

Пенополиуретаны в химическом анализе: сорбция различных веществ и ее аналитическое применение

С.Г.Дмитриенко, Ю.А.Золотов

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет
119992 Москва, Ленинские горы, факс (095)939–4675*

Обобщены данные о сорбционных свойствах пенополиуретанов, включая их модифицированные формы. Приведены примеры применения пенополиуретанов для разделения и концентрирования неорганических и органических веществ. Проанализированы описанные в литературе механизмы сорбции на пенополиуретанах. Обсуждены новые разработки комбинированных и гибридных методов анализа с использованием этих сорбентов. Библиография — 259 ссылок.

Оглавление

I. Введение	180
II. Общая характеристика пенополиуретанов	181
III. Сорбция элементов и органических соединений на немодифицированных пенополиуретанах	182
IV. Сорбция элементов на пенополиуретанах, модифицированных органическими реагентами	186
V. Классификация сорбционных процессов с участием пенополиуретанов	187
VI. Аналитическое применение пенополиуретанов	188
VII. Заключение	194

I. Введение

К пенополиуретанам (ППУ) — вспененным полиуретанам — относят обширный класс синтетических материалов, приготовленных из полиуретанов — гетероцепных полимеров, содержащих наряду с уретановыми мочевинные, амидные, простые, сложноэфирные или другие группы. Полиуретаны впервые были получены Байером с сотр. в 1937 г.¹

Затем на основе этих полимеров было наложено промышленное производство ППУ с применением сложных полизифиров (Германия, 1944 г.) и их аналогов, а потом и более дешевых простых полизифиров (США, 1957 г.). В настоящее время ППУ в больших количествах (миллионы тонн в год) выпускаются промышленностью многих стран мира. Пенополиуретаны (в обиходе эти материалы называют поролонами) широко используют в быту: из них делают мягкую мебель, сиденья автомобилей, коврики, губки, детские игрушки и т.д. В промышленности ППУ применяют как амортизирующие и теплоизоляционные материалы. Некоторое сходство характерных функциональных групп в молекулах полиуретанов и в макромолекулах, образующих ткани

живых организмов, дает основание предположить, что материалы на основе ППУ перспективны для применения в медицине, тем более что полиуретановые волокна давно используют в хирургической практике как шовные нити и при изготовлении протезов сосудов.

Возможность использования ППУ в качестве сорбентов для извлечения из воды и воздуха ионов металлов и органических соединений впервые была установлена Боузном в 1970 г.² Спустя два года Браун и Фараг предложили использовать ППУ в качестве твердых полимерных матриц для иммобилизации различных органических реагентов.^{3,4} С середины 1970-х годов ППУ стали применять в аналитической химии для концентрирования неорганических и органических соединений из водных растворов и воздуха, а также для разработки комбинированных и гибридных методов анализа. За истекшее время накоплен обширный экспериментальный материал в области сорбции с помощью немодифицированных и модифицированных ППУ, получены сведения о механизмах сорбции. Традиционными и главными стали следующие направления практического использования ППУ: разделение смесей, в которых элементы и вещества присутствуют в сопоставимых количествах; выделение компонентов с целью их концентрирования и последующего нейтронно-активационного, рентгенофлуоресцентного, фотометрического или какого-либо другого метода определения непосредственно в фазе сорбента, а также выделение компонента с целью его концентрирования и последующего определения в элюате с помощью хроматографических, спектроскопических и некоторых других методов анализа.

Использованию ППУ в аналитической химии посвящены малодоступная для русскоязычного читателя монография⁵ и несколько обзоров,^{6–10} в которых, однако, не отражены все возможности сорбентов этого класса. К тому же за время,

С.Г.Дмитриенко. Доктор химических наук, доцент лаборатории концентрирования Химического факультета МГУ.

Телефон: (095)939–4608, e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

Ю.А.Золотов. Академик, заведующий кафедрой аналитической химии Химического факультета МГУ.

Телефон: (095) 939–5564

Область научных интересов авторов: методы разделения и концентрирования, сорбционно-спектроскопические методы анализа, тест-методы, анализ объектов окружающей среды.

Дата поступления 19 ноября 2001 г.

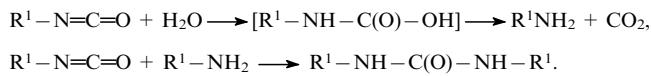
прошедшее с момента выхода последнего из этих обзоров (1992 г.), число публикаций по данной теме значительно возросло, наметились новые тенденции применения ППУ в химическом анализе и появилась необходимость в обобщении накопленного материала на качественно ином уровне с учетом, прежде всего, современных представлений о механизмах сорбции на ППУ и свойствах этих сорбентов.

II. Общая характеристика пенополиуретанов

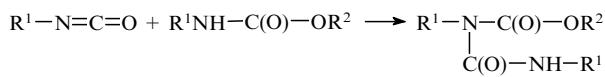
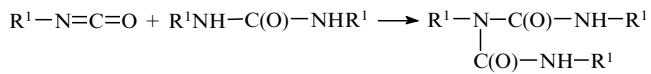
Пенополиуретаны получают по реакции поликонденсации изоцианатов с полиолами (гликолями, триолами, простыми и сложными полизифирами) с последующим вспениванием полимерной массы углекислым газом. Различают ППУ на основе простых и сложных эфиров. При промышленном синтезе в качестве исходных продуктов чаще всего используют полизифиры с концевыми группами OH и молекулярной массой 400–6000 вместе со смесями 2,4- и 2,6-толуилендиизоцианатов в отношении 65 : 35 или 80 : 20. При одностадийном методе одновременно смешивают диизоцианат, полизифирную смолу, воду, катализаторы, стабилизаторы и эмульгаторы. Взаимодействие происходит сразу, причем подъем пены начинается через несколько секунд после смешивания и завершается через 1–2 мин. Особо важную роль при получении ППУ играют толуилендиизоцианаты. Взаимодействие многоатомного спирта и изоцианата представляет собой реакцию развития цепи, которая приводит к образованию производных уретана



В результате реакции изоцианата с водой образуются амин и оксид углерода, который вспенивает полимерную массу. Амин может вступать в реакцию с избытком изоцианата с образованием производных замещенной мочевины



Изоцианат может также реагировать с производными мочевины и уретана, при этом получаются соответственно аллофанат и биурет, которые способствуют добавочному поперечному связыванию полимера:



В зависимости от числа поперечных связей выделяют эластичные и жесткие ППУ. Эластичными называют ППУ с низкой плотностью шивки, а жесткими — с высокой. Обычно эластичные ППУ синтезируют из многоатомных спиртов с не очень большой молекулярной массой и низкой степенью разветвления, а жесткие — из сильно разветвленных спиртов с низкой молекулярной массой. Подробные сведения о синтезе ППУ приведены в монографии¹.

В ППУ содержатся различные функциональные группы: уретановые ($-NHC(O)O-$), простые эфирные ($-O-$), сложные эфирные ($-C(O)-O-$), амидные ($-C(O)-NH-$), мочевинные ($-NH-C(O)-NH-$), концевые толуидиновые ($-C_6H_3(CH_3)NH_2$), а также ароматические ($-C_6H_4-$) и алифатические ($-CH_2-$) радикалы. Многообразие функциональных групп в гибких полимерных цепях ППУ обеспечивает благоприятные условия для возникновения межмолекулярных (вторичных) связей различной химической природы с разной энергией (от ван-дер-ваальсовых до водо-

родных), что оказывает заметное влияние на физико-химические свойства материалов.^{11,12} Особенно значительна роль водородных связей, которые возникают за счет взаимодействия атомов водорода, входящих в состав протонодонорных уретановых групп, с атомами кислорода протоноакцепторных эфирных или карбонильных групп. Характер водородных связей определяется многими факторами, в частности протонодонорной и протоноакцепторной способностью групп, их концентрацией и распределением в полимерной цепи, различными стерическими условиями образования H-связей. Исчерпывающая информация о характере водородных связей получена с помощью метода ИК-спектроскопии.¹³ Результаты исследования ИК-поглощения полиуретанов разного химического строения в области частот валентных колебаний NH-групп показали, что в полиуретанах большинство этих групп участвует в образовании водородных связей. В спектрах ППУ на основе простых и сложных эфиров частоты колебания NH-групп, возмущенных водородной связью, различны. Это можно объяснить различием характера H-связей в таких системах. На основании анализа ИК-спектров сделан вывод, что основным видом водородной связи в полимерах на основе сложных полизифиров является связь атома водорода уретановой группы с карбонильным атомом кислорода сложноэфирной группы, а в полимерах на основе простых эфиров — связь между атомом водорода уретановой группы и кислородом полизифирной цепи, причем водородная связь с участием кислорода простых эфирных групп более прочная.¹³

Сильные межмолекулярные связи, образующие в ППУ непрерывную пространственную сетку, в определенных случаях приводят к тому, что линейные полиуретаны, «сшитые» только «физическими» связями, проявляют свойства, обычно характерные для химически сшитых линейных цепей.¹³ Другая особенность структуры пространственной сетки ППУ заключается в ее лабильности. Свойство сетки распадаться и перестраиваться под действием температуры, растворителей и механических напряжений дает основание уподобить сетку тиксотропным структурам, хорошо изученным в коллоидной химии. Наличие подвижной структурной сетки обусловливает многие специфические свойства ППУ. Например, считают, что прочность ППУ на растяжение и сжатие обусловлена в основном наличием межмолекулярного взаимодействия. При сильных деформациях (изгиб, растяжение и др.) вторичные связи разрушаются, а первичные (химические) — не меняются. Очевидно, способность полиуретанов к «самозалечиванию» дефектов при деформациях можно объяснить сравнительной легкостью разрушения и последующего восстановления сетки. Поэтому после многократного сжатия наблюдается размягчение ППУ, а их первоначальная прочность восстанавливается после определенного «отдыха».¹¹

Пенополиуретаны представляют собой вспененные пластические материалы, в которых часть твердой фазы заменена газом, обычно воздухом, находящимся в полимере в виде многочисленных пузырьков (ячеек). В зависимости от относительной скорости молекулярного роста полимера и реакции газообразования на стадии вспенивания, стенки ячеек разрушаются (прорываются) или не разрушаются, что приводит к формированию полимеров соответственно с открыто-ячеистой или закрыто-ячеистой структурой. Как правило, эластичные ППУ имеют открытую-ячеистую, а жесткие — закрыто-ячеистую структуру. Если объем, который занимают пузырьки газа, меньше 76% общего объема образца, они могут иметь сферическую форму, если этот объем больше 76%, пузырьки, вероятнее всего, имеют форму квазисферических полизидров — в основном пентагональных додекаэдров.^{5,6,9} Сам полимер образует стенки пузырьков, которые фактически являются полиуретановыми

мембранными. В открыто-ячеистых ППУ по крайней мере две мембранны — грани пентагонального додекаэдра — прорваны.

Среди других свойств ППУ необходимо отметить их легкость (кажущаяся плотность $0.015 - 0.045 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$), повышенную устойчивость к термоокислительной деструкции ($180 - 220^\circ\text{C}$), химическую и радиационную стойкость. Свойства ППУ не изменяются (за исключением обратимого набухания) при контакте с хлористоводородной (до 6 М), серной (до 4 М), азотной (до 2 М) и ледяной уксусной кислотами, растворами гидроксида натрия и аммиака (до 2 М) и многими органическими растворителями — бензолом, четыреххлористым углеродом, хлороформом, диэтиловым и другими простыми и сложными эфирами, метилизобутилкетоном, спиртами. По сравнению с ППУ на основе простых эфиров ППУ на основе сложных эфиров менее устойчивы в кислых и щелочных средах, поскольку в большей степени подвержены гидролизу. И те и другие ППУ растворяются в концентрированной серной кислоте и горячем растворе хлорида мышьяка(III), разрушаются под действием концентрированной азотной кислоты, окисляются щелочным раствором KMnO_4 .²

Оценка чистоты ППУ различных марок показала, что содержание неорганических примесей в них сравнимо или даже меньше, чем в таких сорбентах как активные (активированные) угли, синтетические иониты и хелатообразующие сорбенты.⁵ Методом нейтронно-активационного анализа установлено, что основной примесью в ППУ является олово, причем его содержание в ППУ на основе сложных эфиров существенно меньше.¹⁴ Это можно объяснить использованием оловоорганических катализаторов в реакции полимеризации при синтезе ППУ на основе простых эфиров. Кроме того, в ППУ в небольших количествах найдены Na , Mg , Al , Mn , V , Cl , Br и I .

Путем сочетания методов газовой хроматографии и масс-спектрометрии идентифицированы примеси органических соединений, которые извлекают из промышленных образцов ППУ различными методами: при обработке их растворителями,^{15, 16} с помощью термодесорбции^{17, 18} или сверхкритической флюидной экстракции.¹⁹ Установлено, что это в основном примеси толуилендиизоцианатов,¹⁵ различных алифатических и ароматических аминов^{16, 18} и фторуглеродов (фреонов).^{17, 19} Состав примесей зависит от используемого растворителя и особенностей технологического процесса производства ППУ.[†]

Удельную поверхность ППУ определяют из изотерм низкотемпературной адсорбции азота^{20, 21} или карбокси-¹⁴C-стеариновой кислоты.²² Удельная поверхность исследованных ППУ составляет $0.007 - 0.035 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, что намного меньше, чем у таких сорбентов, как тенакс GC ($6.4 - 25 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) или XAD-2 ($300 - 360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$).

