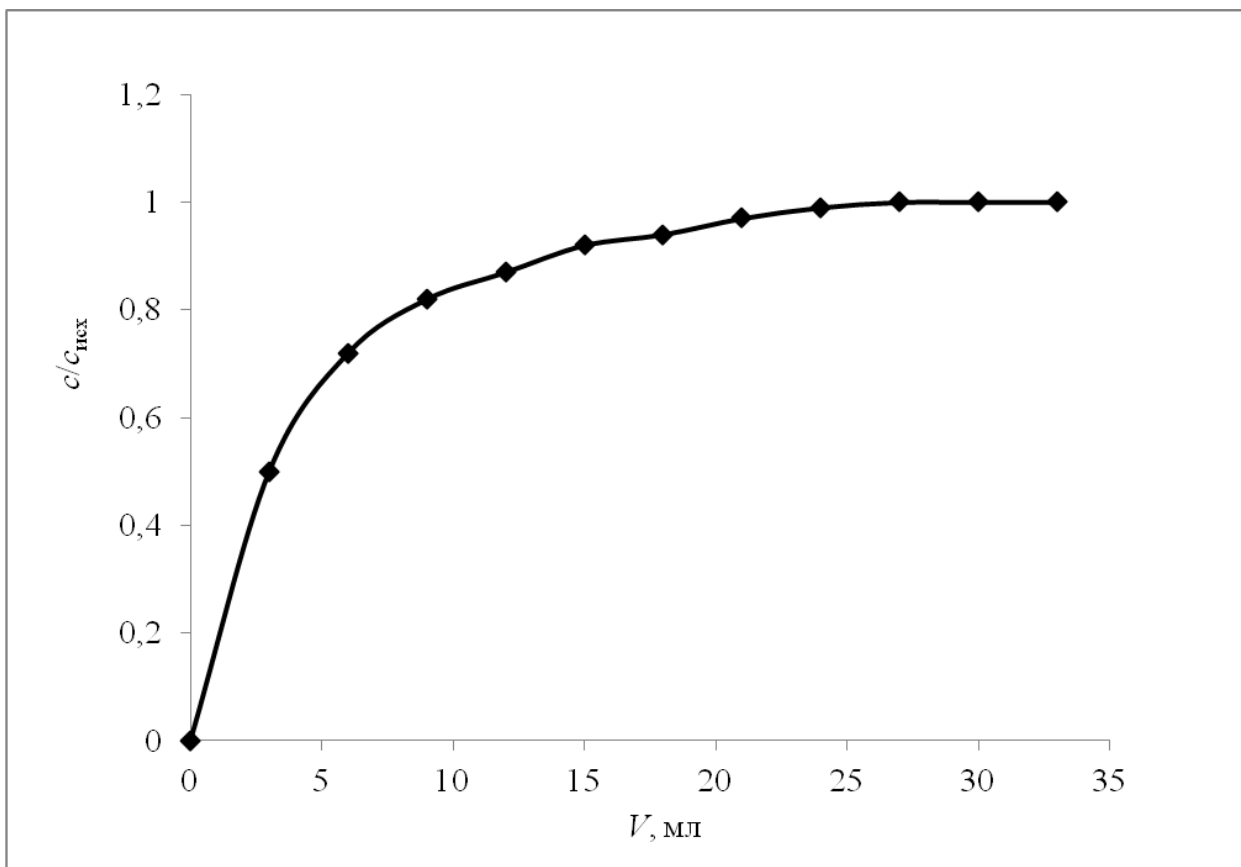


Рис. 4.4. Динамическая выходная кривая лантана на модифицированном в динамических условиях сорбционным способом БАУ-2.

Эффективная динамическая емкость сорбента по реагенту 3 ммоль/г. Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

Таблица 4.3. Коэффициенты распределения лантана на модифицированных неполярных матрицах с заданной и максимальной динамической емкостью ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $c(\text{La})=1$ мкг/мл, рН 4,00, $\nu=0,5$ мл/мин, колонка 2×10 мм).

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г		
	Q, моль/г		
	1	2	максимальная*
SiO ₂ -C ₁₆	205	333	933
ССПС	286	621	2000
БАУ-2	858	500	857

* максимальные динамические емкости сорбентов указаны в табл.4.2

При повышении содержания реагента в модифицированном сорбенте коэффициенты распределения растут (но не в случае углеродного сорбента). Так как коэффициент распределения отражает термодинамику взаимодействия лантана с поверхностью сорбента, следует сделать вывод о том, что по мере заполнения поверхности малополярной матрицы меняются свойства модифицирующего реагента (ФМБП). Например, можно предположить, что энергия молекул реагента, находящихся внутри микропор матрицы, отличается от энергии молекул этого же реагента, находящегося в более «крупных» порах или на поверхности сорбента. Возможность таких эффектов уже обсуждалась в начале этой главы. Конечно, на основании полученных результатов однозначно сделать такое заключение нельзя, для этого требуются дополнительные исследования. Однако несомненно, что наиболее высокие коэффициенты распределения лантана наблюдаются при извлечении на сорбентах, содержащих максимальное количество реагента (в условиях насыщения).

Аномальная картина, наблюдаемая при сорбции лантана на БАУ-2 при различном содержании реагента, возможно связана с многообразием протекающих при сорбции лантана процессов (с одной стороны, наличием микропор, с другой – кислородных групп, способных взаимодействовать с лантаном самостоятельно).

Это предположение частично подтверждается данными о возможности сорбции лантана на БАУ-2 в отсутствие реагента, которые будут приведены и обсуждены ниже. Так, вид ДВК лантана на модифицированном сорбционным способом ФМБП активном угле отличается от S-образного, что, по-видимому, связано с реализацией на поверхности БАУ-2 нескольких механизмов сорбции за счет образования прочных связей между кислородсодержащими функциональными группами матрицы и функциональными группами реагента. Несмотря на то, что при прочих равных условиях, коэффициент распределения лантана на модифицированном БАУ-2 выше, чем, например на $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ или ССПС, использовать БАУ-2 для сорбционного концентрирования РЗЭ на модифицированных сорбентах в динамических условиях мы не рекомендуем в связи с кинетическими затруднениями.

Наиболее высокий коэффициент распределения лантана наблюдается при сорбции на ССПС, содержащем максимальное количество реагента.

4.2.2. Сравнение «динамически модифицированных» и импрегнированных сорбентов

Об эффективности сорбции лантана на сорбентах, модифицированных разными способами, судили по значениям коэффициентов распределения лантана (табл. 4.4) на сорбентах с максимальной емкостью, рассчитанным из соответствующих ДВК (рис. 3.3., 4.5 - 4.7.).

Полученные результаты еще раз подтверждают, что в выбранных условиях, модифицированные сорбенты, полученные извлечением реагента из водного раствора, существенно более эффективны для концентрирования лантана, чем аналогичные сорбенты, полученные импрегнированием реагента. Так, коэффициенты распределения лантана на модифицированных сорбционным способом сорбентах выше, чем на импрегнированных, независимо от природы используемой матрицы. Причины такого различия в эффективности извлечения лантана при использовании сорбентов, модифицированных разными способами рассмотрены в гл.3., п. 3.3.

Исследовали также сорбцию лантана на немодифицированных сорбентах, эти данные приведены в табл. 4.5. Для сравнения в той же таблице приведены

данные о сорбции лантана в идентичных условиях на модифицированных сорбентах.

Таблица 4.4. Коэффициенты распределения лантана на модифицированных ФМБП неполярных сорбентах ($c(\text{La}) = 1$ мкг/мл, pH 4,00; $\nu = 0,5$ мл/мин. Использовали сорбенты с максимальной емкостью. Колонка 2×10 мм).

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г	
	Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C ₁₆	933	200
ССПС	2000	412
ПВФ Ф2М	355	114
БАУ - 2	355	143
ENVI - Carb	533	111

Способ А – сорбент, модифицированный сорбционным способом;

Способ Б – импрегнированный сорбент.

Таблица 4.5. Степень извлечения лантана модифицированными и немодифицированными сорбентами ($c(\text{La})=1$ мкг/мл, pH 4,00, $V_{\text{La}}=5$ мл. Использовали сорбенты с максимальной емкостью. Колонка 2×10 мм).

Сорбент	Степень извлечения, %		
	немодифицированный сорбент	модифицированный сорбент	
		Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C ₁₆	4	100	20
ССПС	32	100	48
ПВФ Ф2М	6	30	2
БАУ - 2	38	55	10
ENVI - Carb	0	100	3

Способ А – сорбент, модифицированный сорбционным способом;

Способ Б – импрегнированный сорбент.

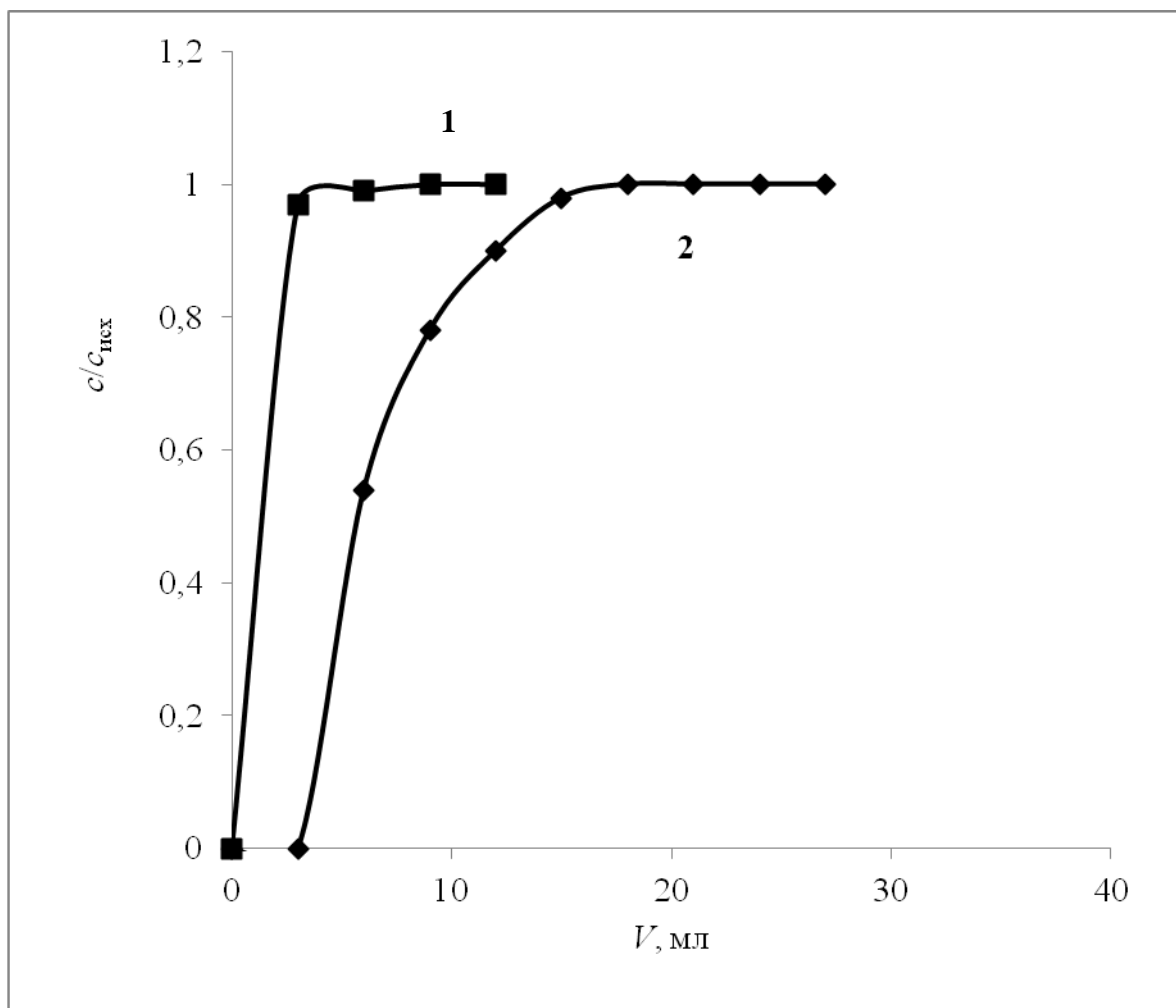


Рис.4.5. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных ФМБП сорбентах: 1 – импрегнированный ПВФ Ф2М; 2 – модифицированный сорбционным способом ПВФ Ф2М.

Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

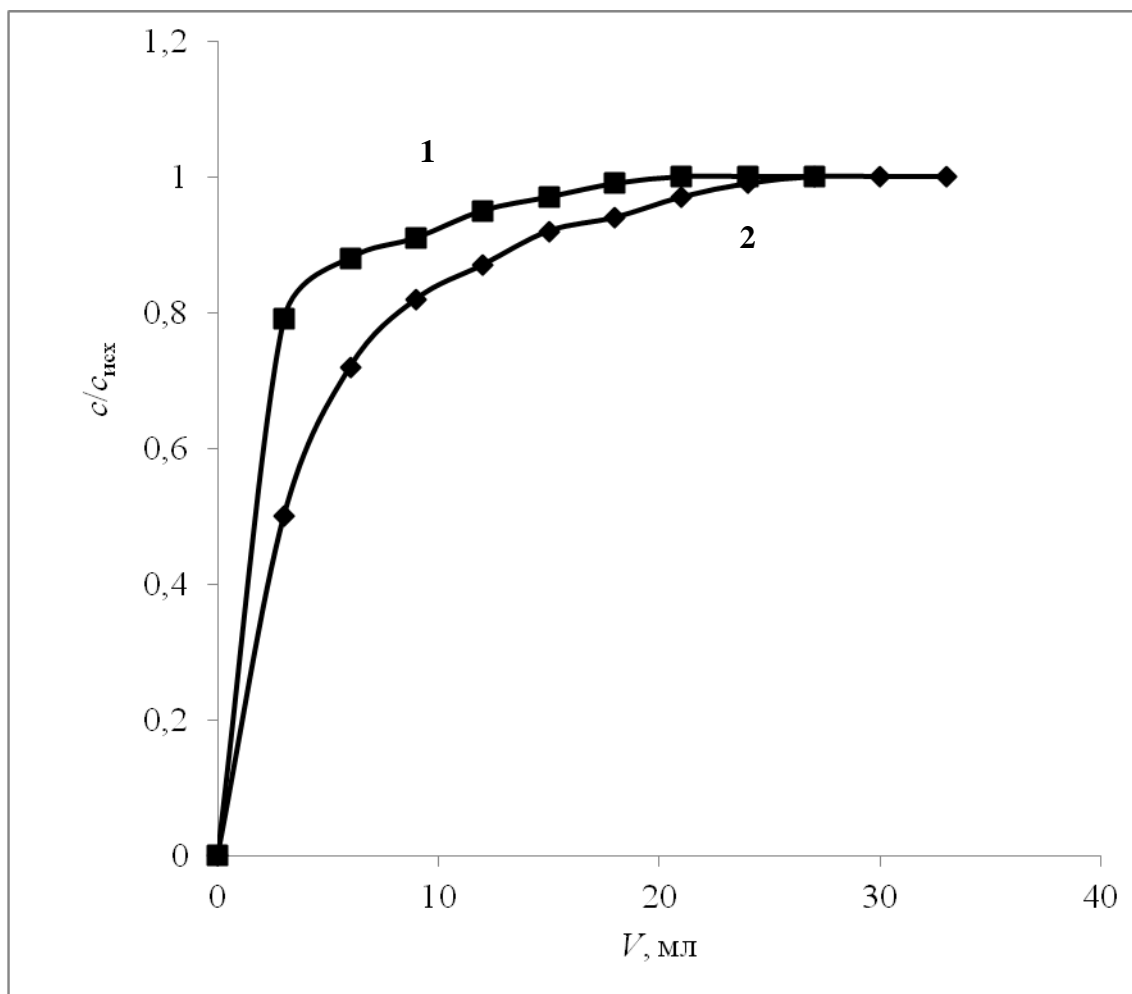


Рис.4.6. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных ФМБП сорбентах: 1 – импрегнированный БАУ-2; 2 - модифицированный сорбционным способом БАУ-2.

Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

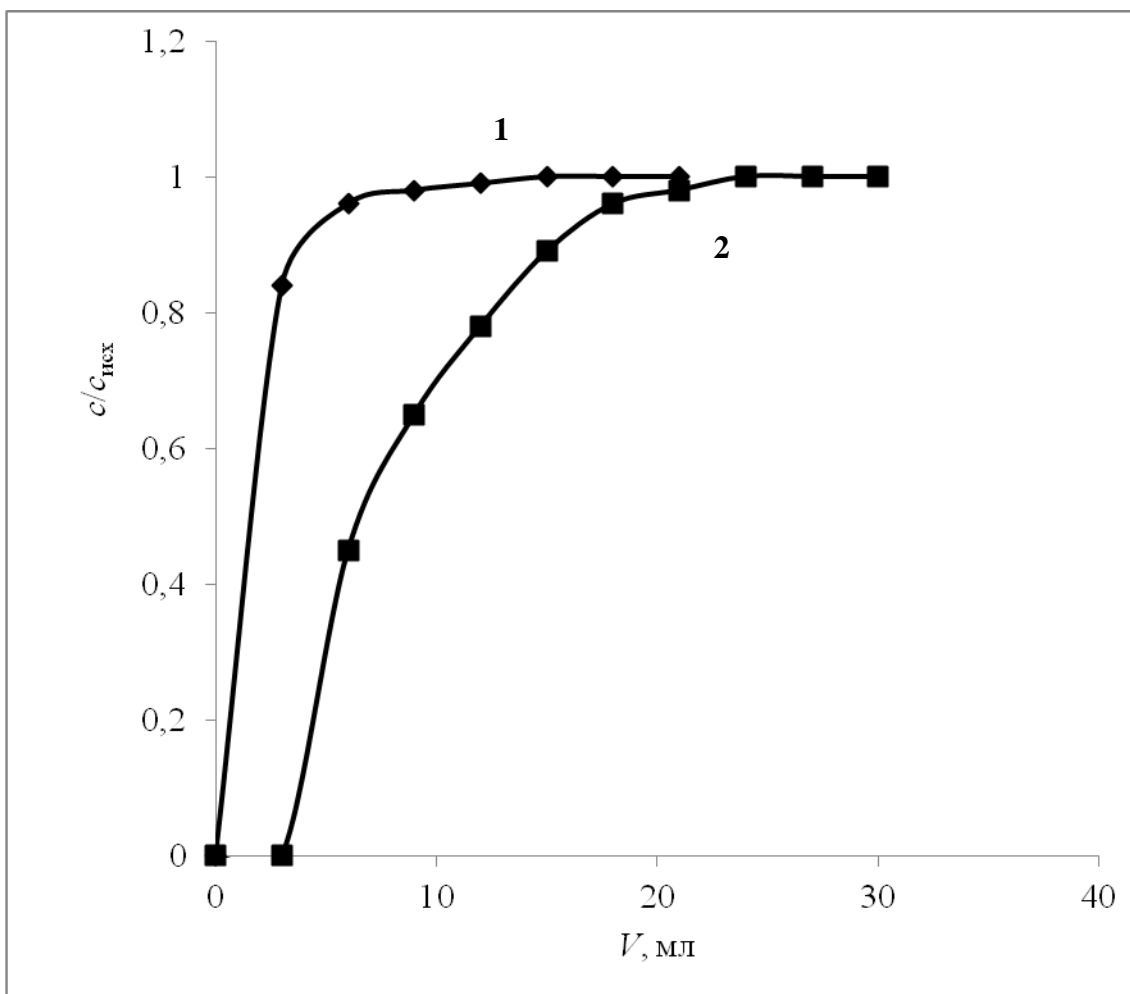


Рис. 4.7. Динамические выходные кривые лантана на модифицированных ФМБП сорбентах: 1 – импрегнированный ENVI-Carb; 2 - модифицированный сорбционным способом ENVI-Carb.

Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

На поверхности ENVI – Carb, SiO₂-C₁₆ и ПВФ Ф2М в отсутствие ФМБП лантан практически не извлекается (степень извлечения 0 – 6%). При использовании немодифицированного ССПС степень извлечения составила 32%, что позволяет сделать вывод о наличии в составе сорбента слабых ионообменных или комплексообразующих групп. Тот же сорбент, модифицированный ФМБП, количественно извлекает лантан. Модифицирование (сорбционным способом) БАУ-2 раствором ФМБП приводит к повышению степени извлечения лантана с 38 до 55%. Низкие значения степени извлечения лантана, как модифицированным сорбционным способом, так и импрегнированным ПВФ Ф2М вероятно связаны с низкой площадью поверхности сорбента.

Поскольку степень извлечения лантана на поверхности модифицированных ФМБП активном угле БАУ-2 и поливинилиденфториде Ф2М невысока, эти сорбенты не использовали в дальнейших исследованиях.

4.3. Извлечение лантана в виде комплексов с реагентом, полученных смещением потоков

Для концентрирования РЗЭ можно использовать не только модифицированные сорбенты; эти же элементы можно извлекать на тех же неполярных матрицах в виде комплексов с реагентом-модификатором, полученных, например, в потоке. Так, согласно литературным данным [165, 167, 168] при взаимодействии РЗЭ с β -дикетонами образуется комплекс состава LnL₃, где Ln=La, L- β -дикетон. Извлечение элементов в виде комплексов, полученных в потоке, часто применяют в проточных системах анализа [8, 9]. Этот прием, по-видимому, не нацелен на концентрирование элементов из больших объемов раствора из-за большого расхода реагента при длительном концентрировании. Однако для извлечения элементов из малых объемов раствора этот прием весьма эффективен и, в ряде случаев этот способ позволяет избежать проблем, связанных с вымыванием реагента с поверхности сорбента, избыточным противодавлением, достигнуть высоких скоростей пропускания пробы на стадии сорбции и, следовательно, позволяет сократить время анализа пробы; а в ряде случаев – повысить степень извлечения аналита. Кроме того, этот прием эффективен

особенно в том случае, когда гидрофобность комплексов РЗЭ выше, чем гидрофобность реагента, находящегося в молекулярной форме.

Известны работы, в которых комплексы элементов с органическими лигандами получали в статических условиях, а затем извлекали в динамических условиях на колонке, заполненной малополярным сорбентом [133], однако из-за возможной сорбции гидрофобных комплексов на стенках посуды и других поверхностях, такая методика представляется неперспективной.

Изучали влияние концентрации реагента и суммарной скорости потока после смешения на степень извлечения лантана. Концентрацию реагента варьировали в пределах: 5×10^{-8} – 5×10^{-3} М. Извлечение комплексов осуществляли по методике, описанной в п. 2.3.5. Полученные зависимости степени извлечения комплекса $\text{La}(\text{ФМБП})_3$ на неполярных сорбентах от концентрации реагента приведены на рис. 4.8.

Степень извлечения комплекса на стадии сорбции увеличивается с ростом концентрации органического реагента. Установлено, что при концентрации ФМБП ниже 5×10^{-5} М лантан не извлекается. Отличные от нуля значения степени извлечения на ССПС и $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ при концентрациях ФМБП менее 5×10^{-5} М, обусловлены возможностью извлечения лантана на немодифицированных сорбентах (табл. 4.5).

Суммарная скорость потока растворов аналита и реагента может оказывать существенное влияние на эффективность концентрирования. В экспериментах скорость потока варьировали в пределах 0,5 – 4 мл/мин. Показано, что изменение скорости потока в заданных пределах не влияет на степень извлечения лантана. Это позволяет сократить время проведения эксперимента без потерь аналита за счет увеличения скорости потока.

Установлено (табл. 4.6), что лантан в виде комплексов с ФМБП количественно извлекается на гексадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле из 5 мл раствора. При извлечении таких комплексов на поверхности ПВФ Ф2М удается, несмотря на низкую удельную площадь поверхности сорбента, повысить степень извлечения более в 3 раза (с 25 до 87%) по сравнению с извлечением лантана на ПВФ Ф2М, модифицированном реагентом сорбционным способом.

Эффективная сорбция комплексов лантана с ФМБП на малополярных поверхностях объясняется, по-видимому, высокой гидрофобностью таких комплексов, большей, чем гидрофобность реагента (ФМБП).

Однако, несмотря на то, что углеродные сорбенты (БАУ-2), обладают высокой площадью поверхности, даже процедура получения комплексов в потоке не позволяет достигнуть количественного извлечения лантана. Степень извлечения составила 74%, что в 1,5 раза выше по сравнению с результатами, полученными для модифицированного сорбционным способом сорбента. Невысокая эффективность извлечения комплексов лантана на БАУ-2 объясняется, по-видимому, высокой гидрофильностью поверхности и сорбция комплексов обусловлена, видимо, не дисперсионными взаимодействиями. Степень извлечения комплекса на ENVI-Carb также невелика (77%), что может быть обусловлено низкой смачиваемостью гидрофобной поверхности.

Таблица 4.6. Степень извлечения лантана при использовании процедуры смешения потоков и сорбентов, модифицированных сорбционным способом ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $V_{\text{La}}=5$ мл, $c_{\text{La}}=1$ мкг/мл, рН 4,00).

Сорбент	Степень извлечения лантана, %	
	Сорбент, модифицированный сорбционным способом	Смешение потоков
SiO ₂ -C ₁₆	100	100
ССПС	100	100
ПВФ Ф2М	25	87
БАУ - 2	55	74
ENVI-Carb	100	77

В-целом, следует отметить, что извлечение лантана в виде комплексов с ФМБП, более эффективно, чем извлечение элемента на модифицированных сорбентах, и круг применяемых для этой цели матриц расширяется.

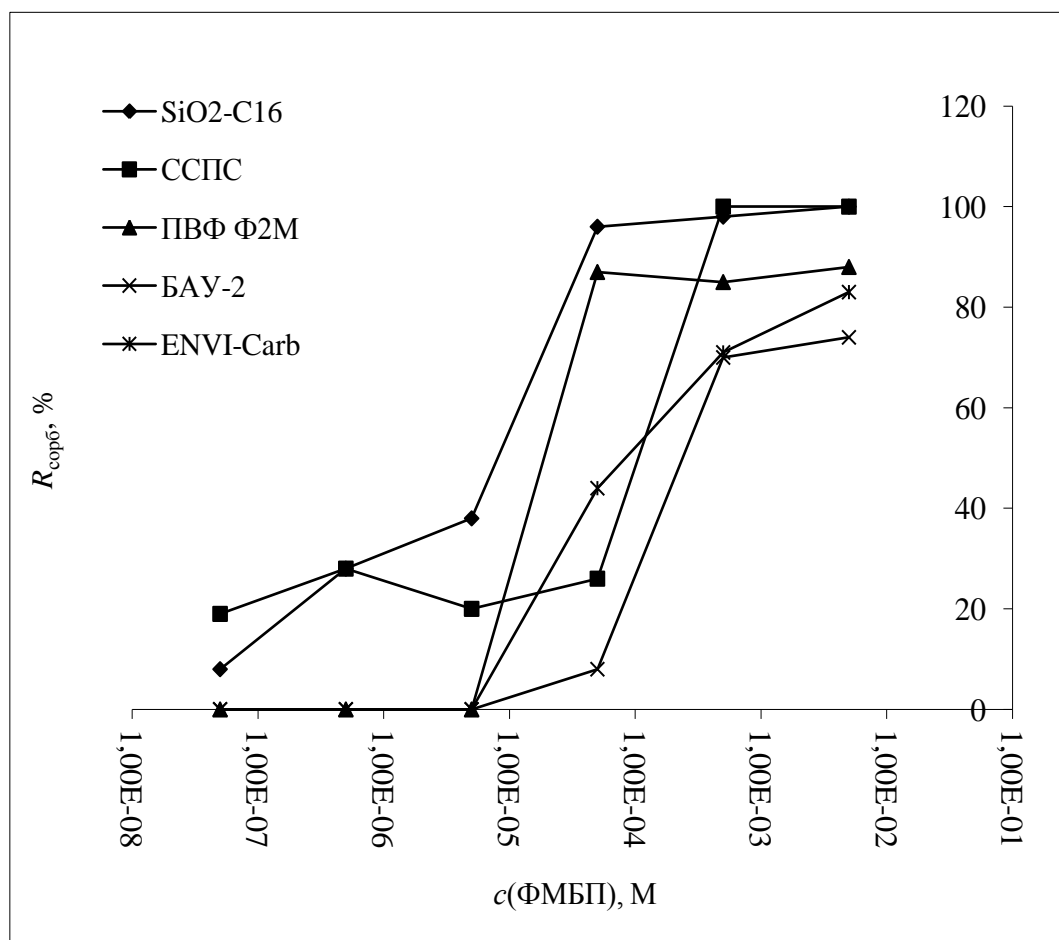


Рис. 4.8. Зависимости степени извлечения комплекса $\text{La}(\text{ФМБП})_3$ на неполярных сорбентах от концентрации реагента.

Концентрация ФМБП $5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00. Концентрация лантана 1 мкг/мл, рН 4,00, $V = 5$ мл. Общая скорость потока 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

4.4. Выводы к главе 4

Показано, что эффективность извлечения лантана зависит не только от величины и структуры матрицы, используемой для получения модифицированных сорбентов, но и от способа получения сорбента (импрегнирование или нанесение реагента сорбцией), а также от способа извлечения лантана (сорбция лантана на модифицированном сорбенте или сорбция комплексов элемента на немодифицированной матрице).

Показано, что величина максимальной емкости по реагенту (ФМБП) модифицированного сорбента, в общем, коррелирует с величиной поверхности малополярной матрицы. По величине коэффициентов распределения при сорбции ФМБП матрицы располагаются следующим образом: ССПС>SiO₂-C₁₆>ПВФ>ENVI-Carb>БАУ-2. При сорбции реагента на любых из исследованных матрицах могут быть получены сорбенты с высокой емкостью – от 1 до 8 мМ/г.

При повышении содержания реагента в модифицированном сорбенте коэффициенты распределения лантана растут (но не в случае углеродного сорбента). Для концентрирования лантана наиболее эффективен сорбент на основе ССПС, содержащий 8 мМ/г ФМБП.

В выбранных условиях модифицированные сорбенты, полученные извлечением реагента из водного раствора, существенно более эффективны для концентрирования лантана, чем аналогичные сорбенты, полученные импрегнированием реагента.

Из малых объемов раствора лантан целесообразно извлекать в виде комплексов, полученных в потоке, на малополярных матрицах. В этом случае круг матриц, на которых достигается количественное извлечение аналита, расширяется.

Глава 5. Сорбционно-спектрометрическое определение РЗЭ в морских водах

Информация о содержании редкоземельных элементов (РЗЭ), особенно об их изотопном составе и относительном содержании индивидуальных элементов в смеси РЗЭ, в природных водах (океанических, морских, устьевых, грунтовых и т.д. воды) важна для изучения многих геохимических процессов [190]. Прямое инструментальное определение РЗЭ, даже с использованием такого мощного инструмента, как ИСП-МС, в таких объектах затруднено из-за низкой концентрации аналитов (порядка нг/л для морских и других природных вод), а также из-за высокого содержания щелочных и щелочноземельных металлов. Как правило, методы определения РЗЭ в природных водах включают стадию концентрирования [190]. В задачи настоящей работы входила разработка высокочувствительных методов определения РЗЭ в природных водах с использованием предложенных сорбентов и способов концентрирования. Разработку таких методов вели в нескольких направлениях – с использованием модифицированных сорбентов для извлечения РЗЭ из больших объемов растворов для достижения высоких коэффициентов концентрирования в off-line варианте, а также с использованием предложенных систем реагент-сорбент при on-line сочетании концентрирования и определения элементов.