Применительно к ППУ развит метод оценки гидрофобности микросред, основанный на межфазном распределении пирена между водой и тестируемой средой.²³ В качестве меры гидрофобности используют коэффициент распределения пирена между сорбентом и водным, водно-ацетонитрильным и водно-этанольным растворами. Сравнительная оценка гидрофобности поверхностей шести промышленных образцов ППУ на основе простых и сложных эфиров друг с другом и с такими сорбентами, как диасорбы $-C_4$, $-C_8$, $-C_{16}$, фенил и карбоксил, XAD-8, целлюлоза, триацетат целлюлозы, активный уголь AX-21, показала, что все изученные образцы ППУ имеют примерно одинаковую по гидрофоб-

ности поверхность и по этому показателю располагаются между диасорбом $-C_{16}$ и активным углем AX-21.

Широкие возможности метода флуоресцентной спектроскопии при исследовании свойств пенополиуретановых мембран показаны в работах^{24, 25}. С использованием пирена в качестве флуоресцентного зонда оценена полярность микроокружения пирена (ε_{ef}) в матрице различных ППУ:²⁴ при низких степенях заполнения фазы сорбента ($0.3 - 0.9 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) значение ε_{ef} изменяется от 24 до 39, причем ППУ на основе простых эфиров менее полярны, чем ППУ на основе сложных эфиров; при высоких степенях заполнения фазы сорбента ($4.2 - 5.6 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$) полярность микроокружения пирена уменьшается, значение ε_{ef} составляет 10–19 для ППУ на основе сложных и ~ 2 — для ППУ на основе простых эфиров. Полярность микроокружения пирена в матрице протонированных ППУ оказалась выше аналогичной величины в исходных ППУ. На основании данных по тушению флуоресценции пирена, сорбированного на ППУ, различными по природе тушителями — иодидом калия и бромоформом — высказано предположение о существовании в твердофазных пенополиуретановых мембранах полярной и гидрофобной микрообластей с различными физическими свойствами.²⁵ Более низкие значения рассчитанных констант Штерна–Фольмера для пирена в матрице ППУ по сравнению со значениями для водных растворов указывают на уменьшение подвижности молекул пирена и тушителя, связанное, во-первых, с их переходом в более вязкую среду и, во-вторых, с жестким закреплением этих молекул на определенных участках цепи полимера. На жесткое закрепление молекулы пирена в матрице ППУ указывает также отсутствие полосы эксимера в спектрах флуоресценции сорбатов пирена, даже при сорбции его из суспендированных сред.²⁵

При исследовании протолитических свойств ППУ показано, что в водных растворах минеральных кислот ($\text{pH} < 3$) наблюдается ступенчатое протонирование ППУ.^{25, 26} Рассчитаны константы протонирования и высказано предположение, что в первую очередь протонируются концевые толуидиновые группы, входящие в состав ППУ.

Таким образом, ППУ представляют собой вспененные пластические материалы с «мембраноподобной структурой», характеризующиеся небольшой удельной поверхностью и высокой химической устойчивостью и чистотой.

III. Сорбция элементов и органических соединений на немодифицированных пенополиуретанах

1. Сорбция элементов

В настоящее время изучена сорбция ~ 50 элементов на немодифицированных ППУ. Чаще всего ППУ сорбируют элементы в виде ацидокомплексов металлов, реже — в виде гетерополикислот, ионных ассоциатов и хелатов металлов. В виде ацидокомплексов металлов ППУ сорбируют большинство элементов, способных образовывать отрицательно заряженные галогенидные, цианидные и тиоцианатные комплексы (табл. 1). Наибольшее распространение получила сорбция хлоридных и тиоцианатных комплексов металлов. Сведения о сорбции фторидных,^{27–30} бромидных,^{2, 49, 52} иодидных^{39, 53} и цианидных⁵⁴ комплексов немногочисленны.

Сорбцию ацидокомплексов металлов проводят как из растворов галогенводородных кислот, так и из смесей солей щелочных металлов с какой-либо минеральной кислотой типа $\text{LiCl}-\text{HCl}$, $\text{KNCS}-\text{HCl}$, $\text{KNCS}-\text{H}_2\text{SO}_4$. Использование таких смесей особенно характерно для сорбции тиоцианатных комплексов. Время установления сорбционного равновесия

[†] Известно,¹ что амины и фреоны используют соответственно в качестве катализаторов и дополнительных вспенивающих агентов при получении некоторых марок ППУ.

Таблица 1. Сорбция элементов немодифицированными ППУ из растворов минеральных кислот.

Сорбируемые формы элементов	Элемент	Ссылки	Сорбируемые формы элементов	Элемент	Ссылки
MF ₆ ⁻	Nb, Sb, Ta	27–30	M(NCS) _n ^{q-n}	Co	56–67
MCl _n ^{q-n}	Au	2, 31–34		Cu	39, 66
	Fe	2, 33, 35–40		Fe	55–57, 60, 63, 64, 66, 68–70
	Ga	2, 20, 33, 35, 36, 41		Ga	33, 71
	Pt	42–45		Hf, Zr	33, 72
	Rh	46, 47		Hg	14, 73, 74
	Sb	2, 48		In	14, 33, 73
	Sn	21, 33		Ir, Rh	75, 76
	Te	49		Mo, W, Tc	39, 66, 71, 77
	Tl	50, 51		Os, Ru, Pd	78, 79
MBr ₄ ⁻	Ag, Au	2, 52		Pd	60, 80, 81
	Te	49		Pt	82
MI ₄ ⁻	Bi	39, 53		Ti	83
M(CN) ₄ ⁻	Au	54		Zn	55, 57, 73, 84, 85
M(NCS) _n ^{q-n}	Au, Fe, Ga, Hf, In, Mo, Nb, Pa, Sb, Sc, Sn, Ta, W, Zr Cd	33 55	UO ₂ (NO ₃) ₂ H _n MMo ₁₂ O ₄₀	U As Ge P Si	2, 36, 86, 87 88, 89 90 91–95 90, 91, 95

весия зависит от природы сорбируемого ацидокомплекса и изменяется от нескольких часов (для хлоридных комплексов металлов) до 10–30 мин (для тиоцианатных комплексов).

Следует отметить, что для ацидокомплексов металлов условия сорбции на ППУ совпадают с условиями их экстракции кислородсодержащими растворителями, в частности диэтиловым эфиром. Пенополиуретаны сорбируют ацидокомплексы металлов в виде одно- и двухзарядных анионов состава MF₆⁻, MX₄⁻ (X = Cl, Br, I, CN, NCS и M(NCS)₄²⁻ с высокими коэффициентами распределения ($n \cdot 10^2 - n \cdot 10^4$ Мл · г⁻¹). Высоки и значения сорбционной емкости, которые изменяются от ~0.2 до ~2 ммол/г на 1 г сорбента, что составляет до 10% от массы сорбента. Как правило, ППУ на основе простых эфиров сорбируют ацидокомплексы металлов лучше, чем на основе сложных эфиров. Сорбированные ацидокомплексы металлов количественно десорбируются с ППУ ацетоном или разбавленными растворами галогенводородных кислот.

Сорбция ацидокомплексов платиновых металлов на ППУ имеет некоторые особенности. Так, при комнатной температуре Rh(III) и Ir(IV) с трудом извлекаются из тиоцианатных растворов, а после непродолжительного нагревания до 90°C сорбция этих металлов становится количественной.⁷⁶

Селективность ППУ по отношению к хлоридным и, особенно, тиоцианатным комплексам металлов невысока и зависит от условий сорбции: кислотности раствора, солевого фона и присутствующих в растворе веществ. Более избирательной оказалась сорбция металлов из фторидных растворов. Пенополиуретаны количественно сорбируют Ta(V) и Sb(V) из 0.1–5 М HF в виде комплексов состава MF₆⁻, не сорбируют Co, Zn, Fe(III), Hf, Zr, Sn(IV), Nb, Pa, As(V), Mo и W.^{27,28}

Помимо ацидокомплексов металлов ППУ количественно сорбируют некоторые элементы, такие, например, как As, Ge, P и Si, в виде гетерополикислот (см. табл. 1). И в этом случае условия сорбции гетерополикислот на ППУ совпадают с условиями их экстракции кислородсодержащими растворителями.

Подобно краун-эфирям и нециклическим полиефирам, ППУ сорбируют щелочные и щелочноземельные металлы,^{59, 96–98} а также Ag, Pb и Tl(I)^{59, 98} в виде ионных

ассоциатов с крупными гидрофобными анионами-партнерами, такими как пикрат или анилинонафталинсульфонат. Порядок сорбции пикратов металлов согласуется с рядом экстрагируемости этих металлов краун-эфирами, например 18-краун-6 или дициклогексил-18-краун-6. Пенополиуретаны на основе простых эфиров лучше сорбируют рассматриваемые металлы, чем ППУ на основе сложных эфиров.

Показана возможность сорбции хелатов металлов на немодифицированных ППУ на основе простых эфиров. Так, Hg, Pt(II) и Zn сорбируются в виде комплексов с дитизоном,^{2, 99} Y — с 8-оксихинолином,^{100, 101} а Cd, Fe(II) и Eu — с 1,10-фенантролином.^{102–106}

2. Сорбция органических соединений

Интерес к использованию ППУ в качестве сорбентов для концентрирования органических соединений возник во многом благодаря работе¹⁰⁷, в которой было показано, что ППУ на основе простых эфиров количественно извлекают из больших проб воды полихлорированные бифенилы (ПХБ). В последующие годы опубликовано несколько десятков работ по исследованию сорбции на ППУ полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), ПХБ, фенолов и некоторых других органических соединений из различных вод^{108–112, 125–127, 137–145, 147, 150–174} и воздуха^{113–124, 128–136, 146, 148, 149} (табл. 2).

На примере ароматических соединений было показано, что коэффициенты распределения веществ между ППУ и водным раствором пропорциональны коэффициентам их распределения при экстракции диэтиловым эфиром.¹⁰⁸ Аналогичные результаты получены при сравнении сорбции 59 органических красителей (трифенилметановых, ксаненоевых, сульфофталеиновых) пенополиуретанами из водных и водно-этанольных растворов с экстракцией этих соединений диэтиловым эфиром и этилацетатом.¹⁰⁶ Сорбция красителей зависит от природы красителя, его структуры и полярности. Характер зависимости сорбции ионизированных органических соединений (фенолов и карбоновых кислот) от pH раствора указывает на то, что ППУ сорбируют эти соединения в нейтральной форме.^{108, 137, 138, 141, 142}

Эффективность сорбции на ППУ анионных^{105, 171} и катионных ПАВ,¹⁷² а также 4-нитрофенилазопроизводных

Таблица 2. Сорбция органических соединений немодифицированными ППУ.

Тип соединения	Сорбируемые соединения	Ссылки
Ароматические углеводороды	Моноциклические ароматические углеводороды	2, 108
	Полициклические ароматические углеводороды	109–125
Гидроксилсодержащие ароматические соединения	Полихлорированные бифенилы	107, 124, 126–136
	Фенолы	2, 108, 122, 137–142
Эфиры	Карбоновые кислоты	108
	Спирты	143, 144
Инсектициды	Эфиры фталевой кислоты	145, 146
	Эфиры уксусной кислоты	147
Красители	Хлорорганические	127–129, 133, 148–150
	Фосфорогранические	133, 151–157
Другие соединения	Акарициды	158, 159
	Азокрасители	160–166
	Ксантеновые	160, 167
	Акридиновые	160, 168
	Сульфофтальениновые	160, 169
	Другие	160, 166
	Анионные ПАВ	105, 170–172
	Катионные ПАВ	172, 173
	Соли алкиламмония	174
	Билирубин	175

фенолов^{161, 163, 164} повышается, если их сорбировать в виде ионных ассоциатов с крупными гидрофобными ионами-партнерами. В этом случае на сорбцию существенно влияют гидрофобность катионной и анионной компонент ассоциата, размер и заряд ионов, входящих в их состав, концентрация и природа противоиона, состав водной среды, а также химическое строение сорбента.^{25, 105, 167–169}

Проведено сравнительное исследование емкости ППУ по отношению к летучим органическим соединениям, сорбируемым из воздуха, и изучена зависимость объема до проскока от основных условий концентрирования: скорости потока подвижной фазы, температуры, объема пробы и некоторых других.^{114, 115, 119–121, 129, 130} На примере ПХБ установлена взаимосвязь между размером ППУ-блока, объемом анализируемого воздуха и объемом до проскока. Показано, что блоки ППУ толщиной 4 и 7 см извлекают на 90% ПХБ из проб воздуха объемом 500 и 900 м³ соответственно.¹³⁰ Отмечено,¹³² что блок ППУ толщиной 15 см полностью поглощает примеси гексахлорбензола, 3,3'-дихлорбифенила и 2,4',5-трихлорбифенила соответственно из объемов воздуха 250, 330 и 2880 м³. Автор работы¹¹⁹ показал, что между удельным объемом удерживания соединений на ППУ ($v_{g, 293}$) и давлением пара ($p_{L, 293}^0$) чистого определяемого соединения существует взаимосвязь, описываемая корреляционными уравнениями:

$$\lg v_{g, 293} = -1.195 \lg p_{L, 293}^0 - 1.884 \quad (r^2 = 0.989, \text{ ПАУ})$$

и

$$\lg v_{g, 293} = -1.059 \lg p_{L, 293}^0 - 1.764 \quad (r^2 = 0.950, \text{ ПХБ}),$$

где r — коэффициент корреляции.

Несколько работ посвящено транспорту фенолов¹⁴¹ и органических красителей¹⁶⁶ через тонкие полиуретановые мембранны. С применением полиуретановой мембранны проведено выделение спирта из водных растворов.¹⁴⁴

3. Механизмы сорбции на немодифицированных пенополиуретанах

Критический анализ представлений о механизмах сорбции комплексов металлов на ППУ приведен в монографии⁵ и обзоре¹⁰. Среди наиболее вероятных обсуждены следующие

механизмы: экстракционный, анионообменный, катион-хелатный, лигандный обмен или присоединение.

В основе представлений об экстракционном механизме, предложенном Боуэном в его первой работе² и подтвержденном впоследствии другими исследователями, лежит подобие условий экстракции ацидокомплексов металлов диэтиловым эфиром и их сорбции на ППУ. Подтверждением этого механизма считается достаточно высокая сорбционная емкость ППУ, рассчитанная на основании изотерм сорбции галогенидных комплексов Au(III),² Fe(III),^{2, 38} Hg,⁷³ Sb(V),⁴⁸ Te⁴⁹ и некоторых других ионов (0.5–1.5 ммоль·г⁻¹), при относительно небольшой удельной поверхности ППУ (0.03–0.08 м²·г⁻¹). Экспериментальные данные по транспорту галогенидных комплексов Ga,^{20, 36} Fe(III),^{36, 37, 40} Au(III)³⁴ и уранилнитрата^{36, 86} через полиуретановые мембранны свидетельствуют о том, что последние извлекают соединения не только за счет адсорбционных, но и за счет абсорбционных процессов. Послойное микроскопическое исследование пенополиуретановых мембранных после сорбции окрашенных веществ, например, таких как иод, показало, что они равномерно распределены по всей массе сорбента, а не сосредоточены на его поверхности.² В ряде работ, посвященных изучению сорбции хлоридных комплексов Ga,^{20, 35} Fe(III),^{35, 38} Sb(III, V),⁴⁸ Sn(II, IV)²¹ и тиоцианатных комплексов Co и Fe(III),⁵⁶ отмечено, что ППУ являются твердыми полимерными аналогами кислородсодержащих растворителей.

Извлечение ацидокомплексов металлов пенополиуретанами возрастает в присутствии солей щелочных металлов, т.е. наблюдается эффект высыпывания, характерный для жидкостной экстракции. Например, при использовании ППУ, синтезированных на основе простых эфиров, коэффициент распределения Sn(IV) из 3 М HCl не превышает 140 см³·г⁻¹, в то время как для раствора, содержащего 10 М LiCl и 0.12 М HCl, он составляет 5600 см³·г⁻¹ (см.²¹). Подобное увеличение коэффициентов распределения наблюдалось и для ППУ на основе сложных эфиров, но абсолютные значения коэффициентов распределения в этом случае значительно меньше — 120 и 730 см³·г⁻¹ соответственно.

По существу, экстракционный механизм, предложенный в ранних работах,^{20, 35–37, 48} отражал известную способность полимеров к растворению солей металлов и органических

соединений, названную позже (1982 г.) твердофазной экстракцией,¹⁷⁶ но не раскрывал причин, за счет которых такое растворение оказывалось возможным.

Уже первые исследования сорбционных свойств ППУ показали, что эти сорбенты обладают слабыми анионообменными свойствами. По мнению авторов работ^{2, 20}, эти свойства появляются у ППУ вследствие протонирования электронодонорных атомов азота и кислорода, входящих в макромолекулы этих полимеров. Поскольку константы основности групп, входящих в состав пенополиуретановых звеньев, достаточно малы, считалось, что ППУ могут проявлять анионообменные свойства лишь в сильно кислых растворах.

В 1982 г. предложен⁵⁹ катион-хелатный механизм, который позволил по-другому взглянуть на причину появления у ППУ анионообменных свойств. Изучая сорбцию тиоцианатных комплексов металлов и некоторых органических анионов, в частности никрата, в присутствии различных солей, авторы работы⁵⁹ пришли к выводу, что ППУ на основе простых эфиров проявляют комплексообразующие свойства по отношению к катионам щелочных и щелочноземельных металлов, а также Ag, Tl(I), Pb, NH₄, RNH₃⁺, H₃O⁺. Нейтральные макромолекулы пенополиуретана, связывая катионы, превращаются в макрокатионы с переменной плотностью заряда. Для сохранения электронейтральности одновременно с катионом связывается (или обменивается) и анион. Сорбция ацидокомплексов металлов и органических анионов пенополиуретанами на основе простых эфиров возрастает в ряду: Li < Na < Cs < Rb < K < NH₄ < Ag, Tl(I) ≪ Ba < Hg < Pb. Поскольку такой же порядок наблюдался при сорбции указанных веществ многими краун-(см.¹⁷⁷) и нециклическими простыми эфирами,^{178, 179} авторы работы⁵⁹ предположили, что селективное связывание катионов обеспечивается полиэфирными участками ППУ, способными принимать спиралевидную конфигурацию вокруг сорбированного катиона. Для подтверждения селективного связывания катионов проведено⁵⁹ сравнение сорбционных свойств ППУ различных типов с экстракционной способностью мацроциклических эфиров, содержащих полимерные звенья, аналогичные встречающимся у вспененных сорбентов. Установлено, что способность к связыванию катионов ППУ на основе полиэтиленоксида выше аналогичной характеристики ППУ на основе полипропиленоксида. В пользу катион-хелатного механизма сорбции органических соединений на ППУ свидетельствуют результаты изучения сорбатов методом ИК-спектроскопии. Они показали наличие сильного взаимодействия между эфирными звеньями ППУ и сорбированными тиоцианатными комплексами металлов.⁵⁹ Присутствие в полимерной цепи ППУ конформационно более жестких сложноэфирных групп отрицательно сказывается на эффективности связывания катионов. Экспериментально это подтверждается тем фактом, что сорбционные свойства ППУ на основе сложных эфиров хуже аналогичных свойств ППУ на основе простых эфиров, а также изменением характера влияния на сорбцию галогенидов щелочных металлов. Сорбция анионов пенополиуретанами на основе сложных эфиров изменяется в соответствии с лиотропным рядом Гофмейстера: Li < Na < K < Rb < Cs.

Катион-хелатный механизм нашел достаточно много сторонников. Считают, что именно этот механизм лежит в основе сорбции на ППУ тиоцианатных комплексов Cd,⁵⁵ Co,^{59, 61} Fe(III),⁵⁵ Mo, W и Tc,⁷⁷ Os,⁷⁸ Pd,⁸¹ Pt,⁸² Ru,⁷⁹ Zn,⁵⁵ Zr и Hf⁷² из слабокислых водных растворов и гексахлоридных комплексов иридия и платины из ацетона и этилацетата.⁴²

В механизме лигандного обмена или присоединения в качестве лигандов, способных координировать ионы металлов, выступают участки полимера, содержащие донорные атомы азота или кислорода. Таким «лигандным» присоедине-

нием» объяснена сорбция на ППУ оксихинолинатных комплексов иттрия¹⁰¹ и тиоцианатных комплексов железа.³⁹ С применением ИК-спектроскопии доказано, что роль лиганда выполняет уретановая группировка (—CO—NH—).

Сорбцию органических соединений на ППУ в большинстве случаев объясняют с позиций экстракционного и катион-хелатного механизмов. В соответствии с экстракционным механизмом ППУ рассматривают как твердые полимерные экстрагенты, которые растворяют сорбируемые органические молекулы в полимерных пленках, составляющих каркас этих сорбентов.¹⁰⁸ В пользу экстракционного механизма свидетельствует тот факт, что эффективность извлечения органических соединений пенополиуретанами можно повысить путем введения неорганических солей в систему водный раствор — ППУ.¹⁰⁸ В присутствии солей щелочных металлов эффективность сорбции возрастает в ряду: K < Na < Li, двухзарядные катионы оказывают на эффективность извлечения гораздо большее влияние, чем однозарядные, т.е. наблюдается эффект выталкивания, характерный для экстракции. Экстракционный механизм использован и для объяснения сорбции пенополиуретанами ПАУ¹²⁵ фенолов,^{108, 138, 141, 142} катионных красителей,^{160, 167, 168} фосфор- и хлорорганических акарицидов.¹⁵⁸

Отрицательно заряженные формы органических соединений, такие как анионные ПАВ,¹⁷² сульфофтальевоные^{160, 169} и азокрасители,^{160, 161} извлекаются ППУ по катион-хелатному механизму. В пользу этого свидетельствуют данные о влиянии на сорбцию солей щелочных металлов и аммония. Сорбция перечисленных выше соединений увеличивается в следующем ряду: Li < Na < Cs < Rb < K ~ NH₄.

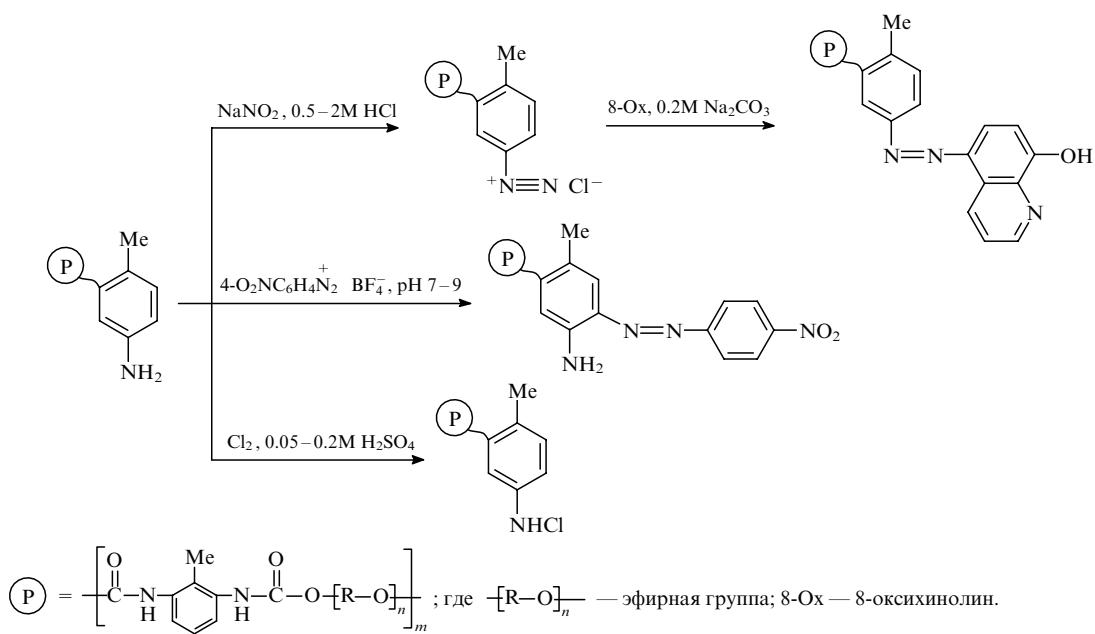
В некоторых работах отмечена важная роль гидрофобных взаимодействий и взаимодействий с образованием водородных связей при сорбции органических соединений. Установлена надежная корреляция между основным сорбционным параметром ПАУ — коэффициентом распределения ($\lg D$) — и их параметром гидрофобности (параметром Ханша, коэффициентом распределения в системе 1-октанол — вода ($\lg P_{ow}$)).¹²⁵ Предложены двухпараметрические корреляционные уравнения, связывающие коэффициенты распределения фенолов с их параметрами гидрофобности и значениями pK_a среды.¹⁴² Показана линейность зависимости логарифмов коэффициентов распределения гомологов катионных ПАВ от числа атомов углерода в алкильном радикале этих соединений.^{25, 172}

Таким образом, предложены различные механизмы сорбции пенополиуретанами комплексов металлов и органических соединений, каждый из которых имеет своих приверженцев и подкреплен экспериментальными данными. Общий недостаток представлений об этих механизмах заключается в идеализации процесса сорбции: в большинстве случаев обсуждаются, по существу, частные случаи, когда в системе протекает один процесс и полностью подавляются другие, хотя в реальных системах, как правило, создаются благоприятные условия для одновременного протекания нескольких процессов.

4. Хемосорбционные процессы с участием пенополиуретанов

В работах^{180–182} приведены экспериментальные данные, указывающие на не известную ранее способность концевых толуидиновых групп ППУ к участию в реакциях окисления, диазотирования и азосочетания. При контакте образцов ППУ с водными растворами свободного активного хлора, нитрита натрия и тетрафторбората 4-нитрофенилдиазония протекают хемосорбционные процессы с образованием интенсивно окрашенных продуктов. С привлечением методов спектроскопии диффузного отражения, элементного

Схема 1



химического анализа и других установлен состав образующихся продуктов. Оптимальные условия гетерогенных химических реакций с участием ППУ и предполагаемый состав образующихся продуктов приведены на схеме 1.