Разработанные в настоящей работе модифицированные сорбенты и предложенные системы реагент – неполярный сорбент имеют ряд особенностей (как и аналогичные, предложенные ранее). Так, аналиты после извлечения могут быть десорбированы не только растворами минеральных кислот, но и полярными органическими растворителями. Очевидно, что при десорбции органическими растворителями в концентрат кроме аналитов будет поступать и большое количество реагента, использованного на стадии модифицирования. Можно предположить, что присутствие большого количества органического вещества (растворитель+реагент) может существенно осложнить анализ концентратов такими методами, как ИСП-АЭС или ИСП-МС. Однако методы, включающие десорбцию органическими растворителями, имеют несомненные перспективы для использования в проточных системах анализа – в этом случае возможно, например, спектрофотометрическое детектирование комплексов элементов, сформированных

на стадии концентрирования. В связи с этим, одним из важных вопросов для исследования является сравнение метрологических характеристик при анализе жидких концентратов принципиально разного макросостава. В on-line системах могут быть использованы не только «устойчивые» модифицированные сорбенты (на основе ССПС), но и другие сорбенты, так как концентрирование в таких системах проводится из небольших объемов растворов. В связи с этим также встает вопрос о метрологических характеристиках определения при использовании тех или иных систем концентрирования. Перечисленные вопросы в той или иной степени освещены в настоящей главе.

5.1. Сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морской воде (off-line вариант)

На первый взгляд, кажется, что off-line сочетание концентрирования и определения выглядит устаревшим, трудоемким и времязатратным. В общем случае с этим трудно не согласиться, однако в ряде случаев – это единственный способ осуществления анализа, особенно в полевых условиях. Трудно представить себе ИСП-МС спектрометр, путешествующий и успешно функционирующий в составе мобильной экспедиции (хотя бы по причине большого количества потребляемого аргона). Таким образом, для определения РЗЭ в природных водах off-line концентрирование элементов представляется актуальным. Концентраты можно получать в полевых условиях, а их анализ проводить в условиях стационарной лаборатории. Опубликован ряд разработок в данной области [191, 192], однако для концентрирования РЗЭ применяли только сорбенты с привитыми группами, менее универсальные (как уже обсуждалось выше) и дорогостоящие. Работы по использованию сорбентов с нековалентно иммобилизованными сорбентами для решения подобных задач немногочисленны [4, 5].

Проведенные исследования (главы 3 и 4) позволили выбрать наиболее устойчивый модифицированный сорбент для концентрирования РЗЭ из больших объемов растворов – сверхсшитый полистирол ССПС, модифицированный ФМБП, а также способ его получения – извлечение реагента из водного раствора. Альтернативой использования этого сорбента может служить концентрирование РЗЭ в виде комплексов с β -дикетонами, полученных в растворе в потоке. Однако, следует признать, что при концентрировании элементов из больших объемов

растворов вторая схема менее предпочтительна. При ее реализации расход реагента весьма велик (при равных скоростях потока для концентрирования элементов из 500 мл раствора образца требуется 500 мл раствора реагента). Кроме того, из-за высокого сродства реагента к малополярной матрице (K_d достигает 2×10^3 мл/г, глава 3) при пропускании большого количества раствора реагента через колонку с сорбентом часто наблюдаются гидродинамические проблемы.

Исходя из вышеизложенного, выбрана следующая схема проведения эксперимента для off-line концентрирования и определения РЗЭ:

- получение сорбента, путем сорбционного извлечения ФМБП на ССПС (условия приведены в главе 3);
- промывка всех магистралей дистиллированной водой для удаления несорбированного ФМБП;
- концентрирование РЗЭ из анализируемого раствора на колонке с модифицированным сорбентом;
- десорбция аналитов 2 М HNO_3 или этанолом;
- определение РЗЭ методом ИСП-МС.

Условия получения сорбента, сорбционного извлечения и десорбции РЗЭ выбраны в предыдущих разделах настоящей работы, а условия ИСП-МС определения предстоит выбрать экспериментально. Следует отметить, что концентрат можно анализировать с помощью спектрометра как посредством прямого ввода концентрата (обычный режим), так введением малых количеств концентрата через петлю в поток раствора, входящий в распылитель масс-спектрометра.

Исследовали также извлечение добавок РЗЭ из морской воды (состав и происхождение образцов приведены в разделе 2.4). Эти эксперименты позволили оценить селективность определения РЗЭ с помощью предложенных сорбентов в выбранных условиях сорбции и десорбции, так как известно, что кроме РЗЭ с β -дикетонами образуют устойчивые комплексы и другие элементы, присутствующие в морской воде [7, 135, 161 – 163]. Показано, что степень извлечения РЗЭ из 500 мл образца в выбранных условиях после десорбции 5 мл 2 М HNO_3 составила 98 – 100%. Скорость потока на стадиях модифицирования сорбента и концентрирования аналитов составляла 5 мл/мин, на стадии десорбции – 1 мл/мин. Для

предотвращения излишней амортизации прибора концентрат перед введением в распылитель разбавляли в 2 раза.

Существенно худшие результаты получены при десорбции аналитов этанолом. Дело в том, что прямой ввод большого объема органического растворителя в распылитель спектрометра приводит к «драматическому» загрязнению спектрометра, из-за этого полученный концентрат необходимо разбавлять дистиллированной водой (в наших экспериментах концентрат разбавляли в 10 раз). При этом из-за высокого содержания десорбированного вместе с аналитами реагента образуется устойчивая эмульсия, которую и вводили в распылитель. «Кажущаяся» степень извлечения аналитов (после сорбции и десорбции) составила лишь 30%.

5.1.1. Метрологические характеристики определения РЗЭ при введении малых объемов сильноокислых и спиртовых концентратов в спектрометр

Как уже отмечалось, непрерывное введение сильноокислых и спиртовых концентратов в масс-спектрометр нежелательно, поскольку первые быстро выводят из строя внутренние механизмы прибора по причине коррозии, а вторые после сгорания загрязняют поверхность интерфейса и могут даже гасить плазму. В предыдущем разделе предложен и апробирован подход к решению этих проблем, основанный на разбавлении концентрата. Однако такой подход приводит к разбавлению концентрата и неизбежному снижению чувствительности определения (хотя, в принципе, и возможен, особенно для анализа «кислых» концентратов). Другой известный подход – введение малых количеств кислых или органических концентратов в поток слабокислого раствора, поступающего в распылитель спектрометра [193]. Так как все указанные подходы реализуемы и неоднократно применялись на практике, возникает вопрос о выборе наиболее эффективного, обеспечивающего наилучшие метрологические характеристики определения элементов. По нашим сведениям, такого сравнения в опубликованных работах не проводили.

Рассчитывали пределы обнаружения элементов в концентратах разного макросостава при введении в спектрометр малых объемов этих концентратов (объем дозирующей петли составлял 20, 50, 100 и 200 мкл для концентратов на

основе 2 М HNO₃; 20 и 50 мкл – на основе этанола). Методика этих экспериментов и используемое оборудование приведены в главе 2. В режиме измерения нестационарных сигналов получали зависимости аналитических сигналов Pr, Tb, Tm и Lu от времени. Растворы РЗЭ готовили в 2 М HNO₃ или этаноле. Для каждого из вводимых объемов рассчитывали пределы обнаружения. Примеры зависимостей аналитических сигналов Pr и Tb от времени для их растворов в 2 М HNO₃ и этаноле приведены на рисунках 5.1 – 5.4. Аналогичные зависимости получены и для Tm и Lu. Рассчитанные пределы обнаружения приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Пределы обнаружения ряда РЗЭ при введении в спектрометр малых объемов растворов (n=10, P=0,95).

Объем петли, мкл	Предел обнаружения, мкг/л			
	Pr	Tb	Tm	Lu
<i>2M HNO₃</i>				
20	0,09	0,1	0,09	0,8
50	0,05	0,07	0,05	0,05
100	0,01	0,009	0,01	0,01
200	0,003	0,001	0,005	0,006
Непрерывный ввод (1 М HNO ₃)	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
<i>Этанол</i>				
20	0,2	0,2	0,2	0,2
50	0,08	0,08	0,1	0,09

Как видно из рисунков и таблицы, при увеличении объема петли аналитические сигналы становятся более симметричными и предел обнаружения снижается. Однако даже при максимальном объеме петли непрерывный (обычный) ввод концентрата обеспечивает самые низкие пределы обнаружения.

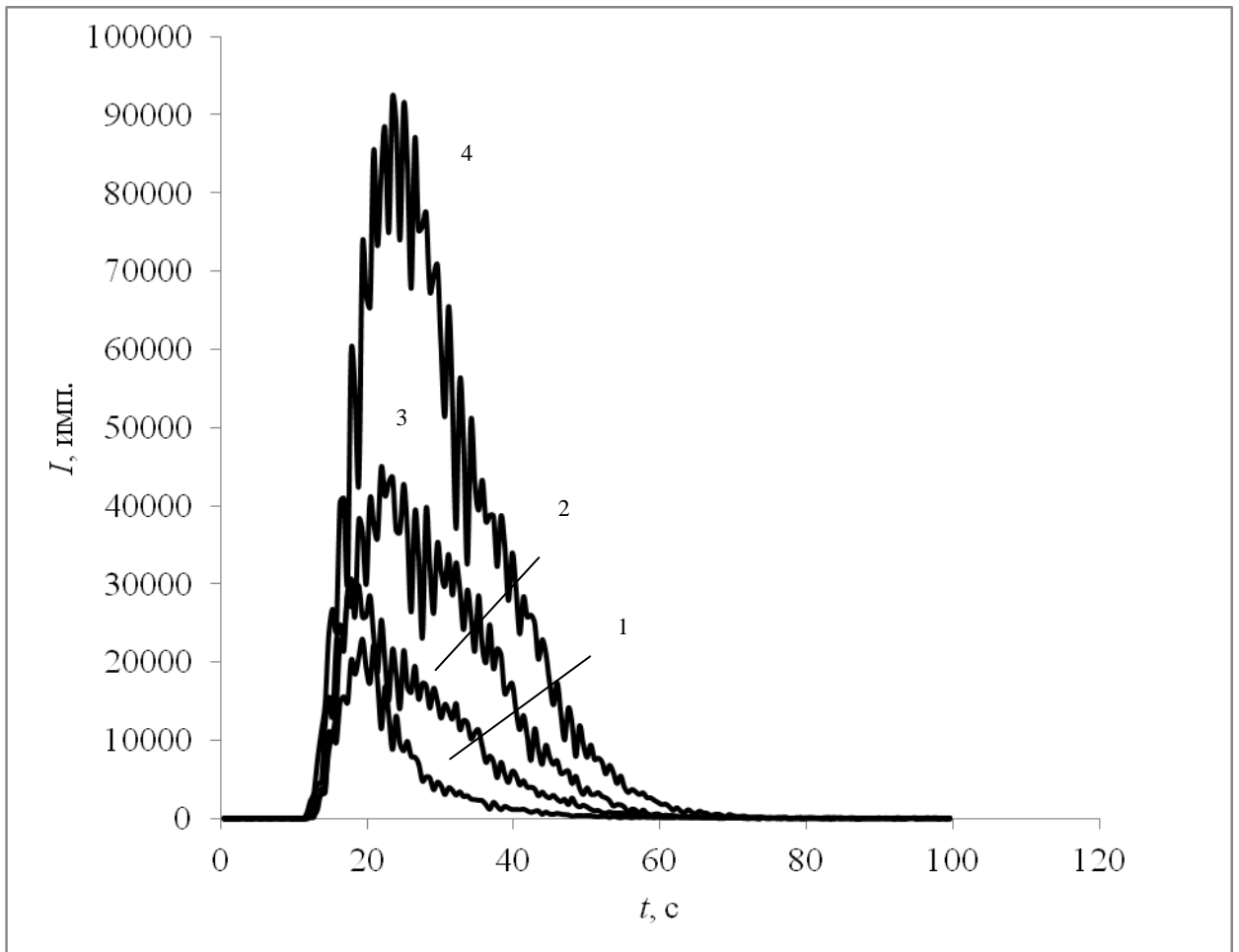


Рис. 5.1. Зависимости аналитических сигналов празеодима от времени при использовании дозирующих петель разного объема: 1 – 20 мкл; 2 – 50 мкл; 3 – 100 мкл; 4 – 200 мкл. Раствор празеодима ($c = 5$ мкг/л) готовили в 2 М HNO_3

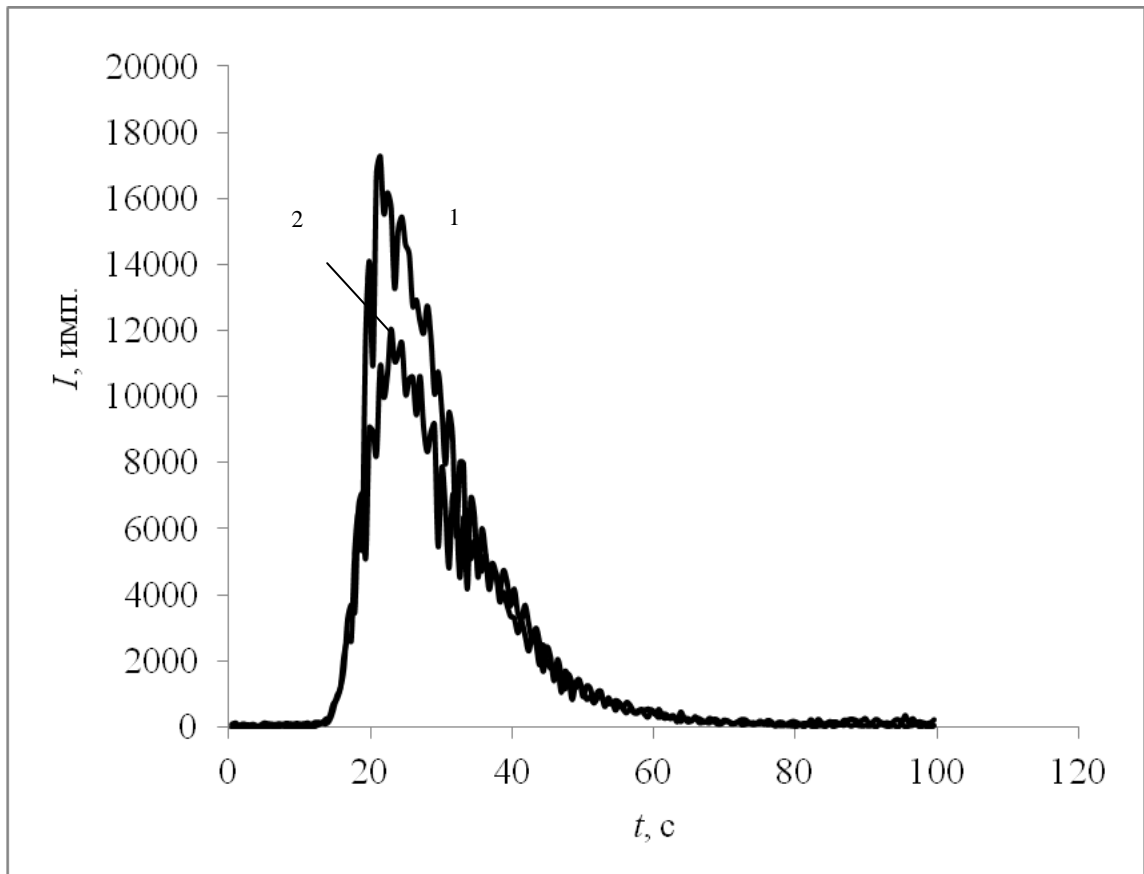


Рис. 5.2. Зависимости аналитических сигналов празеодима от времени при использовании дозирующих петель разного объема: 1 – 20 мкл; 2 – 50 мкл; 3 – 100 мкл; 4 – 200 мкл. Раствор празеодима ($c = 5$ мкг/л) готовили в этаноле.