Введение диазогруппы в ППУ приводит к активации этих материалов перед ковалентным закреплением на их поверхности различных функциональных групп.¹⁸² Диазотированный ППУ вступает в реакцию азосочетания с такими азосоставляющими, как 8-оксихинолин (схема 1), 1- и 2-нафтоловы, фенол, анилин и другие, с образованием интенсивно окрашенных продуктов. Гетерогенные химические реакции с участием ППУ протекают в относительно мягких условиях (водные растворы, комнатная температура, атмосферное давление), окрашенные продукты образуются быстро и при достаточно низких концентрациях соединений, находящихся в водных растворах, что и позволило рекомендовать ППУ в качестве новых полимерных реагентов для определения свободного активного хлора и нитрит-ионов.^{180, 181}

IV. Сорбция элементов на пенополиуретанах, модифицированных органическими реагентами

Пенополиуретаны могут сорбировать и удерживать значительные количества неорганических и органических соединений. Это дает возможность модифицировать ППУ с целью улучшения их сорбционных свойств, сохранив необходимые гидродинамические характеристики материала. В качестве модификаторов используют кислород- и азотсодержащие экстрагенты, хелатообразующие органические реагенты. Общие сведения о сорбции элементов на ППУ, модифицированных различными кислород- и азотсодержащими экстрагентами и хелатообразующими реагентами, приведены в табл. 3. Основная область применения модифицированных ППУ — концентрирование и последующее определение ионов металлов и органических соединений в водах.

Описаны два варианта иммобилизации реагентов, отличающиеся способом закрепления соединений в матрице ППУ: физический и химический. В основном используют физическую иммобилизацию, поскольку химическое закрепление реагентов, которое осуществляют в ходе синтеза полимера, представляет собой более трудоемкий процесс.

Органические соединения можно ввести в пенный материал благодаря гидрофобному характеру полимерной матрицы и ее способности растворять различные соединения. Иммобилизация жидкых экстрагентов отличается исключительной простотой и достигается выдерживанием ППУ в виде таблеток или кубиков в соответствующем жидкому экстрагенту или в его смеси с каким-либо органическим растворителем. Избыток жидкости удаляют, высушивая образцы ППУ между листками фильтровальной бумаги. Пены, полученные таким способом, содержат от 50 до 80 мас.% нанесенного органического вещества. Для иммобилизации используют жидкие экстрагенты, например, трибутилfosfat,^{3, 183, 184, 187} триоктиламин,^{196, 197} ди(2-этилгексил)fosфорную кислоту,¹⁹² и их растворы: трибутилfosfat в бензоле,¹⁸⁵ триоктилфосфиноксид в диэтиловом эфире, ди(2-этилгексил)fosфорную кислоту в нитробензоле^{190, 191, 193} или в дихлорбензоле.^{194, 195}

Иммобилизацию твердых хелатообразующих реагентов на ППУ осуществляют двумя способами. Первый заключается в растворении реагента в нелетучем органическом растворителе (пластификаторе) и физической иммобилизации на ППУ, как описано выше. Второй — в выдерживании полимера в растворе реагента в легколетучем растворителе и его последующем удалении. И в том и в другом случае необходимо, чтобы растворимость реагента была достаточно высокой. Это требование легко выполняется для второго способа, так как существует большой выбор летучих растворителей; растворителей, подходящих для первого способа, существенно меньше. При этом растворителям отводится двойная роль: они должны эффективно растворять реагенты, а также быть пластификаторами для полимерного сорбента. В качестве пластификаторов ППУ чаще всего используют трибутилfosfat^{57, 192, 213, 215} и α -динонилфталат.^{57, 209, 225}

Описана иммобилизация на ППУ различных хелатообразующих реагентов, например, диметилглиоксамина,^{204–207} 1-(2-пиридилазо)-2-нафтола,^{14, 57, 208–210} дитизона,^{211–219} пирролидиндитиокарбамиата аммония,^{220, 221, 223} гексаметилендитиокарбамиата гексаметиленаммония,²²⁴ диэтилдитиокарбаминатов натрия,²²² диэтиламмония²²⁵ и калия.²²⁸ На многочисленных примерах показано, что усло-

Таблица 3. Сорбция элементов пенополиуретанами, модифицированными органическими реагентами.

Реагент-модификатор	Элемент	Ссылки	Реагент-модификатор	Элемент	Ссылки
Трибутилфосфат	Au	14, 183, 184	Дитизон	Ag	211
	Bi	4, 57		Bi	212, 213
	Cr	185		Cd, Cu	214
	Nb	186		Hg	215–217
	Pd	4		Pb	218, 219
	U	162, 187		Zn	212, 218
Триоктилфосфиноксид	U	188, 189	Диэтилдитиокарб-	As, Bi, Hg, Pb, Sb, Se, Sn	220–222
Ди-(2-этилгексил)-	Ce	190, 191	аминаты	Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni	222–224
фосфорная кислота	Th	192		Hg	225, 226
	U	193–195		Sb	227
Триоктиламин	Co	196		РЗЭ	228, 229
	U	197, 198	Дифенилкарбазид	Cr	230–232
Дибензоилметан	U	199, 200	Бензоилгидразон	Cu, Pd	233
Теноилтрифторацетон	Co, Fe	201–203	Фенилгидразин	Mo	234
Диметилглиоксим	Ni	204–206	Дибензо-18-краун-6	Pb	235
	Pd	207		ЩМ ^a	236
1-(2-Пиридилазо)-	Au	14			
2-нафтол	Cd	57, 208			
	Co	57, 208–210			
	Fe, Mn	57, 209			
	Hg	14, 57, 73, 208			
	In	14, 73			
	Zn	57, 73, 208			

^a ЩМ — щелочные металлы.

вия образования соединений с иммобилизованными на ППУ реагентами не отличаются от условий реакций, протекающих в растворах.

Такие характеристики как прочность удерживания и равномерность распределения органического реагента в полимерной матрице мало изучены. Установлено лишь, что при контакте с большими объемами водной фазы (до 1 л) реагент десорбируется не более чем на 15%, в то время как ацетон, этанол и другие органические растворители практически полностью удаляют с ППУ как реагент, так и образовавшийся комплекс.²¹⁷ При изучении эксплуатационных характеристик ППУ, модифицированного 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом,²¹⁰ показано, что с увеличением содержания реагента прочность его удерживания при контакте с водой уменьшается. Оптимальное количество реагента — 1 мас.%.

Как и в случае немодифицированных ППУ, выделение и концентрирование соединений на модифицированных ППУ осуществляют в статическом и динамическом режимах. В последнем случае скорость пропускания исследуемого раствора через колонку может изменяться в широком диапазоне — от 0.1 до 250 мл·мин⁻¹. Возможности динамического способа концентрирования расширяются с применением пластифицированных ППУ,^{210, 225} так как в этом случае количественное извлечение возможно при скоростях, превышающих 100 мл·мин⁻¹. Однако обычно скорость пропускания раствора составляет 0.1–10 мл·мин⁻¹.

Для физической иммобилизации органических реагентов используют главным образом ППУ на основе простых эфиров. Результатов сравнительного изучения свойств ППУ различных типов в литературе найти не удалось, лишь в работе²⁰⁹ отмечено, что использование ППУ на основе простых эфиров позволяет в 4 раза увеличить скорость пропускания растворов по сравнению со сложноэфирной матрицей при выделении Co, Mg и Fe полимером, модифицированным 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом.

V. Классификация сорбционных процессов с участием пенополиуретанов

В работе²⁵ предложена классификация сорбционных систем с участием ППУ, в основу которой положены развитые Киселевым²³⁷ представления о различных типах межмолекулярных взаимодействий сорбент–сорбат. Согласно этой классификации можно выделить три типа сорбционных систем с участием ППУ в зависимости от характера межмолекулярных взаимодействий сорбента с сорбатом (табл. 4).

Первый тип — немодифицированные ППУ, в составе полимерных цепей которых как активные центры присутствуют гидрофобные углеводородные и ароматические группы и электронодонорные атомы азота и кислорода, входящие в состав уретановой, амидной, сложноэфирной, простой эфирной и концевой толуидиновой групп.

Второй тип — ППУ, модифицированные ионами щелочных металлов и минеральными кислотами. Такая модификация становится возможной за счет протонирования в кислых растворах атомов азота, входящих в состав различных полярных групп (в первую очередь концевых толуидиновых) или путем введения в макромолекулу полимера катионов, способных к комплексообразованию с полиэфирными звеньями. Пенополиуретаны, связывая катионы щелочных металлов, аммония и некоторые другие ионы, превращаются в макрокатионы с переменной плотностью заряда, зависящей от природы связываемого катиона, концентрации соли и природы полиэфирного звена ППУ. Поскольку такое связывание менее характерно для ППУ на основе сложных эфиров, появляется возможность увеличить избирательность сорбции при переходе от ППУ на основе простых эфиров к ППУ на основе сложных эфиров. Свойства исходных полимеров будут отличаться от свойств модифицированных таким образом ППУ, что и позволяет использовать последние для извлечения отрицательно заряженных частиц.

Таблица 4. Классификация сорбционных систем с участием ППУ по основным типам межмолекулярных взаимодействий сорбент – сорбат.

Тип сорбционной системы	Основные типы межмолекулярных взаимодействий	Группы сорбируемых соединений
Немодифицированные ППУ	Гидрофобные	Полициклические ароматические углеводороды Ионные ассоциаты, содержащие крупные гидрофобные катионы Ионные ассоциаты, содержащие крупные гидрофобные катионы и анионы Ионогенные ПАВ Фенолы Гетерополикислоты Соли щелочных металлов и аммония
ППУ, модифицированные ионами щелочных металлов и минеральными кислотами	Гидрофобные + Н-связь Н-связь + донорно-акцепторные Ион-дипольные Ион-ионные Ион-ионные + донорно-акцепторные Ион-ионные + гидрофобные	Ацидокомплексы металлов Гетерополикислоты Сульфофталеиновые красители Анионные ПАВ 4-Нитрофенилазопроизводные фенолов
ППУ, нековалентно модифицированные органическими реагентами	Химическая связь металла с функциональной группировкой органического реагента	Комплексы металлов с органическими реагентами

Наконец, к третьему типу относятся ППУ, модифицированные различными органическими реагентами за счет иммобилизации последних без образования ковалентных связей с сорбентом.

В большинстве случаев основную роль в связывании сорбатов на немодифицированных пенополиуретанах играют гидрофобные взаимодействия и водородные связи. Гидрофобные взаимодействия являются определяющими при извлечении ПАУ, ассоциатов, содержащих одновременно крупные гидрофобные катионы и анионы, и ассоциатов, в составе которых есть гидрофобные катионы. Соединения первых двух групп сорбируются на немодифицированных ППУ количественно (95–99.9%), что может быть использовано для разработки методик сорбционного концентрирования и сорбционно-спектроскопического определения этих окрашенных (люминесцирующих) соединений.

Эффективность сорбции соединений, молекулы которых содержат одновременно с гидрофобными фрагментами полярные группы, определяется рядом факторов, что убедительно показано на примере фенолов.¹⁴² С практической точки зрения из рассматриваемой группы соединений интерес могут представлять либо соединения, включающие гидрофобные фрагменты со значениями параметра Ханша ($\lg P_{ow}$ в системе октанол–вода) больше 3, такие как 1-нафтол, либо достаточно сильные кислоты, такие как 2,4,6-тринитрофенол. Основными типами межмолекулярных взаимодействий при связывании сильных кислот и солей щелочных металлов являются взаимодействия с образованием водородных связей, донорно-акцепторные и ион-дипольные. При химических взаимодействиях, протекающих вследствие высокой реакционной способности концевых толуидиновых групп, теряется химическая индивидуальность сорбирующихся молекул в результате образования поверхностных соединений, а сам процесс сорбции, в отличие от описанных выше случаев, носит необратимый характер.

Ион-ионные взаимодействия вносят основной вклад в сорбцию на ППУ, модифицированных ионами щелочных металлов и минеральными кислотами, таких групп соединений, как тиоцианатные комплексы металлов, гетерополикислоты, одно- и двухзарядные анионы сульфофталеиновых красителей, анионные ПАВ и 4-нитрофенилазопроизводные фенолов. Электростатическое по своей природе связывание отрицательно заряженных частиц с ППУ может быть усилено гидрофобным взаимодействием анионов, содержащих в

своем составе гидрофобные группы. Как правило, перечисленные выше соединения сорбируются на ППУ количественно, большинство из них интенсивно окрашено, что и определяет их высокую практическую значимость.

В сорбционных системах третьего типа ППУ выступают в качестве гидрофобных полимерных матриц, удерживающих органические реагенты, а основные взаимодействия осуществляются за счет образования химических связей между ионами металлов и функциональными группировками реагента.

VI. Аналитическое применение пенополиуретанов

Пенополиуретаны представляют значительный интерес для аналитической химии. Особенностью этих сорбентов является высокая эффективность в сочетании со способностью к сорбции многих классов сорбатов, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям. К достоинствам ППУ можно отнести наличие мембранный структуры, обеспечивающей хорошие гидро- и аэродинамические свойства сорбентов и позволяющей концентрировать микроэлементы и органические соединения из больших проб воды и воздуха. Эти сорбенты характеризуются относительной дешевизной и доступностью.

Сорбцию на ППУ используют для разделения, концентрирования и определения микроэлементов и органических соединений из воды и воздуха. Для определения элементов и органических соединений после концентрирования или разделения используют различные методы. Наиболее часто сорбционное концентрирование сочетают с фотометрией, спектроскопией диффузного отражения, атомно-абсорбционной спектроскопией и хроматографическими методами. Определение может быть выполнено непосредственно на сорбенте или в растворе после десорбции интересующих компонентов подходящим элюентом. В отдельных случаях определение проводят после разложения сорбента концентрированными минеральными кислотами, например HNO_3 (см.¹⁴³) или ее смесью с HCl .^{44, 54, 192}

1. Разделение и концентрирование

Успешное выполнение сорбционного концентрирования и разделения с использованием ППУ зависит от рационального

подбора сорбционной системы, состава водной фазы, а также от способа проведения разделения и концентрирования. Техника сорбционного концентрирования на ППУ отличается некоторыми особенностями от техники с использованием других сорбентов. Сорбционное концентрирование и разделение элементов и органических соединений на ППУ можно проводить как в статическом, так и в динамическом режиме.