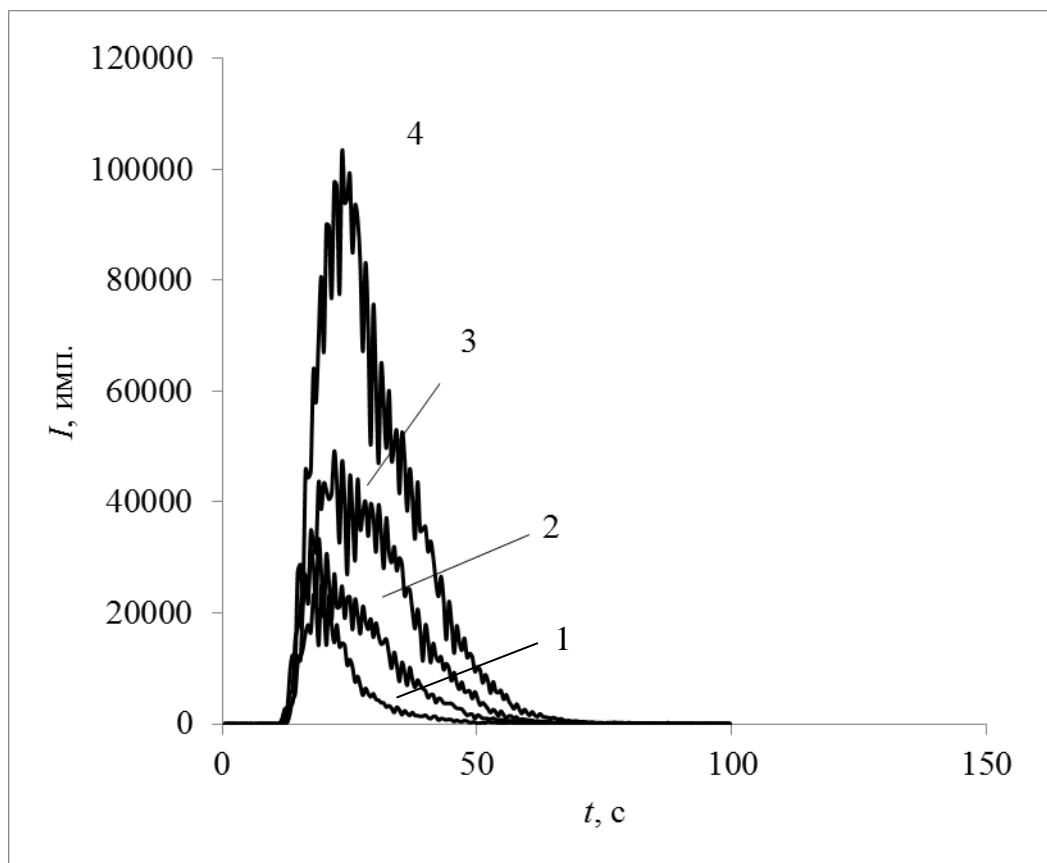


Рис. 5.3. Зависимости аналитических сигналов тербия от времени при использовании дозирующих петель разного объема: 1 – 20 мкл; 2 – 50 мкл; 3 – 100 мкл; 4 – 200 мкл. Раствор тербия ($c = 5$ мкг/л) готовили в 2М HNO_3 .

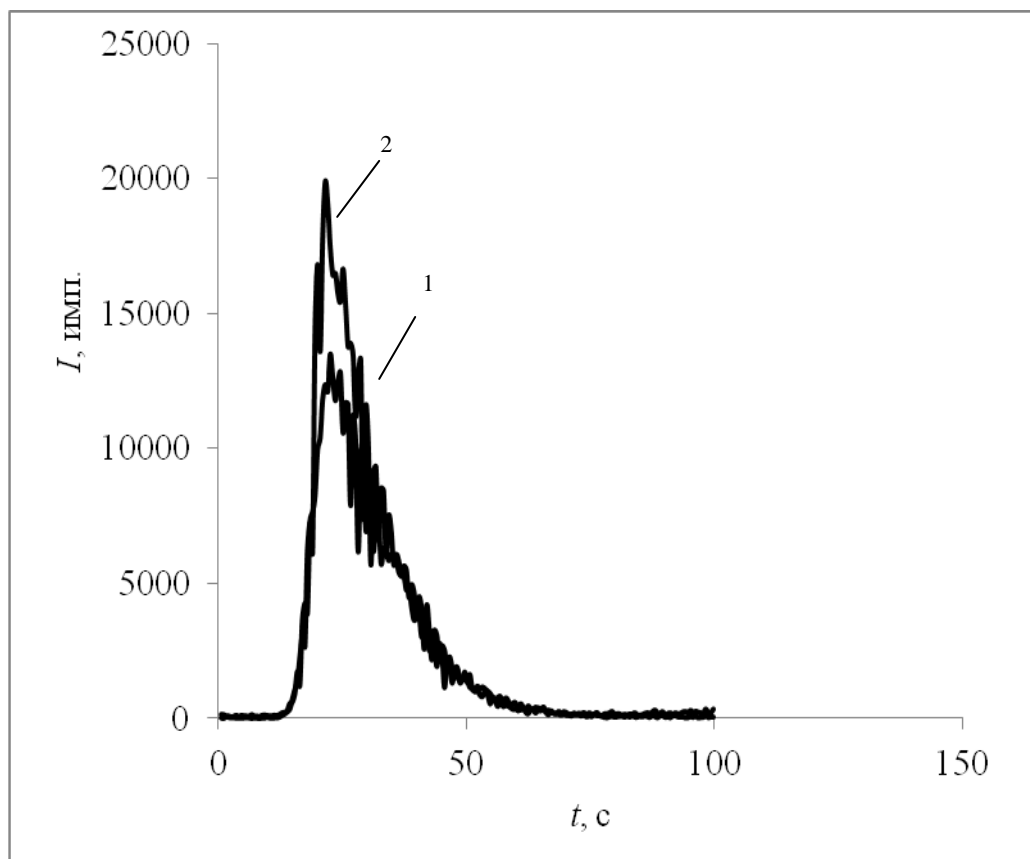


Рис.5.4. Зависимости аналитических сигналов тербия от времени при использовании дозирующих петель разного объема: 1 – 20 мкл; 2 – 50 мкл. Раствор празеодима готовили в этаноле.

Следует отметить, что полученные результаты открывают возможность анализа не только «кислых», но и спиртовых концентратов, хотя пределы обнаружения в этом случае выше, чем при использовании раствора минеральной кислоты.

5.1.2. Методика сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в водах (off-line вариант). Анализ объектов.

В связи с тем, что самые низкие пределы обнаружения получены нами для непрерывного ввода «кислого» концентрата в распылитель спектрометра, этот вариант мы и использовали для определения РЗЭ в морских водах. После десорбции РЗЭ 2 М HNO_3 концентрат разбавляли в 2 раза дистиллированной водой и вводили в распылитель спектрометра. Поскольку предварительные эксперименты по подбору условий сорбции и десорбции элементов проводили для высоких содержаний лантана и церия, в дальнейшей работе эти элементы не рассматривали, поскольку не удалось эффективно очистить инструментальную систему от этих элементов.

Получены градуировочные зависимости сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ, включающего концентрирование на элементов на сорбенте ССПС, модифицированном ФББП. Через колонку (размеры колонки) с ССПС пропускали раствор ФМБП ($c = 5 \times 10^{-4}$ М, $V = 45$ мл) в динамических условиях, промывали магистрали дистиллированной водой, концентрировали РЗЭ из растворов с концентрацией 5, 10, 20, 50 мкг/л ($V = 500$ мл). Элементы десорбировали 2 М HNO_3 ($V = 5$ мл). Концентрат разбавляли в два раза дистиллированной водой и подавали в распылитель масс-спектрометра. Скорость потока на стадиях модифицирования сорбента и концентрирования аналитов составляла 5 мл/мин, на стадии десорбции – 1 мл/мин. Уравнения градуировочных функций, значения коэффициентов корреляции, пределы обнаружения РЗЭ в морской воде приведены – в табл. 5.2.

В выбранных условиях проанализированы образцы вод Карского и Белого морей. Правильность определения добавок элементов оценивали методом «введено-найдено». Полученные результаты представлены в табл. 5.3 и 5.4. Следует отметить, что погрешность определения фоновых содержаний РЗЭ в выбранных объектах довольно высока, что обусловлено низкими содержаниями

Таблица 5.2. Метрологические характеристики проточного сорбционно-спектроскопического определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 500 мл образца, $K_{\text{конц}}=100$)

Элемент	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	C_{min} , нг/л	Среднее содержание РЗЭ в океанской воде [194], нг/л
La	$Y=0,9443X$	0,9975	5	3
Ce	$Y=1,1094X$	0,9883	0,3	1
Pr	$Y=0,8583X$	0,9958	0,3	0,6
Nd	$Y=0,9186X$	0,998	0,8	3
Sm	$Y=0,9185X$	0,998	0,2	0,05
Eu	$Y=0,9676X$	0,9996	0,4	0,01
Gd	$Y=0,8819X$	0,9993	0,3	0,7
Tb	$Y=0,9175X$	0,9996	0,2	0,1
Dy	$Y=0,9295X$	0,9991	0,4	0,9
Ho	$Y=0,9297X$	0,9991	0,3	0,2
Er	$Y=0,9462X$	0,9986	0,4	0,8
Tm	$Y=0,9407X$	0,9991	0,2	0,2
Yb	$Y=0,9107X$	0,9944	0,6	0,8
Lu	$Y=0,9195X$	0,9924	0,2	0,2

Таблица 5.3. Результаты определения РЗЭ (нг/л) в водах Карского моря (элементы концентрировали из 500 мл образца, $K_{\text{конц}} = 50$, $n = 5$, $P = 0,95$).

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	$1,2 \pm 0,02$	0,02
	380	390 ± 20	
Nd	0	$3,8 \pm 0,03$	0,02
	48	490 ± 20	
Sm	0	$1,2 \pm 0,3$	0,01
	450	440 ± 20	
Eu	0	$0,3 \pm 0,1$	0,03
	400	390 ± 30	
Gd	0	$1,1 \pm 0,1$	0,01
	480	480 ± 20	
Tb	0	$0,3 \pm 0,01$	0,04
	370	370 ± 20	
Dy	0	$1,2 \pm 0,2$	0,03
	420	410 ± 30	
Ho	0	$0,4 \pm 0,2$	0,04
	45	440 ± 30	
Er	0	$1,0 \pm 0,2$	0,01
	480	480 ± 20	
Tm	0	—*	0,05
	380	370 ± 30	
Yb	0	$1,0 \pm 0,1$	0,02
	370	360 ± 10	
Lu	0	—*	0,02
	410	410 ± 10	

*Ниже предела обнаружения

Таблица 5.4. Результаты определения РЗЭ (нг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 500 мл образца, $K_{\text{конц}} = 50$, $n = 5$, $P=0,95$).

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	$1,4 \pm 0,2$	0,05
	390	390 ± 20	
Nd	0	$4,3 \pm 0,3$	0,07
	400	410 ± 30	
Sm	0	$1,3 \pm 0,1$	0,01
	400	400 ± 10	
Eu	0	$0,3 \pm 0,1$	0,01
	400	390 ± 10	
Gd	0	$1,2 \pm 0,2$	0,05
	380	380 ± 30	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,02
	440	430 ± 20	
Dy	0	$1,3 \pm 0,2$	0,04
	360	360 ± 30	
Ho	0	$0,3 \pm 0,1$	0,08
	410	410 ± 30	
Er	0	$1,1 \pm 0,02$	0,06
	380	360 ± 20	
Tm	0	—*	0,02
	420	420 ± 20	
Yb	0	$1,1 \pm 0,2$	0,07
	390	370 ± 30	
Lu	0	—*	0,04
	420	420 ± 20	

*Ниже предела обнаружения

аналитов, близкими к пределам обнаружения предложенной методики. Однако пределы обнаружения РЗЭ могут быть снижены за счет оптимизации условий сорбции (путем увеличения объема анализируемого раствора) или десорбции (путем уменьшения объема анализируемого концентрата). К сожалению, в настоящей работе эти эксперименты не были проведены из-за недостаточного количества морской воды. При этом, хорошая воспроизводимость определения добавленных количеств на уровне 0,4 – 0,5 мкг/л (s_r в интервале 0,01 – 0,05), а также соответствие введенных и найденных количеств свидетельствует о хорошем потенциале выбранного направления.

Важно также, что концентрирование элементов может быть проведено непосредственно в районе отбора проб, так как не требует использования сложного оборудования. Полученные концентраты на основе 2 М HNO_3 стабильны, их анализ можно провести позже в условиях стационарной лаборатории.

5.2. Проточное сорбционно - ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах

В отличие от off-line варианта, on-line (или проточные) методы, включающие концентрирование и определение, более современны и экспрессны. Их можно полностью автоматизировать, время анализа одного образца обычно составляет 1 – 2 мин. Кроме того, метрологические характеристики определения при проточном определении обычно улучшены по сравнению с off-line системами за счет использования «замкнутых» систем, минимизирующих контакт растворов с окружающими поверхностями и воздухом. Кроме того, в контексте настоящей работы, имеется возможность использовать для концентрирования большее число систем неполярный сорбент – реагент, так как концентрирование проводят из небольших объемов раствора и реагенты не успевают существенно вымываться из модифицированных матриц.

Как и в off-line системах, при on-line определении возможны несколько вариантов использования предложенных систем концентрирования. Так, можно получать модифицированный сорбент непосредственно в проточной системе. Можно также извлекать комплексы элементов, полученные в потоке, на малополярной матрице. Первый вариант технически более прост – нет

необходимости собирать сложную гидравлическую схему, поэтому в настоящей работе мы использовали именно его.

В качестве малополярных матриц выбраны ССПС, хорошо удерживающий реагент (ФМБП), а также фторопластовый сорбент ПВФ Ф2М (в надежде на более быструю десорбцию комплексов элементов по сравнению с ССПС). Модифицированный сорбент получали также как и в предыдущем разделе. РЗЭ извлекали из 10 мл раствора, элементы десорбировали 1 М HNO_3 . Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема десорбирующего раствора при концентрировании на ССПС и ПВФ Ф2М приведены на рис. 5.5-5.6.

Предполагали, что при использовании фторопластового сорбента кривые десорбции будут выглядеть лучше, чем при использовании ССПС, так как в первом случае фактически исключен вклад внутридиффузионного переноса (сорбент непористый).

Однако реальная картина существенно отличается от предполагаемой – при использовании ССПС пики более узкие (ширина зоны концентрата составляет 150 – 200 мкл) и имеют более симметричную форму, чем при использовании ПВФ Ф2М. Основной причиной такого явления мы считаем плохую смачиваемость гидрофобной поверхности ПВФ Ф2М, негативно влияющую на массоперенос элемента при десорбции. Поверхность ССПС смачивается лучше. Исходя из экспериментально полученной картины, проточное сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ реализовывали с использованием ССПС.

На ширину зоны концентрата может оказывать влияние способ проведения десорбции – в прямом или обратном (по отношению к стадии концентрирования) направлении. Соответствующие зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема десорбирующего раствора приведены на рис. 5.7 – 5.8. Вертикальными линиями указаны границы интегрирования аналитического сигнала.

Как видно из рисунков, в выбранной системе способ проведения десорбции не влияет на ширину зоны концентрата. Технически проще реализовать схему с десорбцией в прямом направлении, поэтому использовали этот вариант.