Статическую сорбцию осуществляют двумя способами. Традиционный способ основан на встряхивании (перемешивании) анализируемого раствора с известным количеством сорбента, из которого обязательно удаляют пузырьки воздуха. Обычно ППУ используют в виде кубиков, цилиндров, цилиндрических дисков или таблеток, вырезанных или выбитых из листа полимера. Во втором случае кубики или диски из ППУ, находящиеся в анализируемом растворе, периодически сжимают вручную, например при помощи основания стеклянного измерительного цилиндра, или в специальных автоматических устройствах.[‡]

В динамическом варианте сорбции предусмотрено пропускание анализируемого раствора через хроматографическую колонку, заполненную кубиками или цилиндрами из ППУ. Разработаны различные методы заполнения колонок, из которых наибольшее распространение получил вакуумный. Еще один специфический прием концентрирования на ППУ — метод пульсирующей колонки — заключается в том, что анализируемый раствор прокачивают через слой сорбента, находящийся в стеклянном или пластиковом медицинском шприце. Благодаря эластичности сорбента цилиндрическая пенополиуретановая вставка может быть легко сжата (или разжата) при движении поршня шприца. Метод пульсирующей колонки очень удобен для автоматизации процесса в режиме сорбция—десорбция. Более подробные сведения о различных способах осуществления сорбции на ППУ из водных растворов можно найти в монографии⁵ и обзорах^{9,10}. Там же описаны различные типы пробоотборников, используемых при сорбционном концентрировании органических соединений из воздуха.

Большое число работ посвящено использованию ППУ для разделения и концентрирования металлов, главным образом в виде их ацидокомплексов. Ниже приведены некоторые примеры.

Описано разделение пар Та–Nb (из 1 М HF) и Mo–Re, Mo–Tc (из 0.1 М HF + 1 М NH₄F) на колонках размером 4.5 × 0.9 см, заполненных ППУ на основе простых эфиров (0.27 г сорбента).²⁸ Показано, что Та, Re и Tc количественно десорбируются с колонки 1 М HNO₃.²⁸ Отделение Ga и Fe в присутствии больших количеств алюминия (1 : 1000) достигается сорбцией из 6–7 М растворов HCl пенополиуретанами на основе простых эфиров.³⁵ Разработаны методики разделения бинарных и тройных смесей W–La, W–Al, La–Ga, La–W, Ga–Al, Al–W–Ga и Mo–La–Al⁷¹ в динамических условиях на колонках, заполненных 1 г ППУ, при скорости потока 1–5 мл·мин⁻¹. Разделение основано на различной сорбируемости элементов из тиоцианатных растворов, которая увеличивается в ряду Al < Ga < La < Mo < W. Ионы Mo и La десорбируются с колонки ацетоном, а Al, Ga и W — 1 М HCl, 2 М NH₃ и смесью HCl–ацетон соответственно.

Различие в скоростях сорбции элементов на ППУ положено в основу методики разделения Te и Se.⁴⁹ Теллур сорбируется количественно (> 99%) в течение 2 мин из раствора, содержащего 1 М HCl и 5 М NaBr, а для количественной

сорбции селена необходимо увеличить время контакта фаз до 2 ч.

Разработаны методики отделения Os от Ru,⁷⁸ Pd от Pt,⁸² Rh от Ir⁷⁶ и Ru от Rh,⁷⁹ основанные на различиях скоростей образования тиоцианатных комплексов металлов. Показано, что при комнатной температуре из раствора 0.002–0.006 М KNCS в присутствии 2 М KCl возможно отделение палладия в присутствии больших количеств платины (1 : 20).⁸² Для отделения Ru от Os или Rh раствор 0.3–0.4 М KNCS в присутствии 2 М NaCl нагревают 5 мин при 90°C и сорбируют комплекс Ru(NCS)₆³⁻ пенополиуретанами на основе простых эфиров. Степень извлечения Ru составляет 95%, а Os и Rh в этих условиях сорбируются не больше чем на 5%.^{78,79} Для разделения Rh и Ir (из 0.2 М KNCS + 0.2 М LiCl) раствор нагревают в течение 30 мин при 90°C для количественного перевода родия в комплекс Rh(NCS)₆³⁻. Комплекс сорбируется ППУ на 94 ± 1%, а иридий — не более чем на 5%. Методика позволяет отделять родий в присутствии большого количества иридия (1 : 5).⁷⁶

Описано⁵⁶ концентрирование кобальта и железа в виде тиоцианатных комплексов из больших (до 1 л) объемов проб на заполненной ППУ колонке при скорости потока 30 мл·мин⁻¹. Степень извлечения металлов при их содержании 1 мкг·л⁻¹ составляла 96%. Предложен⁵⁷ эффективный метод концентрирования Co, Fe и Zn на колонках размером 5 × 2 см, заполненных 1.5 г ППУ ($v = 5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$). Показано,⁷³ что Zn, Hg и In количественно сорбируются на заполненной ППУ колонке из 0.2 М раствора KNCS при pH 2–3 и скоростях потока 25–50, 10–25 и 20–50 мл·мин⁻¹ соответственно. Для десорбции цинка используют раствор 1 М HNO₃, а ртути и индия — раствор 1 М KNCS в 80%-ном ацетоне. Для выделения молибдена из морской воды применяют сорбцию на ППУ его тиоцианатных комплексов с последующей десорбцией ацетоном.⁷⁷

Ряд работ посвящен применению ППУ для концентрирования из вод ПХБ,^{107, 126–128, 153} ПАУ,^{109, 110, 125} фенолов,^{139, 140, 165} фосфорорганических и хлорированных акарицидов^{158, 159} и фосфорорганических инсектицидов. Отмечено, что ППУ имеют ряд преимуществ по сравнению с другими полимерными сорбентами и углеми при концентрировании из воздуха примесей ПАУ, ПХБ, хлор- и фосфорсодержащих инсектицидов.^{118, 127, 132, 135, 136} Пенополиуретановые сорбенты характеризуются высокой эффективностью извлечения и позволяют проводить отбор проб с очень высокой скоростью (до 800 л·мин⁻¹).

2. Фотометрия

Можно выделить два варианта использования ППУ в фотометрическом анализе. Наиболее простой, хотя и не самый распространенный, способ основан на сорбции элементов в виде окрашенных соединений на ППУ, десорбции их ацетоном и спектрофотометрическом определении в элюате. Классический пример применения этого способа — определение концентраций Co, Fe, Mo и Cu,⁶⁶ Ti,⁸³ Co,²³⁸ Fe²³⁹ в виде интенсивно окрашенных тиоцианатных комплексов после десорбции их с ППУ ацетоном. Подобный прием применен для определения железа в стекле и керамических материалах.¹⁰³ Метод включает получение фенантролината Fe(II), сорбцию его на ППУ в виде ионного ассоциата с перхлорат-ионами, десорбцию ацетоном и спектрофотометрическое определение при 510 нм. Интервал определяемых содержаний железа 0.05–3 мкг·мл⁻¹. Метод определения кадмия в промышленных образцах оксида цинка основан на сорбции ассоциата [Cd(Phen)₂]²⁺ с дитизоном в качестве противоиона.¹⁰² Разработан⁹⁹ метод определения платины в стекле с пределом обнаружения 0.1 мкг·мл⁻¹, включающий сорбцию комплекса с дитизоном на ППУ, десорбцию его ацето-

[‡] Автоматическое устройство состоит из эксцентричного вала, приводимого в действие мотором, который поднимает и опускает один или несколько стеклянных или пластмассовых поршней и тем самым продавливает анализируемый раствор через образец ППУ, помещенный под поршень.

ном, подкисленным HCl, и спектрофотометрическое определение при 530 нм.

Иногда для повышения чувствительности и селективности спектрофотометрического метода в элюат добавляют другой, более подходящий реагент. Разработан метод определения кобальта в солях никеля и сталих, основанный на концентрировании кобальта из тиоцианатных растворов на ППУ, десорбции его 80%-ным этанолом и последующем определении в элюате с помощью 2-(2-бензтиазолилазо)-2-крезола.²⁴⁰ Метод позволяет проводить определение кобальта в присутствии больших количеств Ni, Mo и Fe. Для обнаружения мышьяка в стекле описан фотометрический метод, который включает получение окисленной формы молибдомышьяковой кислоты, ее сорбцию на ППУ, десорбцию 0.1 М HNO₃ и определение в элюате в виде восстановленной формы после добавления SnCl₂.⁸⁹ Описан⁸⁴ метод обнаружения цинка в солях кадмия, основанный на сорбции тиоцианатных комплексов цинка ППУ, десорбции их водой и последующем определении с использованием 4-(2-пиридинилазо)резорцина. На этом же принципе основано определение кобальта в природных водах.²¹⁰ Методика включает сорбционное концентрирование кобальта из объема 10 л в динамических условиях на колонке, заполненной ППУ, модифицированным 1-(2-пиридинилазо)резорцином.

Второй вариант связан с использованием метода тонкослойной спектрофотометрии, который рационально сочетает концентрирование элементов на ППУ с прямым измерением светопоглощения твердой фазы.^{53, 62, 94, 185, 214, 216, 230} Его суть заключается в сорбции окрашенных соединений образцом ППУ, имеющим форму тонкого параллелепипеда, размеры которого соответствуют размерам кюветы (2 × 1 × 0.1 см), переносе сорбента в заполненную органическим растворителем кювету и измерении оптической плотности. Растворитель служит иммерсионной жидкостью, уменьшающей рассеяние света. Разработаны методы определения висмута в виде иодидного комплекса,⁵³ кобальта в виде его тиоцианата,⁶² фосфат-ионов в виде восстановленной формы молибдофосфорной гетерополикислоты,⁹⁴ цинка и висмута,²¹² хлорида и фенилхлорида двухвалентной ртути²¹⁶ в виде дитизонатов, хрома в виде синей надхромовой кислоты и дифенилкарбазидного комплекса.^{185, 230} Однако эти методы характеризуются довольно узкими интервалами линейности градуировочных графиков и невысокой воспроизводимостью результатов.

На примере фотометрического определения цинка в образцах биологического происхождения впервые показана⁸⁵ перспективность использования ППУ в проточно-инжекционной системе. В этой системе цинк концентрируют в виде тиоцианатного комплекса в режиме «on line» на микрколонке, заполненной ППУ (0.3 × 3 см, 100 мг сорбента), элюируют водой и определяют с 4-(2-пиридинилазо)резорцином. Проточно-инжекционная система применена²⁴¹ для фотометрического определения алюминия с метилтимоловым синим после сорбционного отделения мешающих ионов в виде их тиоцианатных комплексов на микрколонке, заполненной ППУ (0.3 × 7 см, 200 мг сорбента). Градуировочный график линеен в диапазоне 0.25–2.0 мкг · мл⁻¹, производительность метода 17 проб в час. Определению 1 мкг · мл⁻¹ алюминия не мешает присутствие больших количеств железа (1 : 170), цинка (1 : 100), меди и кобальта (1 : 50). Методика применена для определения алюминия в силикатах и рудах. Таким же способом отделяют Fe, Cu, Zn и Co в проточно-инжекционном методе определения никеля в латуниях, бронзах и силикатах.²⁴² Предложен также способ определения карбарила с пределом обнаружения 12 мкг · мл⁻¹ после концентрирования его на микрколонке, заполненной ППУ, и десорбции дихлорметаном; спектрофотометрическое детектирование проводили в потоке при 280 нм.²⁴³

3. Спектроскопия диффузного отражения

Сочетание концентрирования в ППУ с последующим определением сорбированных веществ методом спектроскопии диффузного отражения — прием, перспективный для использования в аналитической химии. Впервые возможность такого сочетания обсуждена в работах^{63, 64}. Показано,²⁵ что ППУ обладают рядом преимуществ по сравнению с другими сорбентами при использовании их в сорбционно-фотометрическом, а также сорбционно-люминесцентном и тест-методах анализа. Прежде всего облегчается завершающая стадия анализа, так как сорбат легко отделяется от других частиц, присутствующих в сорбционной системе, имеющей вид окрашенной компактной таблетки, а равномерное распределение сорбированного соединения в матрице сорбента позволяет использовать таблетки ППУ без каких-либо дополнительных операций.

В спектроскопии диффузного отражения функция Куббелки–Мунка (F) связана с аналитическим сигналом — диффузным отражением (R) — и концентрацией сорбата следующим соотношением:

$$F = \frac{(1 - R)^2}{2R} = 2.3 \varepsilon c s^{-1},$$

где $\varepsilon = n \cdot 10^4$ — молярный коэффициент поглощения сорбата ($n = 1 - 10$), c — концентрация сорбата, s — коэффициент рассеяния света. Методические вопросы количественных измерений диффузного отражения сорбатов на ППУ рассмотрены в статье²⁴⁴. Изучены основные факторы, влияющие на точность и воспроизводимость измерений диффузного отражения: толщина слоя образца, его влажность, марка используемого ППУ и концентрация сорбата. Для всех изученных соединений установлено, что функция Куббелки–Мунка линейно связана не только с концентрацией сорбатов в матрице ППУ, но и с их концентрацией в водном растворе в пределах линейных участков изотерм сорбции. Пределы обнаружения интенсивно окрашенных ($\varepsilon \approx n \cdot 10^4$) соединений в матрице ППУ достигают $n \cdot 10^{-2}$ мкг в таблетке ППУ массой 0.04–0.07 г или $n \cdot 10^{-4}$ мкг · мл⁻¹ при объеме анализируемой пробы 25–100 мл.

Для получения окрашенного соединения в фазе сорбента применяют различные способы. Первый основан на сорбции ППУ окрашенных соединений, образованных в анализируемом растворе в результате взаимодействия между специально введенным аналитическим реагентом и определяемым компонентом. Опубликовано много работ, посвященных определению ионов металлов и органических соединений данным методом. Так, при сорбционно-фотометрическом определении кобальта^{63–65} и железа^{63, 64, 69} их переводят в окрашенные тиоцианатные комплексы и сорбируют на ППУ. Пределы обнаружения составляют $n \cdot 10^{-3}$ мкг · мл⁻¹. Чтобы повысить селективность определения, сорбцию осуществляют в присутствии различных маскирующих веществ. Подобный способ применен для определения кремния в виде окисленной и восстановленной форм молибдокремниевой кислоты с пределами обнаружения $3 \cdot 10^{-3}$ и $1 \cdot 10^{-2}$ мкг · мл⁻¹ соответственно. В основу сорбционно-фотометрического определения ионогенных ПАВ с применением ППУ положена сорбция образующихся в растворе ассоциатов ПАВ с гидрофобными окрашенными противоионами. В качестве противоионов при определении катионных ПАВ использовали сульфофталеиновые красители,¹⁷³ а анионных — трис(1,10-фенантролин)железа(II).^{105, 171} Разработанная методика позволяет определять ионогенные ПАВ на уровне $n \cdot 10^{-2}$ мкг · мл⁻¹. В основу сорбционно-фотометрического определения фенолов и 1-нафтола положена сорбция их окрашенных азопроизвод-

ных.^{161, 163–165} Азопроизводные фенолов получали по реакции азосочетания с тетрафтор-боратом 4-нитрофенилдиазона. Для повышения эффективности извлечения сорбцию проводили в присутствии цетилтритиаммонийбромида. Разработанная методика позволяет определять фенолы с пределами обнаружения $n \cdot 10^{-3}$ мкг·мл⁻¹.

Второй способ связан с использованием модифицированных ППУ. В этом случае окрашенное соединение образуется непосредственно в фазе сорбента за счет протекания реакций комплексообразования или окисления–восстановления между определяемым компонентом, находящимся в водном растворе, и аналитическим реагентом, иммобилизованным на ППУ. Для сорбционно-фотометрического определения никеля предложено использовать ППУ, модифицированный диметилглиоксомом,^{64, 206} а хрома(VI) — дифенилкарбазидом.^{64, 231, 232} Сорбционно-фотометрическое определение аскорбиновой кислоты основано на восстановлении гетерополикислот, иммобилизованных на ППУ.²⁴⁵ Разработанная методика позволяет определять от 0.3 до 2.4 мкг·мл⁻¹ аскорбиновой кислоты. Время анализа составляет 75 мин. Проведение реакции восстановления гетерополикислот под действием микроволнового излучения позволило сократить время анализа до 6.5 мин.²⁴⁶

Третий способ получения окрашенных аналитических форм в фазе ППУ основан на хемосорбционных процессах, протекающих с участием концевых групп этих полимеров. В этом случае можно ожидать большей селективности. Такой способ использован, например, для определения нитрит-ионов¹⁸⁰ и свободного активного хлора¹⁸¹ в водах.

4. Люминесценция

Использованию ППУ в люминесцентном анализе посвящен ряд работ. На примере комплекса [Ru(Phen)₃]Cl₂, пирена, родамина 3Б, родамина 6Ж и бутилродамина, сорбированных на ППУ, изучены основные факторы, влияющие на интенсивность флуоресценции сорбированных молекул, а именно толщина слоя образца, его влажность, строение полимерного каркаса ППУ и содержание сорбата.^{244, 247} Показано, что полимерный каркас ППУ практически не оказывает влияния на спектры эмиссии флуоресценции и возбуждения флуоресценции сорбатов: спектры для сорбатов на разных ППУ, как правило, не различаются между собой и в большинстве случаев аналогичны спектрам этих веществ в водных растворах. Пределы обнаружения интенсивно флуоресцирующих соединений в матрице ППУ достигают $n \cdot 10^{-3}$ мкг (масса ППУ $\simeq 0.04$ –0.07 г) или $n \cdot 10^{-5}$ мкг·мл⁻¹ при объеме анализируемой пробы 25–100 мл. Диапазон линейности градуировочных графиков, как правило, совпадает с начальными линейными участками изотерм сорбции и сохраняется при изменении концентрации сорбатов на один–два порядка.

В большинстве случаев люминесцирующие на поверхности сорбента соединения (например, комплексы металлов с органическими лигандами) получают сорбцией из раствора, в котором они предварительно были синтезированы. Разработан сорбционно-люминесцентный метод определения иттрия, включающий образование комплекса с 8-оксихинолином, его сорбцию на ППУ и измерение интенсивности люминесценции при 510–513 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 398$ нм). Метод применен для определения иттрия в оксидах лантана¹⁰⁰ и скандия.¹⁰¹ Для высокочувствительного сорбционно-люминесцентного определения селена в почве его сорбируют в виде 4,5-бензиазоселенола, который получают по реакции с 2,3-диаминонафталином.²⁴⁸ Предложен метод определения Eu в оксидах скандия, основанный на сорбции пенополиуретаном его смешанолигандного комплекса с теноилтрифторметаном и 1,10-фенантролином и последующем люминес-

центном определении Eu непосредственно в сорбенте с пределом обнаружения $1 \cdot 10^{-6}$ %.¹⁰⁶ Таллий сорбируют на ППУ в виде хлоридного комплекса, обрабатывают сорбаты риванолом — диаминопроизводным акридина — и измеряют интенсивность флуоресценции при 497 нм ($\lambda_{\text{возб}} = 367$ нм).⁵¹ Совместно с таллием сорбируется только галлий. Их определению не мешает присутствие больших количеств (1 : 1000) Cu, Co, Ni, Cd, Zn, Hg, In, La, а также щелочных и щелочноzemельных металлов, предел обнаружения составляет 0.5 мкг·л⁻¹.

Описан метод определения Cr(III), основанный на тушении флуоресценции сорбированного на ППУ родамина 6Ж.²⁴⁹ Предел обнаружения составляет 8 нг·мл⁻¹ при объеме анализируемой пробы 25 мл.

Предложена схема анализа, позволяющая осуществлять быстрый скрининг проб вод на содержание ПАУ. Согласно этой схеме ПАУ концентрируются на ППУ и их суммарное количество определяют сорбционно-люминесцентным методом.¹²⁵ Определение индивидуальных ПАУ проводят после десорбции сорбированных примесей ацетонитрилом в элюате методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) с флуоресцентным детектором.²⁵

5. Атомно-абсорбционная и атомно-эмиссионная спектроскопия

Сорбционное концентрирование элементов на ППУ часто сочетают с их определением в элюатах методами атомно-абсорбционной (ААС) и атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанный плазмой (АЭСИСП). Метод пламенной ААС применен для определения платины⁴⁴ и таллия⁵⁰ после концентрирования этих элементов в виде галогенидных комплексов на ППУ и последующей десорбции ацетоном.

Удачным оказалось сочетание группового сорбционного концентрирования элементов на ППУ, модифицированных пирролидиндитиокарбаминатом аммония (ППУ–ПДТКА),^{220, 221, 223} смесью гексаметилендитиокарбамината гексаметиленаммония с метилтриоктиламмонийхлоридом (МТОА)²²⁴ и на ППУ, модифицированных диэтилдитиокарбаминатом натрия,²²² с их последующим определением методами непламенной ААС или АЭСИСП. Методика определения As, Bi, Sb, Hg, Sn и Se в природных водах²²⁰ включает их сорбционное концентрирование на колонках, заполненных ППУ–ПДТКА, элюирование пирролидиндитиокарбаминатов элементов метанолом, генерацию гидридов непосредственно в метанольном растворе по реакции с NaBH₄ и последующее определение методом АЭСИСП. Пределы обнаружения элементов составляют, нг·мл⁻¹: 0.2 (As), 30 (Bi), 0.03 (Se, Sb и Sn).

При определении Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ni и Pb в особо чистой щавелевой кислоте²²⁴ микроэлементы концентрируют в динамических условиях на колонках, заполненных ППУ–ПДТКА или ППУ–ПДТКА–МТОА; степень извлечения элементов выше 97%. Примеси десорбируют метилизобутилкетоном (при определении методом ААС) или 4 М HNO₃ (при определении методом АЭСИСП). Пределы обнаружения составляют: 0.1 (Cd), 0.3 (Pb), 1 (Ni), 2 (Co и Cu) нг·г⁻¹ и 0.1 (Hg) мкг·г⁻¹ для метода непламенной ААС и 0.05 (Cd), 0.1 (Cu), 0.2 (Ni) и 1 (Pb) мкг·г⁻¹ для метода АЭСИСП.

Колоночный вариант твердофазной экстракции с использованием ППУ, модифицированного ПДТКА, применен²²¹ для концентрирования примесей As, Bi, Hg, Sb, Se и Sn в водах различных типов. Степень извлечения элементов при пропускании через колонку 150 мл пробы (pH ~ 4.5) со скоростью 2 мл·мин⁻¹ составляла 97–100%. После элюирования метанолом концентрат анализировали методом АЭСИСП;

пределы обнаружения составили, $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$: 3 (As, Se), 8 (Bi), 0.12 (Hg) 2 (Sb) и 6 (Sn). Для сравнения следует отметить, что применение метода непламенной ААС после десорбции примесей метилизобутилкетоном позволило снизить пределы обнаружения элементов до 0.06 (As и Sb) 0.1 (Bi и Sn), 0.08 (Se) и 0.3 (Hg) $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Предложен²⁵⁰ способ определения свинца в различных морских продуктах: свинец концентрируют на микроколонке, заполненной ППУ, модифицированным 2-(2-бензтиазолилазо)-2-крезолом, затем его десорбируют 0.1 М HCl и определяют методом пламенной ААС. Предел обнаружения свинца данным методом — 1 $\text{мкг}\cdot\text{l}^{-1}$.

Проточно-инжекционная система применена²⁵¹ для атомно-абсорбционного определения цинка в водах и биологических материалах после его сорбционного концентрирования на микроколонке, заполненной ППУ.

6. Рентгенофлуоресцентная спектроскопия

Метод рентгенофлуоресцентной спектроскопии использован для определения Ga,⁴¹ Co,^{58,60} Fe, Pd, Pt и Zn,⁶⁰ As,⁸⁸ Ge,⁹⁰ PO₄³⁻ (см.^{92,93}) метил-, фенилхлорида двухвалентной ртути и неорганической ртути²²⁶ и U.²⁵² Косвенное определение фосфора по молибдену или сурье после его концентрирования на ППУ в виде фосформолибдата⁹² или молибоантимонилфосфорной кислоты⁹³ характеризуется достаточно низкими пределами обнаружения (0.1 и 0.02 $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ соответственно). Последний метод является более селективным — определению фосфора не мешают большие количества кремния. Относительное стандартное отклонение не превышает 0.05. При определении мышьяка⁸⁸ и германия⁹⁰ рентгенофлуоресцентным методом их переводят в арсеномolibдат и молибдогерманат, которые сорбируют на ППУ. Интервал определяемых концентраций достаточно широк: 0.5–3.5 и 0.25–35 $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ соответственно. Определению мышьяка не мешает присутствие больших количеств PO₄³⁻ и SiO₄²⁻ (1 : 10), а также такого же количества германия. Пределы обнаружения составляют 40 и 70 $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$, относительные стандартные отклонения не превышают 0.07 и 0.09 для мышьяка и германия соответственно.

При определении Co, Zn, Pd, Pt, Fe используют сорбцию их тиоцианатов из кислых растворов в присутствии NH₄Cl.⁶⁰ Интервалы линейности градуировочных графиков невелики: 1–5 (Co, Zn, Fe) и 1–10 $\text{мкг}\cdot\text{мл}^{-1}$ (Pd, Pt), а соответствующее относительное стандартное отклонение не превышает 0.05. Для сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения хлорида, метил- и фенилхлорида двухвалентной ртути применяют ППУ, модифицированный диэтилдитиокарбаматом натрия.²²⁶

7. Нейтронно-активационный метод

Принципиальная возможность прямого определения сорбированных элементов с помощью нейтронно-активационного метода анализа (НАА) показана в работах^{14,31,227}. Так, методом НАА при плотности нейтронного потока $3\cdot10^{13}$ нейtron $\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$ (облучение в течение 10 мин) можно определять Au, In, Hg и Zn в пенополиуретановой матрице после концентрирования этих элементов из тиоцианатных сред.¹⁴ Отмечено, что облучение ППУ более одного часа приводит к разрушению полимера, а после облучения в H₂SO₄ — к полному его растворению. Описано³¹ определение золота в природных водах после его сорбции из 6 М HCl пенополиуретанами на основе простых эфиров. Перед нейтронно-активационным определением сурьмы ее выделяют с помощью ППУ, модифицированного диэтилдитиокарбаматом калия.²²⁷

8. Ферментативные методы

В ферментативных методах анализа ППУ используют в качестве полимерных носителей для иммобилизации ферментов. Предложен²⁵³ способ иммобилизации холинэстеразы, включающий захват фермента в крахмальный гель с последующим импрегнированием геля в ППУ-матрицу. Для определения токсичных веществ антихолинэстеразного действия (например, инсектицидов) в воздухе и жидких средах разработана²⁵⁴ аналитическая система, предусматривающая совмещение ферментного миниреактора и электрохимического датчика в одном узле. При прокачивании через мини-реактор анализируемой пробы воздуха или раствора ингибитор концентрируется на иммобилизованном ферменте и ингибирует его. Благодаря совмещению концентрирования и аналитической реакции в одном узле с датчиком повышается его чувствительность и сокращается время отклика. Предел обнаружения такой системой фосфорорганических инсектицидов составляет 0.1–4.5, а карбаминов — 0.5–20 $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$.