Таким образом, полная схема проведения эксперимента включала следующие операции:

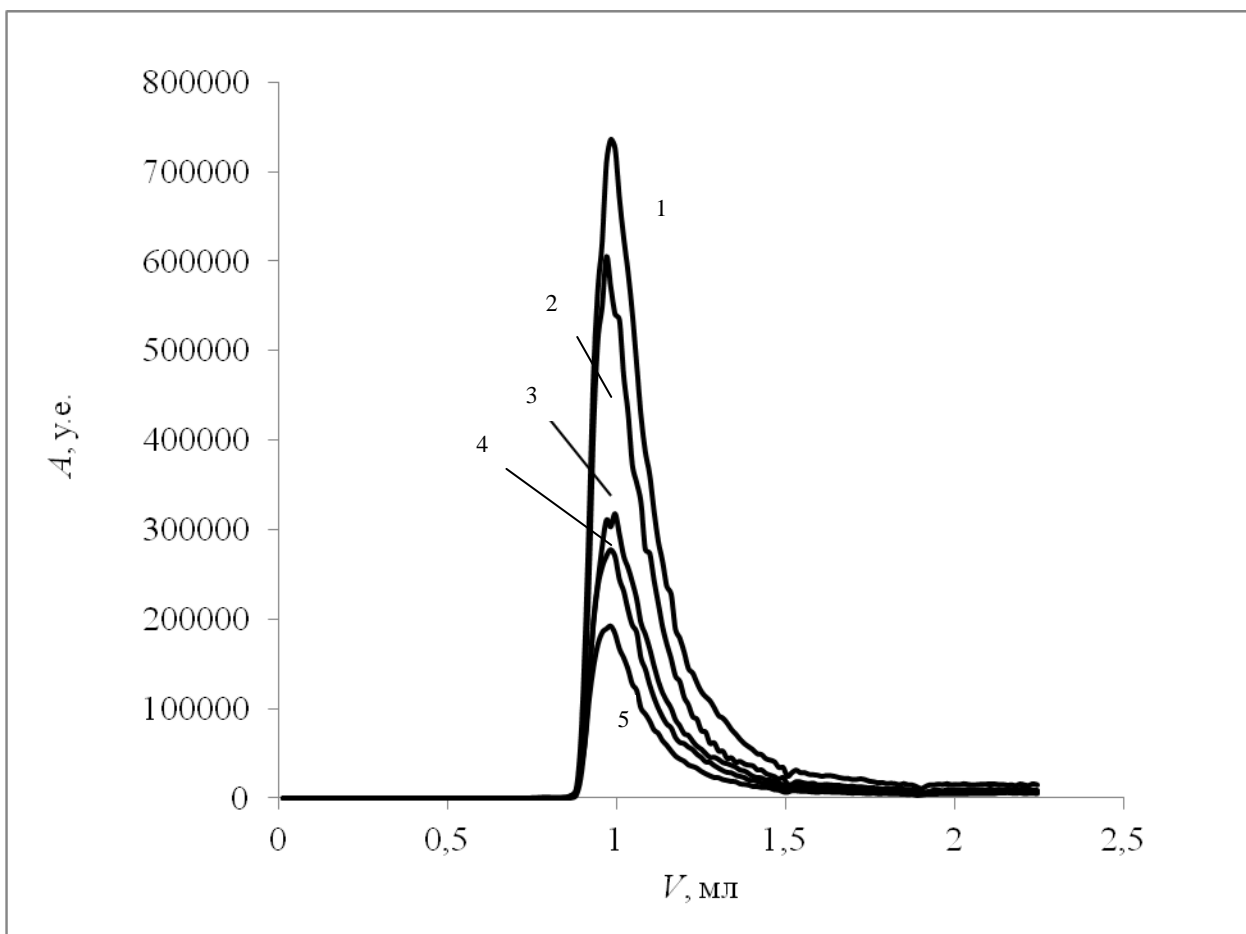


Рис. 5.5. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2М HNO_3 : 1 - тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций. Колонка 2×10 мм. Сорбент ССПС, реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л. Время интегрирования 90 с. Скорость потока 1,5 мл/мин.

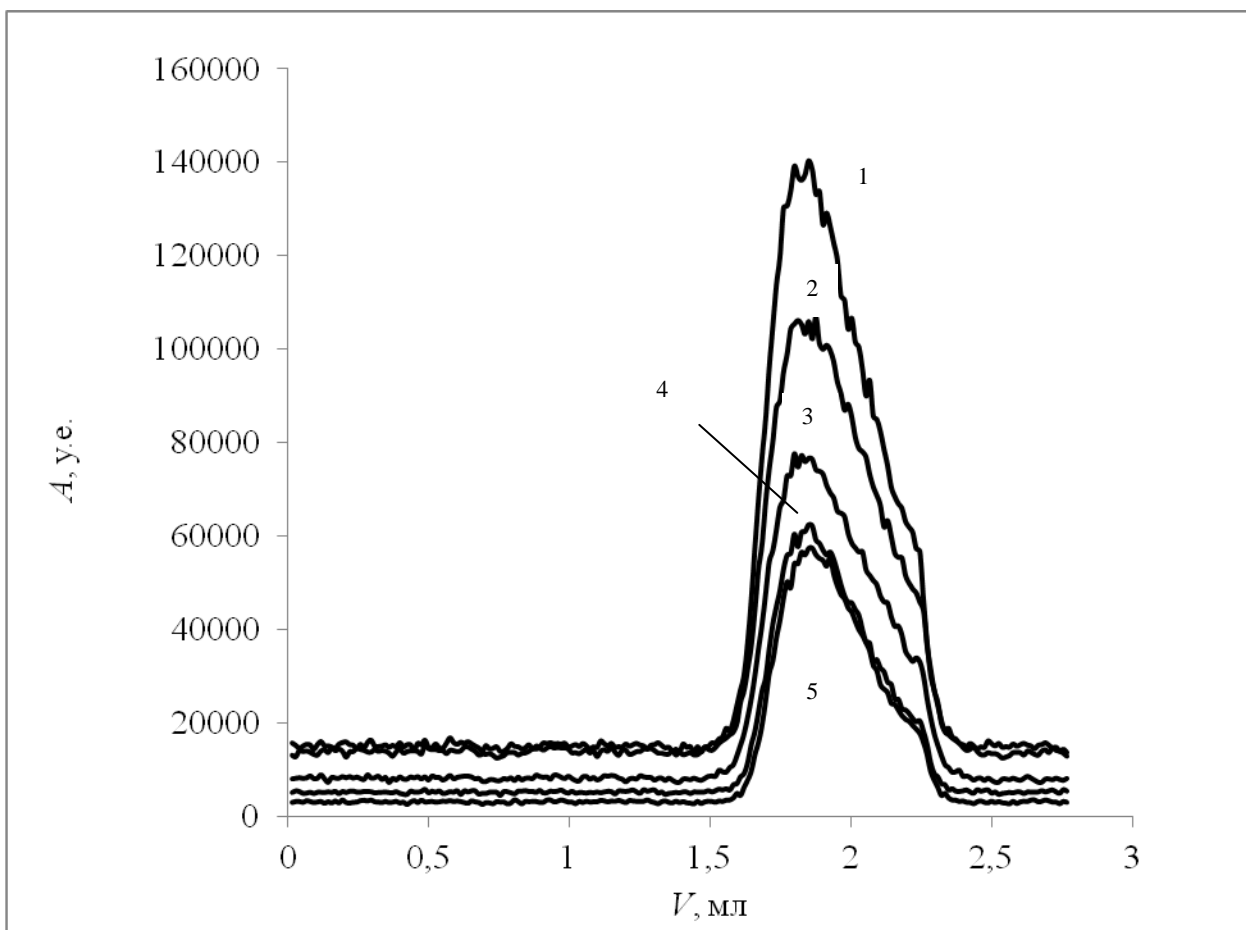


Рис. 5.6. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2М HNO_3 : 1 – тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций. Колонка 2×10 мм. Сорбент ПВФ Ф2М, реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л. Время интегрирования 110 с Скорость потока 1,5 мл/мин.

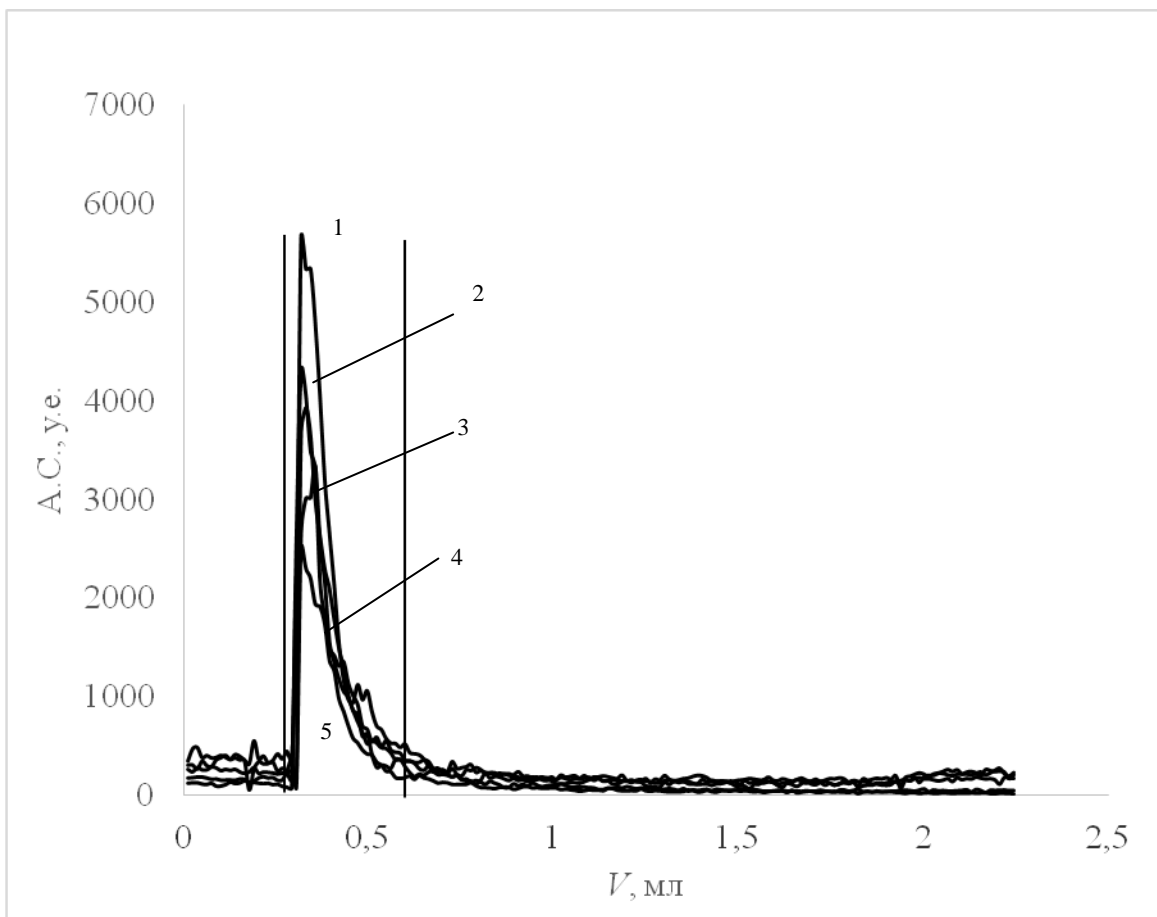


Рис.5.7. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2 М HNO_3 при десорбции в прямом направлении: 1 - тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций.

Колонка 2×10 мм. Сорбент ССПС. Реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л.

Скорость потока 1,5 мл/мин.

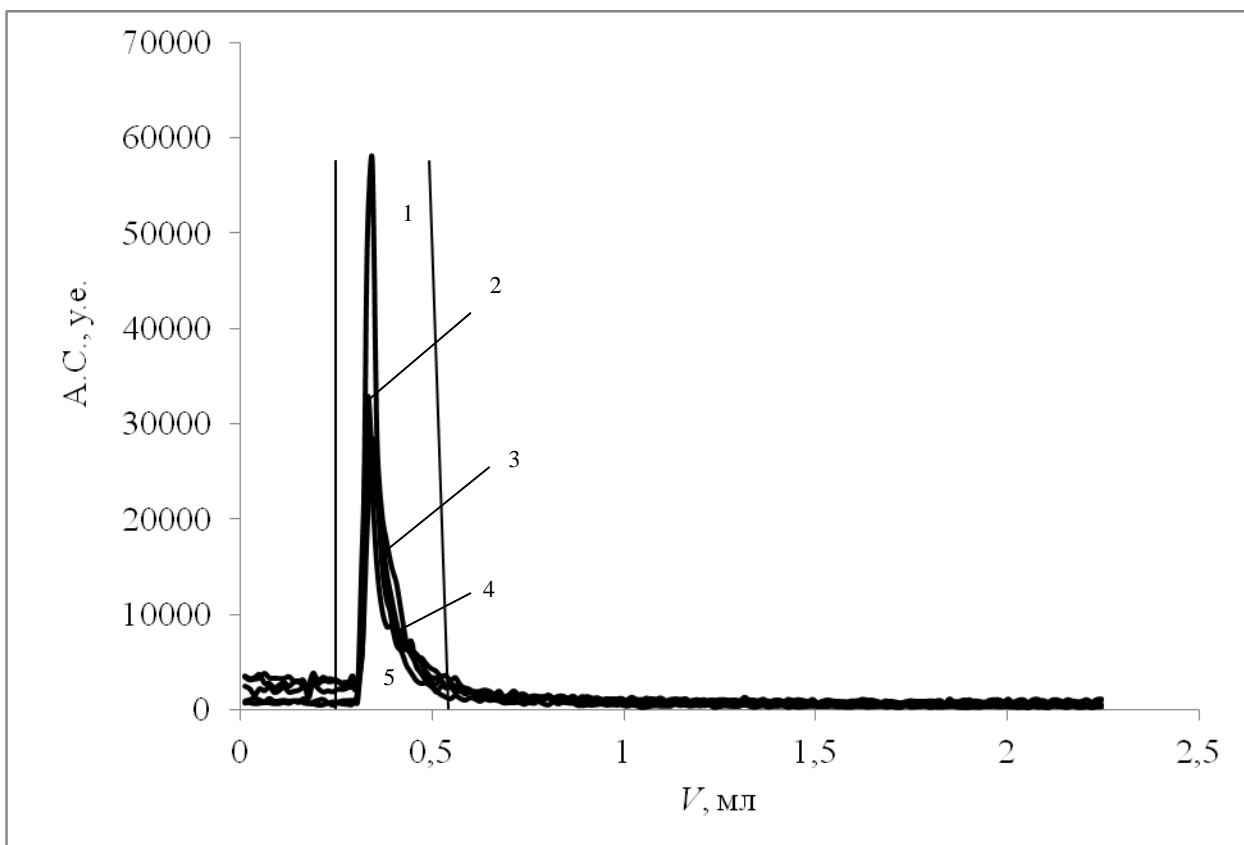


Рис.5.8. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 2М HNO₃ при десорбции в обратном направлении: 1 - тербий; 2 – празеодим; 3 – европий; 4 – туллий; 5 - лютеций.

Колонка 2×10 мм. Сорбент ССПС. Реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л.

Скорость потока 1,5 мл/мин.

- получение модифицированного сорбента (также, как и в off-line системе);
- промывку всех магистралей дистиллированной водой;
- концентрирование РЗЭ из анализируемого раствора на модифицированном сорбенте;
- промывку всех магистралей дистиллированной водой;
- десорбцию сконцентрированных РЗЭ 1 М HNO₃ и их определение методом ИСП-МС в режиме «on-line».

5.2.1. Метрологические характеристики проточного определения РЗЭ.

Анализ объектов.

Строили градуировочные зависимости при проточном определении. Уравнения градуировочных зависимостей, построенных по амплитуде и площади аналитического сигнала, значения коэффициентов корреляции, пределы обнаружения РЗЭ в морской воде приведены – в табл. 5.5.

Отметим, что пределы обнаружения элементов при on-line определении (концентрирование из 10 мл образца) приблизительно соответствуют пределам обнаружения тех же элементов в off-line системе при концентрировании из 500 мл воды. Пределы обнаружения при расчете по амплитуде сигнала и по его площади практически не различаются.

В выбранных условиях проанализированы образцы воды Белого моря. Правильность определения добавок элементов оценивали методом «введено-найденно». Полученные результаты представлены в табл. 5.6 и 5.7. Результаты показывают возможность определения РЗЭ в морской воде.

Пределы обнаружения РЗЭ могут быть снижены за счет оптимизации условий сорбции (путем увеличения объема анализируемого раствора) или десорбции (путем уменьшения объема анализируемого концентрата). Следует отметить, что результаты off-line и on-line определения РЗЭ в воде Белого моря, проанализированных по разработанным методикам, хорошо соответствуют друг другу.

Таблица 5.5. Метрологические характеристики «on-line» проточного сорбционно-спектроскопического определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 10 мл образца)

Элемент	Уравнение		Коэффициент корреляции		C_{\min} , нг/л		Среднее содержание РЗЭ в морской воде [194], нг/л
	A*	S*	A*	S*	A*	S*	
Pr	Y=490598X	Y=83707X	0,8059	0,8092	0,3	0,3	0,6
Eu	Y=319745X	Y=54550X	0,8426	0,8531	0,3	0,2	0,01
Tb	Y=793286X	Y=135241X	0,8046	0,8093	0,3	0,3	0,1
Tm	Y=433504X	Y=73913X	0,8135	0,8199	0,2	0,1	0,2
Lu	Y=332303X	Y=56668X	0,8279	0,8362	0,3	0,1	0,2

* A – градуировка по амплитуде, S – градуировка по площади;

Таблица 5.6. Результаты on-line определения РЗЭ (мкг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 10 мл образца, n=5. P=0,95). Градуировка по амплитуде.

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	1,3 ± 0,3	0,08
	410	410 ± 30	
Eu	0	0,3±0,1	0,05
	400	400 ± 20	
Tb	0	0,3 ± 0,1	0,06
	440	440 ± 30	
Tm	0	—*	0,05
	420	420 ± 20	
Lu	0	—*	0,07
	420	420 ± 30	

*Ниже предела обнаружения

Таблица 5.7. Результаты on-line определения РЗЭ (мкг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 10 мл образца, $K_{\text{конц}}=100$. $n=5$. $P=0,95$). Градуировка по площади

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	$1,2 \pm 0,2$	0,07
	410	400 ± 30	
Eu	0	$0,4 \pm 0,1$	0,06
	400	400 ± 20	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,05
	440	430 ± 20	
Tm	0	—*	0,06
	420	410 ± 30	
Lu	0	—*	0,07
	420	420 ± 30	

*Ниже предела обнаружения

5.3. Выводы к главе 5.

Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в концентратах, полученных после извлечения РЗЭ из растворов, при прямом вводе концентрата на основе 1 М HNO_3 в распылитель спектрометра, а также при вводе малых объемов концентратов на основе 2 М HNO_3 и этанола в поток слабокислого раствора. Наиболее низкие пределы обнаружения соответствуют прямому вводу концентрата.

Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «off-line» концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП, десорбцию РЗЭ 2 М HNO_3 и прямой ввод разбавленного в два раза концентрата в плазму масс-спектрометра. Оценены пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды, они составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найденно».

Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «on-line» концентрирование аналитов на аналогичном сорбенте. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO_3 составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найдено».

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Исследована сорбция β -дикетон β в (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП), теноилтрифторацетона и пивалоилтрифторацетона) на малополярных матрицах (гексадецилсиликагеле, сверхсшитом полистироле (ССПС), поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) из водной и водно-органической среды. Показано, что величина максимальной емкости по реагенту (ФМБП) модифицированного сорбента, в общем, коррелирует с величиной поверхности малополярной матрицы. По величине коэффициентов распределения при сорбции ФМБП матрицы располагаются следующим образом: ССПС>SiO₂-C₁₆>ПВФ>ENVI-Carb>БАУ-2. Несмотря на разную эффективность извлечения реагента, на основе указанных матриц могут быть получены сорбенты с высокой емкостью – от 1 до 8 мМ/г.
2. Показано, что способ получения сорбента оказывает существенное влияние на эффективность сорбента по отношению к РЗЭ и на его свойства, в первую очередь на устойчивость в условиях динамического концентрирования. Установлено, что в выбранных условиях сорбенты, модифицированные извлечением реагента из водной среды, более устойчивы и извлекают лантан с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Методом ИК-НПВО показано, что при извлечении реагента из водной среды реагент ФМБП проникает в поры сорбента, а при импрегнировании распределяется на внешней поверхности матрицы.
3. Найдены условия количественного извлечения РЗЭ из морской воды в предложенных системах реагент-сорбент (рН 4,0, миниколонка 2×10 мм, $\nu = 4$ мл/мин). Показано, что все РЗЭ могут быть количественно извлечены как на модифицированных сорбентах, так и в виде комплексов элемент-реагент на немодифицированных матрицах. Для концентрирования лантана из больших объемов воды (до 500 мл) предложен устойчивый в динамических условиях сорбент на основе ССПС, модифицированный ФМБП. Для концентрирования лантана из малых объемов воды (до 10 мл) могут быть использованы и другие матрицы – гексадецилсиликагель и поливинилиденфторид Ф2М.

4. Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в концентратах, полученных после извлечения РЗЭ из растворов, при прямом вводе концентрата на основе 1 М HNO_3 в распылитель спектрометра, а также при вводе малых объемов концентратов на основе 2 М HNO_3 и этанола в поток слабокислого раствора. Наиболее низкие пределы обнаружения соответствуют прямому вводу концентрата.

5. Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «off-line» концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП, десорбцию РЗЭ 2 М HNO_3 и прямой ввод разбавленного в два раза концентрата в плазму масс-спектрометра. Оценены пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды, они составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найден».

Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «on-line» концентрирование аналитов на аналогичном сорбенте. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO_3 составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найден».

Список литературы

1. Holubova S., Moos M., Sommer L. Simultaneous determination of the metal traces by ICP-MS in environmental waters using SPE preconcentration on different polymeric sorbents. // *Chemical Papers*. 2012. V. 10. P. 899–906.
2. Knap M., Kilian K., Pyrzyńska K. On-line enrichment system for manganese determination in water samples using FAAS. // *Talanta*. 2007. V. 71. P. 406–410.
3. Yu H.M., Song H., Chen M.L. Dithizone immobilized silica gel on-line preconcentration of trace copper with detection by flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta*. 2011. V. 85. P. 625–630.
4. Bahramifar N., Yamini Y. On-line preconcentration of some rare earth elements in seawater samples using C₁₈-cartridge modified with 1-(2-pyridylazo) 2-naphthol (PAN) prior to simultaneous determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). // *Anal. Chim. Acta*. 2005. V. 540. P. 325–332.
5. Benkhedda K., Infante H.G., Ivanova E., Adams F.C. Determination of sub-parts-per-trillion levels of rare earth elements in natural waters by inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry after flow-injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2001. V. 16. P. 995–1001.
6. Ciftci H., Er C. Solid-phase extraction and separation procedure for trace aluminum in water samples and its determination by high-resolution continuum source flame atomic adsorption spectrometry (HR-CS FAAS). // *Environ. Monit. Assess.* 2013. V. 185. P. 2745–2753.
7. Iiyama M., Oshina S., Kokusen M., Tsuruba S., Komatsu Y. Adsorption of divalent transition metal with a chelating agent on octadecyl silica gel. // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. P. 1463-1464.
8. Cerutti S., Salonia J.A., Gasquez J. A., Olsina R.A., Martinez L.D. Determination of scandium in river water by ICP-OES with flow-injection on-line preconcentration using knotted reactor and ultrasonic nebulization. // *J. Anal. At. Specrom.* 2003. V. 18. P. 1198–1201.
9. Ali A., Shen H., Gu X., Xu G., Ye Y., Yin X. Copper determination by flow injection on-line sorbent preconcentration coupled with flame atomic absorption

- spectrometry using 1, 10-phenantroline. // *Laboratory Robotics and Automation*. 2000. V. 12. P. 97–103.
10. Rao P., Kala R. On-line and off-line preconcentration of trace and ultratrace amounts of lanthanides. // *Talanta*. 2004. V. 63. P. 949-959.
11. Camel V. Solid phase extraction of trace elements. // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 2003. V. 58. P. 1177-1233.
12. Korn M. G. A., Andrade J., Jesus D., Lemos V., Bandeira M., Santos W., Bezerra M., Amorim F., Souza A., Ferreira S. Separation and Preconcentration procedures for the determination of lead using spectrometric techniques: A review. // *Talanta*. 2006. V. 69. P. 16–24.
13. Yan X.P., Kerrich R., Hendry M.J. Distribution of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence, Saskatchewan, Canada. // *Geochim. Cosmochim. Acta*. 2000. V. 62. № 15. P. 2637–2648.
14. Yan X.P., Kerrich R., Hendry M.J. Determination of (ultra)trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in water by inductively coupled plasma mass spectrometry coupled with flow injection on-line sorption preconcentration and separation in a knotted reactor.// *Anal. Chem.* 1998. V. 70. P. 4736–4742.
15. Yan X.P., Mol W.V., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor for electrothermal atomic absorption spectrometric determination of ultratrace amounts of cobalt in natural waters. // *Laboratory Robotics and Automation*. 1997. V. 9. P. 191–199.
16. Yan X.P., Mol W.V., Adams F. Determination of (ultra)trace amounts of antimony (III) in water by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Analyst*. 1996. V. 121. P. 1061–1067.
17. Orescanin V., Mikelic L., Roje V., Lulic S. Determination of lanthanides by source excited energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) method after preconcentration with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC). // *Anal. Chim. Acta*. 2006. V. 570. P. 277-282.
18. Большов М.А., Карандашев В.К., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Проточные методы определения элементов в растворах, основанные на сорбционном

- концентрировании и масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 6. С. 564–581.
19. Синякова И.Б., Денисова Т.И. Кремнийорганические адсорбенты: Получение, свойства, применение. Киев: Наук. Думка. 1988. 190 с.
 20. Холин Ю.В. Количественный физико-химический анализ комплексообразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнезёмов: содержательные модели, математические методы и их приложения. Харьков: Фолио. 2000. 288 с.
 21. Неймарк Е. И., Шейнфайн Р.Ю. Силикагель, его получение и применение. Киев: Наук. Думка. 1973. 200 с.
 22. Айлер Р. Химия кремнезёма/ Пер. с англ. Т. 1. М.: Мир. 1982. 416 с.
 23. Fang Z., Guot T., Welz B. Determination of cadmium, lead and copper in water samples by flame atomic-absorption spectrometry with preconcentration by flow-injection on-line sorbent extraction. // Talanta. 1991. V. 38. P. 613–619.
 24. Fang Z., Sperling M., Welz B. Flow-injection on-line sorbent extraction preconcentration for graphite furnace atomic spectrometry. // J. Anal. At. Spectrom. 1990. V. 5. P. 639–646.
 25. Krekler S., Frenzel W., Schulze G. Simultaneous determination of iron (II)/ iron (III) by sorbent extraction with flow-injection atomic absorption detection. // Anal. Chim. Acta. 1994. V. 296. P.115–117.
 26. Ke C.B., Lin K.C. Laser-enhanced ionization detection of Pb in seawater with on-line preconcentration and separation. // Anal. Chem. 1998. V. 71. P. 1561–1567.
 27. Sella S.M., Aliva A.K., Campos R.C. The determination of Cd, Cu and Pb in potable water and plant material by flame – AAS after on-line preconcentration of DDTP-NH₄ metal complexes on a C18 column. // Anal. Lett. 1998. V. 32. № 10. P. 2091.
 28. Ye Y., Ali A., Yin X. Cobalt determination with FI-FAAS after on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol. // Talanta. 2002. V. 57. P. 945–951.
 29. Welz B., Sperling M., Sun X. Analysis of high-purity reagents using automatic on-line column preconcentration-separation and electrothermal atomic absorption spectrometry. // Fres. J. Anal. Chem. 1993. V. 346. P. 550–555.

30. Sperling M., Yin X., Welz B. Determination of ultra-trace concentration of elements by means of on-line solid sorbent extraction graphite furnace atomic absorption spectrometry. // *Fres. J. Anal. Chem.* 1992. V. 343. P. 754–755.
31. Sperling M., Yin X., Welz B. Differential determination of arsenic (III) and total arsenic using flow injection on-line separation and preconcentration for graphite furnace atomic absorption spectrometry. // *Spectrochim. Acta.* 1991. V. 46B. P. 1789–1801.
32. Liu X., Fang Z. Flame atomic absorption spectrometry determination of cobalt in biological materials using a flow-injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 316. P. 329–335.
33. Blain S., Treguer P. Iron (II) and iron (III) determination in sea water at the nanomolar level with selective on-line preconcentration and spectrophotometric determination. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 308. P. 425–432.
34. Yan X.P., Sperling M., Welz B. Application of a macrocycle immobilized silica gel sorbent to flow injection on-line microcolumn preconcentration and separation coupled with flame atomic absorption spectrometry for interference-free determination of trace lead in biological and environmental samples. // *Anal. Chem.* 1999. V. 71. P. 4216–4222.
35. Neto J.A.G., Montes R., Cardoso A.A. Spectrophotometric detection of arsenic using flow-injection hydride generation following sorbent extraction preconcentration. // *Talanta.* V. 50. P. 959–966.
36. Prasada Rao T., Karthikeyan S., Vijayalekshmy B., Iyer C.S.P. Speciative determination of chromium (VI) and chromium (III) using flow-injection on-line preconcentration and flame atomic absorption spectrometric detection. // *Anal. Chim. Acta.* 1998. V. 369. P. 69–71.
37. Sperling M., Yin X., Welz B. Differential determination of chromium (IV) and total chromium in natural water using flow injection on-line separation and preconcentration electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Analyst.* 1992. V. 117. P. 629–635.
38. Lancaste H.L., Marshall G.D., Gonzalo E.R., Ruzicka J., Cristian G.D. Trace metal atomic absorption spectrometric analysis utilizing sorbent extraction on polymeric-based support and renewable reagents. // *Analyst.* 1994. V. 119. P. 1459–1465.

39. Liu Z.S., Huang S.D. Automatic on-line preconcentration system for graphite furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace metals in sea water. // *Anal. Chim. Acta.* 1993. V. 281. P. 185–190.
40. Yu C., Cai Q., Guo Z.X., Yang Z., Khoo S.B. Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges. // *Analyst.* 2002. V. 127. P. 1380–1385.
41. Ruzicka J., Arndal A. Sorbent extraction in flow injection analysis and its application to enhancement of atomic spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1989. V. 216. P. 243–255.
42. Su P.G., Huang S.D. Use of 4-(2-pyridylazo)resorcinol or 2-(2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol as chelating agent for determination of cadmium in seawater by atomic absorption spectrometry with on-line flow-injection sorbent extraction. // *Anal. Chim. Acta.* 1998. V. 376. P. 305–311.
43. Porta V., Adollino D., Mentasti E., Sarzanini C. Determination of ultra-trace levels of metal ions in sea-water with on-line pre-concentration and electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1991. V. 6. P. 119–122.
44. Yin X., Frech W., Hoffman E., Ludke C., Skole J. Mercury speciation by coupling cold vapour atomic absorption spectrometry with flow injection on-line preconcentration and liquid chromatographic separation. // *Fres. J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 761–766.
45. Serra A.M., Estela J.M., Coulomb B., Boudenm J.L., Cerda V. Solid phase extraction – Multisyringe flow injection system for the spectrophotometric determination of selenium with 2,3-diaminonaphthalen. // *Talanta.* 2010. V. 81. P. 572–577.
46. Benkhedda K., Dimitrova B., Infante H.G., Ivanova E., Adams F. Simultaneous on-line preconcentration and determination of Pt, Rh and Pd in urine, serum and road dust by flow-injection combined with inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 1019–1025.
47. Chen H., Xu S., Fang Z. Determination of copper in water and rice samples by flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor. // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 298. P. 167–173.
48. Dimitrova B., Benkhedda K., Ivanova E., Adams. Flow injection on-line preconcentration of palladium by ion-pair adsorption in a knotted reactor coupled with

electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1394–1396.

49. Garrido I., Soto R.M., Carlosena A., Lopez-Mahia P., Muneategui S., Prada A. Flame atomic absorption spectrometry with flow-injection on-line adsorption preconcentration using a knotted reactor for cadmium determination in aqueous samples. // *Anal. Lett.* 2001. V. 34. № 10. P. 1763–1779.

50. Herbelo-Hermelo P., Barciela-Alonso M.C., Bermejo-Barrera A., Bermejo-Barrera P. Flow on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry for selective As (III) determination in seawater samples. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2005. V. 20. P. 662–664.

51. Lara R.F., Wuilloud R.G., Salonia J.A., Olsina R.A., Martinez L.D. Determination of low cadmium concentrations in wine by on-line preconcentration in a knotted reactor coupled to an inductively plasma optical emission spectrometer with ultrasonic nebulization. // *Fres. J. Anal. Chem.* 2001. V. 371. P. 989–993.