Разработан способ иммобилизации пероксидазы хрена^{255,256} и щелочной фосфатазы²⁵⁷ в пленке хитозана с последующим импрегнированием в ППУ. Способ применен для разработки высокочувствительных тест-методов определения ртути²⁵⁵ и ртутьорганических соединений.²⁵⁶ В качестве индикаторной реакции использовано окисление пероксидом водорода *o*-дианизидина в присутствии тиомочевины. Разработанная методика позволяет проводить определение ртути(II) на уровне 1 $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$; нижние границы определяемых содержаний метил-, этил- и фенилртуты соответственно равны 0.008, 0.01 и 25 мкмоль $\cdot\text{l}^{-1}$.

Описана²⁵⁷ тест-методика определения 0.05–10 000 $\text{нг}\cdot\text{мл}^{-1}$ свинца. При разработке этой методики учтено ингибирующее влияние свинца на активность щелочной фосфатазы, иммобилизованной на ППУ, в реакции гидролиза *n*-нитрофенилфосфата. Авторы указали, что по сравнению с полистиролом и хроматографической бумагой, использовавшимися для иммобилизации ферментов ранее, основными преимуществами ППУ являются длительный (1–1.5 года) срок сохранения активности ферментов; они также отметили хорошие метрологические характеристики разработанных методик.

9. Хроматографические методы

Наиболее важным применением ППУ в хроматографических методах анализа является концентрирование и выделение из вод и воздуха PAU,^{110–113,117,122,124} ПХБ,^{107,121,124,131,133,153} хлор- и фосфорсодержащих инсектицидов.^{127,128,133,134,152} Для определения органических соединений после концентрирования на ППУ используют газовую хроматографию (ГХ) и ВЭЖХ в сочетании с различными детекторами: пламенно-ионизационным (ПИД), электронного захвата (ДЭЗ), масс-спектрометрическим (МС), N/P-селективным, УФ- и флуоресцентным. Существующие хроматографические методы определения следовых количеств органических соединений состоят из нескольких этапов: концентрирования примесей на ППУ, их десорбции, упаривания растворителя и анализа концентрата.

Для десорбции сорбированных на ППУ соединений предложено использовать различные растворители: ацетон,^{11,107,110,117,152} гексан,^{107,133,134,153} метанол,¹¹⁷ смеси ацетона с гексаном,¹³³ диэтилового и петролейного эфиров.¹²¹ Чаще всего десорбцию с помощью растворителей проводят в аппарате Сокслета в течение 18–24 ч.^{107,113,115,116,118,130,132–134,149} Для интенсификации про-

цесса в некоторых случаях пробы подвергают воздействию ультразвука.¹²² Альтернативой длительной и неудобной процедуре десорбции соединений в аппарате Сокслета может оказаться сверхкритическая флюидная экстракция (СФЭ), позволяющая сократить время десорбции до 10–20 мин,^{124, 156} и метод, основанный на экстракции примесей небольшим объемом органического растворителя после сжатия ППУ до 10% от первоначального объема в специальной колонке.¹²³ В работе¹²³ показано, что достаточно 4 мл дихлорэтана или 6 мл 10%-ного раствора ацетона в гексане, чтобы количественно элюировать 18 ПАУ с образца ППУ, имеющего первоначальный объем 115 см³.

Концентрирование органических соединений из вод в большинстве случаев осуществляют в динамическом режиме; скорость потока при этом достигает 270 мл·мин⁻¹. Для концентрирования следовых количеств ПАУ в пробах воды большого объема (4–60 л) используют колонки, заполненные одной или несколькими цилиндрическими вставками из ППУ (45×45 мм).^{109, 110} Пробу воды, нагретую до 62±2°C, пропускают через колонку со скоростью 250±10 мл·мин⁻¹. Отмечено, что предварительное нагревание уменьшает потери ПАУ за счет соосаждения назвешенных частицах, присутствующих в анализируемых образцах вод.¹⁰⁹ Для большинства исследованных ПАУ, включая 3,4-бензипрен, степень извлечения составляет 90–98% для модельных образцов, приготовленных на основе дистиллированной воды, и 65–85% для реальных образцов питьевой и речных вод.^{109, 110} На примере 3,4-бензипрена показано, что сорбированные на ППУ образцы ПАУ устойчивы в течение 7 дней при температуре хранения 4°C.¹⁰⁹ Сорбированные ПАУ десорбируют последовательно ацетоном и циклогексаном и определяют с помощью ГХ с ПИД или ВЭЖХ с люминесцентным детектором.^{110, 111}

Оценена^{107, 126–128, 135} эффективность ППУ в качестве сорбентов для выделения ПХБ из природных вод на уровне 2–20 нг·л⁻¹ с целью их дальнейшего определения методом ГХ. При пропускании больших объемов проб (до 1790 л) через колонки, заполненные цилиндрами из ППУ (3.8×2.2 см) со скоростью 250 мл·мин⁻¹ с последующим элюированием ацетоном или гексаном в аппарате Сокслета ПХБ извлекаются на 80–100%. Изучено влияние скорости потока на степень извлечения органических соединений в динамических условиях. Отмечено, что увеличение скорости от 10 до 100 мл·мин⁻¹ не влияет на полноту извлечения ПХБ, в то время как повышение скорости потока до 250 мл·мин⁻¹ снижает степень извлечения до 30–60%.¹²⁸

Пенополиуретаны используют для концентрирования 13 хлороганических инсектицидов (ДДТ, линдан, алдрин и др.) и полихлорированных бифенилов при пропускании воды со скоростью 100 мл·мин⁻¹ через колонку (20×2 см), заполненную ППУ.^{127, 128} Поглощенные соединения десорбировали с колонки последовательно ацетоном и гексаном и определяли хроматографическими методами.

Для анализа воздуха разработаны пробоотборники нескольких типов, позволяющие достичь скорости потока 800 л·мин⁻¹ (см.^{117, 118, 121, 128, 133–135}). Пробоотборные устройства представляют собой трубы из нержавеющей стали, стекла или полимерных материалов, заполненные цилиндрическими вставками из ППУ, иногда в сочетании с другими сорбентами или со стекловолокнистыми фильтрами. Сорбенты перед использованием подвергают многочасовой (до 24 ч) очистке с помощью различных органических растворителей и воды в аппарате Сокслета.^{113, 117, 133, 134} Продемонстрированы большие возможности портативных пробоотборников на основе комбинаций ППУ с такими сорбентами, как Тенакс CG^{121, 135} и XAD-2^{118, 121, 128} для концентрирования ПАУ, ПХБ, хлор-, фосфор- и азотсодержащих инсектицидов в пробах город-

ского воздуха. При скорости пробоотбора 0.1–0.3 м³·мин⁻¹ степень извлечения соединений составляет не менее 75%.¹²¹ После десорбции в аппарате Сокслета смесью диэтилового и петролейного эфиров (15 : 85)¹¹¹ или 5%-ного диэтилового эфира в гексане¹³³ и упаривания растворителя концентрат анализировали различными хроматографическими методами: ВЭЖХ с УФ-детектором и ГХ с ДЗЭ, ПИД и Н/Р-селективными детекторами. Один из таких пробоотборников использован при определении хлороганических соединений в воздухе над Арктикой.¹³⁴ Пробы воздуха объемом от 300–600 м³ до 2000–4000 м³ прокачивали через пробоотборник в течение от 8 ч до 2–7 сут со скоростью потока 750–800 л·мин⁻¹. Твердые частицы задерживались на стекловолокнистом фильтре, а пары хлороганических соединений сорбировались на двух цилиндрических вставках из ППУ. Примеси десорбировали 100–300 мл гексана в течение 8 ч в аппарате Сокслета, затем растворитель частично удалили и определяли содержание примесей с применением методов ГХ с ДЭЗ, ГХ с МС и ВЭЖХ с УФ-детектором. Установлено, что в воздухе над Арктикой присутствуют различные изомеры ПХБ, ДДТ и других хлороганических соединений, концентрация которых составляет несколько пг·м⁻³.

Для определения ПАУ в воздухе на уровне нг·м⁻³ разработан¹¹³ метод, включающий следующие стадии: сорбционное концентрирование на ППУ в течение 24–48 ч при скорости потока 0.5 м³·мин⁻¹, последовательное элюирование пентаном и смесью 30%-ного дихлорметана в пентане, упаривание элюата и анализ концентрата методом ГХ с МС и ВЭЖХ с флуоресцентным детектором.

Описана¹¹⁷ методика выделения, концентрирования и идентификации в воздухе летучих мутагенов. Она включает сорбцию на ППУ, элюирование метанолом или ацетоном, удаление растворителей, биотестирование и анализ концентрата методом ГХ с МС и ВЭЖХ с флуоресцентным детектором.

Определение 18 ПАУ в выхлопных газах проводили после концентрирования в течение 20 мин на колонке, заполненной ППУ, и десорбции небольшим объемом дихлорметана или 10%-ного ацетона в гексане с применением ГХ с МС.¹²³

В работе¹²⁴ отмечена эффективность сочетания этапа десорбции примесей, сорбированных на ППУ, при помощи СФЭ и их последующего определения методом ГХ с МС. На основе такого сочетания разработана схема определения и идентификации ПАУ, ПХБ и *n*-алканов, содержащихся в выхлопных газах и сигаретном дыме. Схема предусматривает концентрирование органических примесей на ППУ с последующей десорбией флюидом CO₂ непосредственно на разделительную хроматографическую колонку и позволяет проводить газохроматографический анализ за время меньше одного часа.

10. Тест-методы

Высокая эффективность сорбционного концентрирования на ППУ многих соединений, достигаемая в ряде случаев интенсивная окраска сорбента, его доступность и низкая стоимость оказались привлекательными для использования ППУ в тест-методах анализа — простых и дешевых приемах обнаружения и определения веществ.²⁵⁸ Изменение цвета сорбента после проведения реакции указывает на присутствие определяемого компонента, а его содержание находят, сравнивая интенсивность окраски сорбента со шкалой, измеряя длину окрашенной зоны или время появления характерной окраски. Достоверность визуального детектирования в отдельных случаях удается повысить при помощи портативных минифотометров, регистрирующих светоотражение твердых образцов.

Впервые о возможности применения ППУ в тест-методах анализа упоминается в работе²¹⁸. Определение проводили после концентрирования элементов на хромопенах (термин введен Брауном²¹⁸) — ППУ, модифицированных фотометрическими реагентами. При контакте таких пен в виде небольших кубиков с анализируемым раствором изначально белый полимер приобретает характерную для данной фотометрической реакции окраску. Эти реакции очень чувствительны, например, при сорбции в статическом режиме в объеме анализируемой пробы не более 1–2 мл определяют десятые (Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{2+} , Mo^{2+}), а иногда и сотые доли (Ag^{+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , PO_4^{3-}) микрограмма примеси. Чувствительность определения повышается как минимум на порядок при сорбции Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Cr^{2+} и Mo^{2+} в динамическом режиме. Обнаружение металлов на уровне нескольких нанограммов в миллилитре достигается пропусканием относительно больших объемов раствора (~1 л) через колонку, заполненную хромопенами. Их использование обеспечивает большую чувствительность анализа, чем в случае импрегнированной бумаги или капельных реакций.^{205, 214, 218, 219, 230} Хромопены пригодны и для полуколичественного определения, включающего сравнение со стандартными цветовыми шкалами при сорбции в статическом режиме или измерение длины окрашенной зоны в колонке после пропускания испытуемого раствора. Обычно интенсивность окраски хромопен линейно связана с концентрацией металла в водном растворе.

Возможен и другой вариант использования этих сорбентов в тест-методах анализа, не связанный с приготовлением модифицированных ППУ. В работах^{105, 163, 165, 172, 180, 181} в качестве тест-систем использовали таблетки немодифицированных ППУ в комплекте с ампулами, содержащими раствор реагента. Воспроизводимость результатов визуального детектирования с помощью цветовой шкалы (s_c) варьирует в пределах 0.1–0.5. Тест-системы на основе ППУ для определения Co , Ni , Fe(III) , нитрит-ионов, свободного активного хлора, суммарного содержания фенолов, анионных и катионных ПАВ прошли метрологическую аттестацию и зарегистрированы в реестре типов тест-систем,²⁵⁹ наложен и их промышленный выпуск. Тест-системы на основе ППУ просты в изготовлении, надежны в работе и могут быть использованы для определения токсичных веществ в водах различных типов, включая питьевую и минеральные, в вытяжках из почв, соках. При необходимости тест-форма может быть сохранена и проанализирована в лабораторных условиях с применением спектроскопии диффузного отражения или, после десорбции соединений, методом ВЭЖХ.¹⁶⁵

VII. Заключение

Как следует из представленных данных, ППУ представляют значительный интерес для аналитической химии неорганических и органических соединений. Особенностью этих сорбентов является высокая эффективность в сочетании с универсальностью, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям, относительная дешевизна и доступность. Уникальные сорбционные свойства этих синтетических полимерных материалов в значительной степени обусловлены их ячеистой, мембранныподобной структурой, обеспечивающей доступ сорбируемых молекул внутрь сорбента, а также сочетанием разнообразных гидрофильных и гидрофобных активных центров и реакционноспособных концевых групп.