52. Wu H., Fang C., Du B., Zhao C. Flow injection on-line preconcentration coupled to hydride generation atomic fluorescence spectrometry for ultra-trace amounts of cadmium determination in seawater. // *Microchim. Acta.* 2008. V. 160. P. 173–178.

53. Silva F.A.M., Porto da Silveira C.L., Miekeley N., Kuechler I.L. Multi-element analysis of saline matrices by inductively coupled plasma mass spectrometry following on-line preconcentration using a knotted reactor. // *Anal. Sci.* 2004. V. 20. P. 1295–1299.

54. Benkhedda K., Infante H.G., Ivanova E., Adams F. Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of cobalt in biological samples and natural waters using a flow injection system with on-line preconcentration by ion-pair adsorption in a knotted reactor. // *Fres. J. Anal. Chem.* 2000. V. 386. P. 288–292.

55. Li Y., Jiang Y., Yan X.P. Further study on a flow-injection on-line multiplexed sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry for trace element determination. // *Talanta.* 2004. V. 64. P. 758–765.

56. Li Y., Jiang Y., Yan X.P., Peng W.J., Wu Y.Y. A flow-injection on-line multiplexed sorption preconcentration procedure coupled with flame atomic absorption spectrometry for determination of trace lead in water, tea and herb medicines. // *Anal. Chem.* 2002. V. 74. P. 1075–1080.

57. Sourza A.S., Brandao G.C., Santos W., Lemos V.A., Ganzarolli E.M., Bruns R.E., Ferreira S.L.C. Automatic on-line pre-concentration system using a knotted reactor for the FAAS determination of lead in drinking water. // *J. Hazard. Mater.* 2007. V. 141. P. 540–545.
58. Sourza A.S., Santos W., Ferreira S.L.C. Application of Box–Behnken design in the optimisation of an on-line pre-concentration system using knotted reactor for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 2007. V. 60. P. 737–742.
59. Ferreira S.L.C., Santos W.N.L., Quintella C.M., Neto B.B. Boque-Sendra J.M. Boque-Sendra J.M., Doehlert Matrix: a chemometric toll for analytical chemistry — review. // *Talanta.* 2004. V. 63. P. 1061–1067.
60. Ivanova E., Yan X.P., Adams F. Determination of bismuth in cod muscle, lake and river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 354. P. 7–13.
61. Ivanova E., Yan X.P., Mol W., Adams F. Determination of thallium in river sediment by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Analyst.* 1997. V. 122. P. 667–671.
62. Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of platinum in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Fres. J. Anal. Chem.* 1998. V. 361. P. 445–450.
63. Li. Y., Liang Y., Yan X-P. Determination of trace mercury in environmental and foods samples by online coupling of flow-injection displacement sorption preconcentration to electrothermal atomic absorption spectrometry. // *Environ. Sci. Technol.* 2002. V. 36. P. 4886-4891.
64. Tsakovski S., Benkhedda K., Ivanova E., Adams F. Comparative study of 8-hydroxyquinoline derivatives as chelating reagents for flow-injection preconcentration of cobalt in a knotted reactor. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 453. P. 143–145.
65. Benkhedda K., Infante H.G., Ivanova E., Adams F. Ultratrace determination of cobalt in natural water by electrothermal atomic absorption spectrometry using flow-

- injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2000. V. 15. P. 429–434.
66. Ivanova E., Benkhedda K, Adams F. Determination of copper, manganese and nickel in biological samples by flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1998. V. 13. P. 527–531.
67. Liawruangrath S., Som-aum W., Townshend A. A comparison of enrichment factor of knotted and serpentine reactors using flow injection sorption and preconcentration for the off-line determination of some trace elements by inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Talanta.* 2002. V. 58. P. 1177–1184.
68. Benkhedda K., Ivanova E., Adams F. Flow injection on-line sorption preconcentration of trace amounts of copper and manganese in a knotted reactor precoated with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 957–961.
69. Zachariadis G.A., Anthemidis A.N., Bettas P.G., Stratis J.A. Determination of lead by on-line solid phase extraction using a PTFE micro-column and flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta.* 2002. V. 57. P. 919–927.
70. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. On-line solid phase extraction system using PTFE packed column for the flame atomic absorption spectrometric determination of copper in water samples. // *Talanta.* 2001. V. 54. P. 935–942.
71. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Kougoulis J.S., Stratis J.A. Flame atomic absorption spectrometric determination of chromium(VI) by on-line preconcentration system using a PTFE packed column. // *Talanta.* 2002. V. 57. P. 15–22.
72. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. Cobalt ultra-trace on-line preconcentration and determination using a PTFE turnings packed column and electrothermal atomic absorption spectrometry. Applications in natural waters and biological samples. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 1330–1334.
73. Anthemidis A.N., Martavaltzoglou E.K. Determination of arsenic(III) by flow injection solid phase extraction coupled with on-line hydride generation atomic absorption spectrometry using a PTFE turnings-packed micro-column. // *Anal. Chim. Acta.* 2006. V. 573–574. P. 413–418.

74. Anthemidis A.N., Zachariadis G.A., Stratis J.A. On-line preconcentration and determination of nickel and zinc in natural water samples by flow injection–flame atomic absorption spectrometry using PTFE-turnings for column packing. // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 2010. V. 90. P. 127–136.
75. Christou C.K., Anthemidis A.N. Flow injection on-line displacement/solid phase extraction system coupled with flame atomic absorption spectrometry for selective trace silver determination in water samples. // *Talanta.* 2009. V. 76. P. 144–149.
76. Lu C.U., Yan X.P., Zhang Z.P., Wang Z.P., Liu L.W. Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry using a polytetrafluoroethylene fiber-packed microcolumn for determination of Se (IV) in natural water. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 17. P. 277–281.
77. Som-Aum W., Liawruangrath S., Hansen E.H. Flow injection on-line preconcentration of low levels of Cr (VI) with detection by ETAAS. Comparison of using an open tubular PTFE knotted reactor and a column reactor packed with PTFE beads. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 463. P. 99–109.
78. Lee M.L., Tolg G. Preconcentration of palladium, platinum and rhodium by on-line sorbent extraction for graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1993. V. 272. P. 193–203.
79. Liu Y., Guo Y., Meng S., Chang X. On-line separation and preconcentration of trace heavy metals with 2,6-dihydroxyphenyl-diazoaminoazobenzene impregnated amberlite XAD-4. // *Microchim. Acta.* 2007. V. 158. P. 239–245.
80. Shahida S., Khan A.A.M.H., Saeed M.M. Flow injection on-line determination of uranium after preconcentration on XAD-4 resin impregnated with dibenzoylmethane. // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2011. V. 289. P. 929–938.
81. Wuilloud G.M., Wuilloud R.G., Wuilloud J.S.A., Olsina R.A., Martinez L.D. On-line preconcentration and determination of chromium in parenteral solutions by flow injection - flame atomic absorption spectrometry. // *J. Pharm. Biomed. Anal.* 2003. V. 31. P. 117–124.

82. Bogacheva L.V., Kovalev I.A., Tsysin G.I., Formanovsky A.A., Zolotov Yu.A. On-line sorption preconcentration and FIA-FAAS determination of palladium and platinum in solution. // *Mendeleev Commun.* 1998. V. 8. № 5. P. 171–173.
83. Kovalev I.A., Bogacheva L.V., Tsysin G.I., Formanovsky A.A., Zolotov Yu.A. FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores. // *Talanta.* 2000. V. 52. P. 39–50.
84. Buke B., Divrikli U., Soylak M., Elci L. On-line preconcentration of copper as its pyrocatechol violet complex on Chromosorb 105 for flame atomic absorption spectrometric determinations. // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 163. P. 1298–1302.
85. Elci L., Arslan Z., Tyson J.F. Flow injection solid phase extraction with Chromosorb 102: determination of lead in soil and waters by flame atomic absorption spectrometry. // *J. Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 2000. V. 55. P. 1109–1116.
86. Saracoglu S., Elci L. Column solid-phase extraction with Chromosorb-102 resin and determination of trace elements in water and sediment samples by flame atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 452. P. 77–83.
87. Wu H., Du B. Flow injection on-line preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry for ultra-trace amounts of bismuth determination in biological and environmental water samples. // *Anal. Lett.* 2007. V. 40. P. 2772–2782.
88. Andersen J.E.T. A novel method for the filterless preconcentration of iron. // *Analyst.* 2005. V. 130. P. 385–390.
89. Anthemidis A.N., Koussoroplis S.J.V. Determination of chromium(VI) and lead in water samples by on-line sorption preconcentration coupled with flame atomic absorption spectrometry using a PCTFE-beads packed column. // *Talanta.* 2001. V. 77. P. 1728–1733.
90. Bohrer D., Gioda A., Binotto R., Nascimento P.C. On-line separation and spectrophotometric determination of low levels of aluminum in high-salt content samples: application to analysis of hemodialysis fluids. // *Anal. Chim. Acta.* 1998. V. 362. P. 163–169.
91. Gaspar A., Posta J. On-line sorption preconcentration of chromium(VI) and its determination by flame atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1997. V. 354. P. 151–158.

92. Gaspar A., Posta J., Braun M., Sogor C. On-line multielement preconcentration and inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of transition metals using a flow injection hydraulic high-pressure nebulization - desolvation sample introduction system. // *Microchem. J.* 1998. V. 58. P. 245–250.
93. Anthemidis A.N., Adam I.S.I., Zachariadis G.A. Poly(etheretherketone)-turnings a novel sorbent material for lead determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry and factorial design optimization. // *Talanta.* 2010. V. 81. P. 996-1002.
94. Саундерс Д.Х., Фреш Л.Л. Химия полиуретанов. / Пер. с англ. М.: Химия. 1968. С. 470.
95. Cassella R.J., Bitencourt D.T., Branco A.G., Ferreira S.L.C., Jesus D.S., Carvalho M.S., Santelli R.E. On-line preconcentration system for flame atomic absorption spectrometry using unloaded polyurethane foam: determination of zinc in waters and biological materials. // *J. Anal. At. Spectrom.* 1999. V. 14. P. 1749–1753.
96. Cassella R.J. On-line solid phase extraction with polyurethane foam: trace level spectrophotometric determination of iron in natural waters and biological materials. // *J. Environ. Monit.* 2002. V. 4. P. 522–527.
97. Tarley C.R.T., Arruda M.A.Z. On-line coupling flow-injection system TS-FF-AAC for preconcentration and determination of lead in water and vegetables. // *Anal. Lett.* 2005. V. 38. P. 1427–1443.
98. Cassella R.J., Santelli R.E., Branco A.G., Lemos V.A., Ferreira S.L.C., Carvalho M.S. Selectivity enhancement in spectrophotometry: on-line interference suppression using polyurethane foam minicolumn for aluminum determination with Methyl Thymol Blue. // *Analyst.* 1999. V. 124. P. 805–808.
99. Lemos V.A., Santos M.S., Santos E.S., Santos M.J.S., Santos W.N.L., Souza A.S., de Jesus D.S., Virgens C.F., Carvalho M.S., Oleszczuk N, Vale M.G.R., Welz B., Ferreira S.L.C. Application of polyurethane foam as a sorbent for trace metal preconcentration — A review. // *Spectrochim. Acta. B: Atom. Spectr.* 2007. V. 62. P. 4-12.
100. Дмитриенко С.Г., Логинова Е.В., Рунов В.К. Молекулярные сорбционно-спектроскопические методы анализа. Флуориметрическое определение селена 2,3-диаминонафталином с применением пенополиуретана. // *Журн. аналит. химии.* 1995. Т. 50. № 4. С. 420-422.

101. Пяткова Л.Н., Дмитриенко С.Г., Ульянова Е.В., Башилов А.В., Золотов Ю.А. Сорбционно-флуориметрическое определение селена в пищевых добавках. // Заводск. лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 4. С. 13-15.
102. Косырева О.А. Пенополиуретаны в сорбционно-фотометрическом определении металлов. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1993. 203 с.
103. Dmitrienko S.G., Kosyreva O.A., Runov V.K., Zolotov Yu.A. Utilization of polyurethane foams in sorption-photometric analysis. // Mendeleev Commun. 1991. № 2. P. 75-77.
104. Логинова Е.В., Дмитриенко С.Г., Рунов В.К., Иорданиди Т.Г., Золотов Ю.А. Сорбционно-флуориметрическое определение хрома(VI) с помощью твердотельного чувствительного элемента на основе родаминовых красителей и пенополиуретанов. // Журн. аналит. химии. 1995. Т. 50. № 4. С. 423-426.
105. Anthemidis A.N., Giakissikli G., Xidia S., Miró M. On-line sorptive preconcentration platform incorporating a readily exchangeable Oasis HLB extraction micro-cartridge for trace cadmium and lead determination by flow injection-flame atomic absorption spectrometry. // Microchem. J. 2011. V. 98. P. 66-71.
106. Кленкова Н.И. Структура и реакционная способность целлюлозы. Л.: Наука. 1976. С. 367.
107. Абраменкова О.И., Амелин В.Г. Экспресс-определение Ti (IV) и Ge (IV) в сточных и природных водах. // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. Вып. 4. С. 18-21.
108. Burba P., Willmer P.G. Multielement trace preconcentration from high-purity uranium using cellulose collectors as sample pretreatment for atomic spectroscopy (flame-AAS, ICP-OES). // Fres. Z. Anal. Chem. 1987. V. 329. P. 811-817.
109. Gordeeva V.P., Statkus M.A., Tsysin G.I., Zolotov Yu.A. X-ray fluorescence determination of As, Bi, Co, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, V and Zn in natural water and soil extracts after preconcentration of their pyrrolidinedithiocarbamates on cellulose filters. // Talanta. 2003. V. 61. P. 315-329.
110. Абраменкова О.И., Амелин В.Г., Алешин Н.С., Королев Д.С. Твердофазно-флуориметрическое определение галлия(III) с морином и люмогаллионом, иммобилизованными на целлюлозных матрицах. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 12. С. 1330-1335.

111. Амелин В.Г., Алешин Н.С., Абраменкова О.И., Николаев Ю.Н. Твердофазно-флуориметрическое определение Al(III), Be(II) и Ga(III) с использованием динамического концентрирования на реагентных целлюлозных матрицах. // Журн. аналит. химии. 2011. Т. 66. № 8. С. 824-829.
112. Амелин В.Г., Николаев Ю.Н., Ломоносов И.А., Алешин Н.С. Твердофазно-спектрофотометрический анализ природных вод с одновременной пробоподготовкой и динамическим концентрированием определяемых компонентов на реагентных целлюлозных матрицах. // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 5. С. 460-468.
113. Yigmatepe E., Yaman M. Determination of molybdenum in biological samples by flame atomic spectrometry after preconcentration on activated carbon. // Monatsh. Chem. 2011. V. 142. P. 131-136.
114. Kaya G., Akdeniz I., Yaman M. Solid phase extraction and Preconcentration of nickel in water samples with activated carbon-PAR and flame atomic absorption spectrometry. // Atom. Spectr. 2008. V. 29. P. 150-159.
115. Khodadoust S., Chamkouri N. Preconcentration of Sn (II) using the methylene blue on the activated carbon and its determination by spectrophotometry method. // Spectrochim. Acta A: Molecular and Biomolecular Spectr. 2014. V. 123. P. 85-88.
116. Madrakian T., Afkhami A., Esmaeili A. Spectrophotometric determination of bismuth in water samples after preconcentration of its thiourea-bromide ternary complex on activated carbon. // Talanta. 2003. V. 60. P. 831-838.
117. Habiba M., Yilmaz E., Otham Z., Soyak M. Flame atomic absorption spectrometric determination of Cd, Pb and Cu in food samples after preconcentration using 1-(2-thiazolylazo) resorcinol-modified activated carbon. // J. Ind. Eng. Chem. 2014. V. 20. P. 3989.
118. Tavakkova N., Habibollahi S., Amini Tehrani S. Modified activated carbon as solid phase extraction adsorption for the Preconcentration and determination of trace As (III) in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. // Chinese J. Chem. 2012. V. 30. P. 665-669.
119. Quinaia S.P., Borbada Silva J.B., Rollemberg M.C., Curtius A.S. Preconcentration of lead complexed with O,O-diethyl-dithiophosphate by column solid-phase extraction

using different sorbents in a flow-injection system coupled to a flame atomic absorption spectrometer. // *Talanta*. 2001. V. 54. P. 687-696.

120. Munoz J., Baena J.R., Balcarcel G., Balcarcel M. Development of a method for the determination of inorganic cadmium and cadmium metallothioneins in fish liver by continuous preconcentration on fullerene and flame atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2002. V. 17. P. 716-720.

121. Silva M.M., Arruda M.A.Z., Krug F.J., Oliveira P.V., Queiroz Z.F., Gallego M., ValcaÂrcel M. On-line separation and preconcentration of cadmium, lead and nickel in a fullerene (C₆₀) minicolumn coupled to flow injection tungsten coil atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta*. 1998. V. 368. P. 255-263.

122. Praveen R.S., Daniel S., Prasada Rao T., Sampath S., Sreenivasa Rao K. Flow injection on-line solid phase extractive preconcentration of palladium(II) in dust and rock samples using exfoliated graphite packed microcolumns and determination by flame atomic absorption spectrometry. // *Talanta*. 2006. V. 70. P. 437-443.

123. Lemos V.A., Teixeira L.S.G., Bezerra M.A., Costa A.C.S., Castro J.Y., Cardoso L.A.M., Jesus D.S., Santos E.S., Baliza P.X., Santos L.N. New materials for solid phase extraction of trace elements. // *Appl. Spectr. Rew.* 2008. V. 43. P. 303-334.

124. Wang H.J., Zhou A.L., Peng F., Yu H., Chen L.F. Adsorption characteristic of acidified carbon nanotubes for heavy metal Pb (II) in aqueous solution. // *Mater. Sci. Eng. A*. 2007. V. 466. P. 201-206.

125. Li Y., Wang S., Wei J., Zhang X., Xu C., Luan Z., Wu D. Lead adsorption on carbon nanotubes. // *Chem. Phys. Lett.* 2002. V. 357. P. 263-266.

126. Li Y., Wang S., Luan Z., Ding J., Xu C., Wu D. Adsorption of cadmium (II) from aqueous solution by surface oxidized carbon nanotubes. // *Carbon*. 2003. V. 41. P. 1057.

127. Liang P., Ding Q., Song F. Application of multiwalled carbon nanotubes as solid phase extraction sorbent for preconcentration of trace copper in water samples. // *Sep. Sci.* 2005. V. 28. P. 2339-2343.

128. Tuzen M., Saygi K.O., Soylak M. Solid phase extraction of heavy metal ions in environmental samples on multiwalled carbon nanotubes. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 152. P. 632-639.

129. Liang P., Liu Y., Gue L. Determination of trace rare earth elements by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after preconcentration with multiwalled carbon nanotubes. // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 2005. V. 60. P. 125-129.
130. Shabani M.B., Akagi T., Masuda A. Preconcentration of trace rare-earth elements in seawater by complexation with bis(2-ethylhexyl) hydrogen phosphate and 2-ethylhexyl dihydrogen phosphate adsorbed on a C₁₈ cartridge and determination by inductively coupled plasma mass spectrometry. // *Anal. Chem.* 1992. V. 64. P. 737-747.
131. Yamini Y., Chalosi M., Ebrahimzadehb H. Solid phase extraction and graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of ultra trace amounts of bismuth in water samples. // *Talanta.* 2002. V. 56. P. 797-803.
132. Архипова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в обращено-фазных системах. // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2014. Вып. 2. С. 65-74.
133. Liang P., Chen X. Preconcentration of rare earth elements on silica gel loaded with 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one prior to their determination by ICP-AES. // *Anal. Sci.* 2005. V. 21. P. 1185-1188.
134. Ensafi A.A., Shiraz A.Z. On-line separation and Preconcentration of lead (II) by solid-phase extraction using activated carbon loaded with xylenol orange and its determination by flame atomic absorption spectrometry. // *J. Hazard. Mater.* 2008. V. 150. P. 554-559.
135. Liang P., Fa W. Determination of La, Eu and Tb in water samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after solid phase extraction on their 1-phenyl-3-methyl-4-benzoylpyrazol-5-one complexes on silica gel column. // *Microchim. Acta.* 2005. V. 150. P. 15-19.
136. Kato M., Shimofuruya H. Adsorption behavior of some metal ions onto octadecylsilica gel in the presence of acetylacetone. // *Bull. Chem. Soc. Japan.* V. 63. P. 1592-1595.
137. Imyim A., Daorattanachai P., Unob F. Determination of cadmium, nickel, lead, and zink in fish tissue by flame and graphite furnace atomic absorption after extraction with pyrrolidine dithiocarbamate and activated carbon. // *Anal. Lett.* 2013. V. 46. P. 2101-2110.

138. Shuyu C., Zhifeng Z., Huaming Y. Dithione as chelator in the flow injection separation and pre-concentration system of trace metals in biological samples. // *Anal. Chim. Acta.* 2002. V. 451. P. 305-311.
139. Ali A., Ye Y., Xu G., Yin X., Zhang T. Determination of nickel after online sorbent preconcentration by FI-FAAS using dimethylglyoxime as a complexing agent. // *Microchim. J.* 1999. V. 63. P. 365-373.
140. Ali A., Ye Y., Xu G., Yin X. Copper determination after FI on-line sorbent preconcentration using 1-nitroso-2-naphthol as a complexing reagent. // *Fres. J. Anal. Chem.* 1999. V. 365. P. 642-646.
141. Bortoli A., Gerotto M., Marchiori M., Mariconti F. Determination of Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line preconcentration and solvent extraction by flow-injection system. // *Microchem. J.* 1996. V. 54. P. 402-411.
142. Yosefi S.R., Shemirani F. Novel method for surfactant-based solid-phase extraction: application to the determination of Co (II) and Ni (II) in aqueous samples. // *Microchim. Acta.* 2011. V. 173. P. 415-421.
143. Yosefi S.R., Zolfonoun E., Pourjavid M.R., Ahmadi S.J. On-line surfactant-based extraction using ion-pair microparticles combined with ICP-OES for simultaneous preconcentration and determination of rare earth elements in aqueous samples. // *Anal. Methods.* 2014. V. 6. P. 3694-3699.
144. Limbeck A., Rendl J., Puxbaum H. Determination of palladium in environmental samples with on-line preconcentration and matrix separation. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2003. V. 18. P. 161-165.
145. Limbeck A., Rudolph E., Hann S., Koellensperger G., Stinger G., Rendl J. Flow injection on-line pre-concentration of platinum coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2004. V. 19. P. 1474-1478.
146. Seibert E.L., Pozebon D., Curtius A.J. Determination of Hg in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line pre-concentration. // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 2008. V. 56. P. 1963-1971.
147. Ma R., Mol W.V., Adams F. Selective flow injection sorbent extraction for determination of cadmium, copper and lead in biological environmental samples by

graphite furnace atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 293. P. 251-260.

148. Ma R., Mol W.V., Adams F. Determination of cadmium, copper and lead in environmental samples. An evaluation of flow injection on-line sorbent extraction for flame atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1994. V. 285. P. 33-43.

149. Ma R., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for nickel, cobalt and manganese determination by atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 317. P. 215-222.

150. Ma R., Mol W.V., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of zinc by flame atomic absorption spectrometry. // *Anal. Chim. Acta.* 1995. V. 309. P. 395-403.

151. Ma R., Adams F. Flow injection sorbent extraction with dialkyldithiophosphates as chelating agent for the determination of cadmium, copper and lead by flame atomic absorption spectrometry. // *Spectrochim. Acta B: Atom. Spectr.* 1996. V. 51. P. 1917-1923.

152. Xu S., Sperling M., Welz B. Flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium and copper in biological reference materials using on-line sorbent extraction preconcentration. // *Fres. J. Anal. Chem.* 1992. V. 344. P. 535-540.

153. Yanez J., Campos A., Mercado A., Soto C., Mansilla H.D., Neira J. Liquid carbon dioxide for improvements in online preconcentration and sample introduction in AAS. // *J. Anal. At. Spectrom.* 2011. V. 26. P. 320-324.

154. Yan X.P., Li Y., Jiang Y. Selective measurement of ultratrace methylmercury in fish by flow injection on-line microcolumn displacement sorption preconcentration and separation coupled with electrothermal atomic absorption spectrometry// *Anal. Chem.* 2003. V. 75. P. 2251–2255.

155. Sperling M., Yan X-P., Welz B. Investigation of on-line coupling electrothermal atomic absorption spectrometry with flow injection sorption preconcentration using knotted reactor for totally automatic determination of lead in water samples. // *Spectrochim. Acta. Part B.* 1996. V. 51. P. 1891-1908.

156. Salonia J.R., Wuilloud R.G., Gasquez J.A., Olsina R.A., Martinez L.D. Determination of lead in tap water by ICP-AES with flow-injection on-line adsorption

preconcentration using a knotted reactor and ultrasonic nebulization. // J. Anal. At. Spectrom. 1999. V. 14. P. 1239-1243.

157. Salonia J.R., Wuilloud R.G., Gasquez J.A., Olsina R.A., Martinez L.D. On-line complexation of zinc with 5-Br-PADAP and preconcentration using a knotted reactor for inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination in river water samples. // Fres. J. Anal. Chem. 2000. V. 367. P. 563-657.

158. Salonia J.R., Gasquez J.A., Martinez L.D., Serutti S., Kaplan M., Olsina R.A. Inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination of gadolinium in urine using flow injection on-line sorption preconcentration in a knotted reactor. // Instrument. Sci. Technol. 2006. V. 34. P. 305-316.

159. Salonia J.R., Serutti S., Martinez L.D., Turiel J.L.F., Gasquez J.A. On-line preconcentration and analysis of zinc in water by flow injection-knotted reactor: application to geological and environmental exploration. // Instrument. Sci. Technol. 2008. V. 36. P. 302-309.

160. Cornejo-Ponce L., Peralta-Zamora P., Matetti S., Bueno M.I. Pre-concentration of rare earths using silica gel loaded with 1-(2-pyridilazo)-2-naphthol (PAN) and determination by energy dispersive X-ray fluorescence. // Talanta. 1998. V. 46. P. 1371-1378.

161. Jin J., Jiang Z. Determination of trace rare earth elements in environmental samples by low temperature electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry after synergistic extraction with dimethylheptyl methyl phosphate and 1-phenyl-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5. // Anal. Chim. Acta. 2007. V. 594. P. 61-68.

162. Woo C., Wagner W.F., Sands D.E. Synergistic solvent extraction of rare earth by mixtures of the thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1971. V. 33. P. 2661-2666.

163. Alstad J., Augustson J.H., Farbu L. Solvent extraction of rare-earth metal ions with thenoyltrifluoroacetone in carbon tetrachloride. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1974. V. 36. P. 899-903.

164. Пешкова В.М., Мельчакова Н.В. β -Дикетоны. М.: Наука. 1986. 200 с.

165. Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. Мир. 1975. 272 с.

166. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия. М.: Наука. 1966. 382 с.
167. Шлефер Г.Р. Комплексообразование в растворах. Методы определения состава и констант устойчивости комплексных соединений в растворах. 1964. Химия, 380 с.
168. Binnemans K. Rare-earth beta-diketonates. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare earth. 2005. V. 35. P. 107-272.
169. Modeling for Preparative Chromatography. G. Guiochon, B. Lin. Academic Press, 2003. P. 85. 342 p.
170. Бёккер Ю. Спектроскопия / Пер с нем. Л. Н. Казанцевой, под ред. А. А. Пупышева, М. В. Поляковой. М. : Техносфера. 2009. 527 с.
171. Харрик Н. Спектроскопия внутреннего отражения / Пер. с англ., под ред. В. А. Никитина. М.: Мир. 1970. 335 с.
172. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах. // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58 .№ 5. С. 454–480
173. Киселев А.В., Яшин Я.И. Адсорбционная газовая и жидкостная хроматография. М.: Химия. 1979. 284 с.
174. Streat M., Sweetland L.A., Horner D.J. Removal of pesticides from water using hypercrosslinked polymers: Part 3-Mini-column studies and the effect of fulvic and humic substances. // Trans.I.Chem.Eng. 1998. V.76. Part B. P.135-141.
175. Pichon V., Cau Dit Coumes C., Chen L., Guenu S., Hennion M.C. Simple removal of humic and fulvic acid interferences using polymeric sorbents for the simultaneous solid-phase extraction of polar acidic, neutral and basic pesticides. // J. Chromatogr. A. 1996. V. 737. P. 25-33.
176. Werkhoven-Goewie C.E., Brinkman U.A.Th., Frei R.W. Trace enrichment of polar compounds on chemically bonded and carbonaceous sorbents and applications to chlorophenols. // Anal.Chem. 1981. V. 53. № 13. P. 2072-2080.
177. Crescenzi C., Di Corcia A., Passariello G., Samperi R., Turnes Carou M.I. Evaluation of two new examples of graphitized carbon blacks for use in solid-phase extraction cartridges. // J.Chromatogr. A. 1996. V. 733. P. 41.

178. Margenay H., Kestner N.R. Theory of Intermolecular Forces. London: Pergamon Press, 1971. 400 p.
179. 47. Ross S., Olivier J.P. On Physical Adsorption. New York-London-Sydney: J.Wiley and Sons Inc. 1964. 400 p.
180. 48. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. М.: Химия. 1975. 384 с.
181. Сакодынский К.И., Панина Л.И. Полимерные сорбенты для молекулярной хроматографии. М.: Наука. 1977. 165 с.
182. Чмиль В.Д., Бурушкина Т.Н., Погорелый В.К. Концентрирование микроколичеств пестицидов на макросетчатых карбоцепных сорбентах при их определении в объектах окружающей среды. // Журн.аналит.химии. 1985. Т. 40. № 10. С. 1876-1882.
183. Larrivee M.L., Poole C.F. Solvation parameter model for the prediction of breakthrough volumes in solid-phase extraction with particle-loaded membranes. // Anal. Chem. 1994. V. 66. № 1. P. 139-146.
184. Гончаров В.В., Горюнова В.В., Тульчинский В.М. Предварительное концентрирование и фракционирование фенолов методом твердофазной экстракции. // Заводск.лаборатория. 1992. Т.58. №3. С.10-15.
185. Hennion M.C., Cau-Dit-Coumes D., Pichon V. Trace analysis of polar organic pollutants in aqueous samples. Tools for the rapid prediction and optimization of the solid-phase extraction parameters. // J.Chromatogr. A. 1998. V. 823. P. 147-161.
186. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л.: Химия. 1990. 256 с
187. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Марутовский Р.М., Рода И.Г. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении. М.: Химия. 1983. 288 с.
188. Davankov V., Tsyurupa M. Chapter 7 – Properties of Hypercrosslinked Polystyrene. // Compr. Anal. Chem. 2011. V. 56. P. 195-295.
189. Tsyurupa M., Blinnikova Z.K., Davidovich Yu.A., Lyubimov S.E., Naumkin A.V., Davankov. V.A. On the nature of «functional groups» in non-functionalized hypercrosslinked polystyrenes. // React. Funct. Polym. 2012. V. 72. P. 973-982.

190. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане. М.: Наука. 2006. 360 с.
191. Dave S.R., Kaur H., Menon S.K. Selective solid-phase extraction of rare earth elements by the chemically modified Amberlite XAD-4 resin with azacrown ether. // *React. Funct. Polym.* 2010. V. 70. P. 692-698.
192. Karadas C., Kara D., Fisher A. Determination of rare earth elements in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry with off-line column preconcentration using 2,6-diacetylpyridine functionalized Amberlite XAD-4. // *Anal. Chim. Acta.* 2011. V. 689. P. 184 – 189.
193. Fedyunina N.N., Seregina I.F., Ossipov K., Dubenskiy A.S., Tsylin G.I., Bolshov M.A. Specificity of noble metals dynamic sorption preconcentration on reversed-phase sorbents. // *Anal. Chim. Acta.* 2013. V. 798. P. 109-114.
194. Schwochau K. Extraction of Metal from Sea Water// *Inorg. Chem.* 1984. V. 124. P. 91-133.