Области применения ППУ в аналитической химии разнообразны. Эти сорбенты применяют для концентрирования элементов и органических веществ из воды и воздуха, в спектроскопических, сорбционно-спектроскопических и хроматографических методах анализа. Показана перспектив-

ность использования ППУ в проточно-инжекционном анализе. Отмечены и другие области применения этих материалов, в том числе в качестве полимерных матриц для иммобилизации ферментов в ферментативных методах анализа.

Пенополиуретаны интересны не только с точки зрения практического использования, но и в чисто научном аспекте. На наш взгляд, возможности их применения в аналитической химии оценены недостаточно полно, поскольку большинство работ ориентировано на решение прикладных задач концентрирования веществ, и очень мало — на исследование физико-химических процессов, протекающих при сорбции. Незаслуженно мало внимания уделяется выявлению взаимосвязи между параметрами сорбции и свойствами сорбируемых молекул и оценке различных вкладов межмолекулярных взаимодействий сорбент—сорбат. Практически отсутствуют работы, связанные с изучением физико-химических свойств самих пенополиуретанов.

Значительный интерес представляет изучение гетерогенных химических реакций с участием поверхности ППУ. Это направление, успешно развивающееся в других областях химии, может дать важные результаты, позволяющие подойти к проблеме направленного изменения свойств ППУ за счет модификации их поверхности.

Можно надеяться, что ППУ будут все шире применяться в гибридных методах анализа, основанных на сочетании сорбционного концентрирования с последующим определением соединений в матрице сорбента при использовании спектроскопии диффузного отражения, люминесценции или рентгенофлуоресцентной спектроскопии, а также в тест-методах анализа.

Обзор написан при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-33102).

Литература

- Д.Х.Саундерс, К.К.Фриш. *Химия полиуретанов*. Химия, Москва, 1968
- H.J.M.Bowen. *J. Chem. Soc. A*, 1082 (1970)
- T.Braun, A.B.Farag. *Talanta*, **19**, 828 (1972)
- T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 265 (1972)
- T.Braun, J.D.Navratil, A.B.Farag. *Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science*. CRS Press, Boca Raton, FL, 1985
- T.Braun, A.B.Farag. *Talanta*, **22**, 699 (1975)
- T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **99**, 1 (1978)
- T.Braun. *Fr. J. Anal. Chem.*, **314**, 652 (1983)
- T.Braun. *Fr. J. Anal. Chem.*, **333**, 785 (1989)
- S.Palagyti, T.Braun. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **163**, 69 (1992)
- Ю.С.Липатов, Ю.Ю.Керча, Л.М.Сергеева. *Структура и свойства полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1970
- Ю.Ю.Керча. *Физическая химия полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1979
- Ю.Ю.Керча, В.Н.Ватулев. *Инфракрасные спектры и структура полиуретанов*. Наукова думка, Киев, 1987
- T.Braun, M.N.Abbas, A.Elek, L.Bakos. *J. Radioanal. Chem.*, **67**, 359 (1981)
- K.Jedrzejczak, V.S.Gaind. *Analyst*, **118**, 149 (1993)
- G.Seeber, M.R.Buchmeiser, G.K.Bonn, T.Bertsch. *J. Chromatogr. A*, **809**, 121 (1998)
- A.Vollrath, C.Hohl, H.G.Seiler. *Fr. J. Anal. Chem.*, **351**, 251 (1995)
- P.Panceran, P.Pernak. *Lab. Praxis*, **20**, 42 (1996); *Chem Abstr.*, **125**, 59936 (1996)
- G.Filardo, A.Galia, S.Gambino, G.Silvestri, M. Poidomani. *J. Supercrit. Fluid*, **9**, 234 (1996)
- H.D.Gesser, G.A.Horsfall. *J. Chim. Phys.*, **74**, 1072 (1977)
- V.S.K.Lo, A.Chow. *Talanta*, **28**, 157 (1981)
- H.J.M.Bowen. *Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **2**, 169 (1969)
- S.G.Dmitrienko, E.Ya.Gurariy. *Mendeleev Commun.*, **32** (1999)

24. Е.Я.Гурарий, С.Г.Дмитриенко, В.К.Рунов. *Хим. физика*, **18**, 30 (1999)
25. С.Г.Дмитриенко. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2001
26. Е.Н.Лысенко, Б.И.Набиванец, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **64**, 98 (1998)
27. R.Caletka, R.Hausbeck, V.Krivan. *Fr. J. Anal. Chem.*, **320**, 665 (1985)
28. R.Caletka, R.Hausbeck, V.Krivan. *Talanta*, **33**, 219 (1986)
29. R.Caletka, R.Hausbeck, V.Krivan. *J. Radioanal. Chem.*, **131**, 343 (1989)
30. X.Zhaochun, P.Zhengying, S.Lingfang. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **139**, 153 (1990)
31. P.Schiller, G.B.Cook. *Anal. Chim. Acta*, **54**, 364 (1971)
32. S.Sukiman. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **18**, 129 (1974)
33. R.Caletka, R.Hausbeck, V.Krivan. *Anal. Chim. Acta*, **229**, 127 (1990)
34. R.D.Oleschuk, A.Chow. *Talanta*, **43**, 1545 (1996)
35. H.D.Gesser, E.Bock, W.G.Baldwin, A.Chow, D.W.McBride, W.Lipinsky. *Sep. Sci.*, **11**, 317 (1976)
36. H.D.Gesser, G.A.Horsfall, K.M.Gough, B.Krawchuk. *Nature*, **268**, 323 (1977)
37. J.J.Oren, K.M.Gough, H.D.Gesser. *Can. J. Chem.*, **57**, 2032 (1979)
38. M.Drtil, J.Tölgessy, T.Braun. *Fr. J. Anal. Chem.*, **338**, 50 (1990)
39. В.Ф.Горлач, В.И.Набиванец, Т.В.Табенская, А.К.Боряк, В.В.Сухан, Л.В.Калабина. *Укр. хим. журн.*, **60**, 609 (1994)
40. R.D.Oleschuk, A.Chow. *Talanta*, **42**, 957 (1995)
41. M.S.Carvalho, J.A.Medeiros, A.W.Nobrega, J.L.Mantovano, V.P.A.Rocha. *Talanta*, **42**, 45 (1995)
42. R.A.Moore, A.Chow. *Talanta*, **27**, 315 (1980)
43. K.R.Koch, I.Nel. *Analyst*, **110**, 217 (1985)
44. K.F.G.Brackenbury, L.Jones, K.R.Koch. *Analyst*, **112**, 459 (1987)
45. S.G.Schroeder, A.Chow. *Talanta*, **39**, 837 (1992)
46. H.J.M.Bowen, A.J.Leach. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **128**, 103 (1988)
47. L.Jones, I.Nel, K.R.Koch. *Anal. Chim. Acta*, **182**, 61 (1986)
48. V.S.K.Lo, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **106**, 161 (1979)
49. J.J.Stewart, A.Chow. *Talanta*, **40**, 1345 (1993)
50. П.И.Михайлук, А.Ю.Назаренко, В.В.Сухан. *Журн. аналит. химии*, **46**, 2325 (1991)
51. Е.И.Целик, А.В.Егорова, С.В.Бельтюкова. *Журн. аналит. химии*, **52**, 760 (1997)
52. A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **33**, 182 (1986)
53. Y.A.Gawargious, M.N.Abbas, H.N.Hassan. *Anal. Lett.*, **21**, 1477 (1988)
54. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **153**, 319 (1983)
55. G.J.Moody, J.D.R.Thomas, M.A.Yarmo. *Anal. Proc.*, **20**, 132 (1983)
56. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **98**, 133 (1978)
57. M.P.Maloney, G.J.Moody, J.D.R.Thomas. *Analyst*, **105**, 1087 (1980)
58. A.Chow, G.T.Yamashita, R.F.Hamon. *Talanta*, **28**, 437 (1981)
59. R.F.Hamon, A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **29**, 313 (1982)
60. A.Chow, S.L.Ginsberg. *Talanta*, **30**, 620 (1983)
61. R.F.Hamon, A.Chow. *Talanta*, **31**, 963 (1984)
62. M.N.Abbas, N.B.El-Assy, S.Abdel-Moniem. *Anal Lett.*, **22**, 1555 (1989)
63. С.Г.Дмитриенко, О.А.Косырева, В.К.Рунов. В кн. *Современные методы аналитического контроля на промышленных предприятиях*. МДНТП им. Ф.Э.Дзержинского, Москва, 1991. С. 5
64. S.G.Dmitrienko, O.A.Kosyreva, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, **75** (1991)
65. А.с. 1673922 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 147 (1991)
66. В.Ф.Горлач, Т.В.Табенская, А.К.Боряк, З.И.Логвин, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **61**, 34 (1995)
67. Б.И.Набиванец, Е.Н.Лысенко, Т.А.Сухан, А.И.Зубенко, В.Ф.Горлач, В.В.Сухан. *Журн. общ. химии*, **69**, 192 (1999)
68. M.N.Abbas, A.Verter, T.Braun. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **54**, 17 (1982)
69. Пат. 1737317 Россия; *Бюл. изобрет.*, (20), 143 (1992)
70. Б.И.Набиванец, Е.Н.Лысенко, В.Ф.Горлач, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **64**, 18 (1998)
71. A.B.Farag, M.S.El-Shahawi, S.Farrag. *Talanta*, **41**, 617 (1994)
72. J.Liu, A.Chow. *Talanta*, **34**, 331 (1987)
73. T.Braun, M.N.Abbas. *Anal. Chim. Acta*, **134**, 321 (1982)
74. M.M.Saeed, S.M.Hasany, M.Ahmed. *Talanta*, **50**, 625 (1999)
75. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Anal. Chem.*, **53**, 1073 (1981)
76. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **31**, 431 (1984)
77. R.Caletka, R.Hausbeck, V.Krivan. *Talanta*, **33**, 315 (1986)
78. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **157**, 83 (1984)
79. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **31**, 189 (1984)
80. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **29**, 507 (1982)
81. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **30**, 487 (1983)
82. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Anal. Chim.*, **55**, 1094 (1983)
83. N.Chakrabarti, S.K.Roy. *Ind. J. Chem., Sect. A*, **28**, 1130 (1989)
84. D.S.Jesus, M.S.Carvalho, A.C.S.Costa, S.L.C.Ferreira. *Talanta*, **46**, 1525 (1998)
85. D.S.de Jesus, R.J.Cassella, S.L.C.Ferreira, A.C.S.Costa, M.S.Carvalho, R.E.Santelli. *Anal. Chim. Acta*, **366**, 263 (1998)
86. H.D.Gesser, B.M.Gupta. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic.*, **132**, 37 (1989)
87. T.C.Huang, D.H.Chen, M.C.Shieh, C.T.Huang. *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 1619 (1992)
88. A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **31**, 304 (1984)
89. D.Kundu, S.K.Roy. *Glass Technol.*, **31**, 64 (1990)
90. A.S.Khan, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **238**, 423 (1990)
91. A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **30**, 173 (1983)
92. A.S.Khan, A.Chow. *Anal Lett.*, **16**, 265 (1983)
93. A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **32**, 241 (1985)
94. A.B.Farag, M.N.Abbas, N.B.Al-Assy, H.E.El-Din. *Anal. Lett.*, **22**, 1765 (1989)
95. С.Г.Дмитриенко, Л.В.Гончарова, В.К.Рунов, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов. *Журн. физ. химии*, **71**, 2227 (1997)
96. A.S.Khan, W.G.Baldwin, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **146**, 201 (1983)
97. A.S.Khan, W.G.Baldwin, A.Chow. *Can. J. Chem.*, **65**, 1103 (1987)
98. P.Fong, A.Chow. *Talanta*, **39**, 825 (1992)
99. D.Kundu, S.K.Roy. *Talanta*, **39**, 415 (1992)
100. Н.А.Назаренко, Ж.Н.Грабовская, С.В.Цыганкова, С.В.Бельтюкова. *Журн. аналит. химии*, **48**, 61 (1993)
101. S.V.Beltyukova, N.A.Nazarenko, S.V.Tsygankova. *Analyst*, **120**, 1693 (1995)
102. N.Chakrabarti, S.K.Roy. *J. Indian Chem. Soc.*, **74**, 474 (1997)
103. Bhattacharya Swagata, S.K.Roy, A.K.Chakraborty. *Talanta*, **37**, 1101 (1990)
104. Пат. 1732224 Россия; *Бюл. изобрет.*, (17), 172 (1992)
105. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 600 (1996)
106. S.V.Beltyukova, G.Balamtsarashvili. *Talanta*, **42**, 1833 (1995)
107. H.D.Gesser, A.Chow, F.C.Davis. *Anal. Lett.*, **4**, 883 (1971)
108. L.Schumack, A.Chow. *Talanta*, **34**, 957 (1987)
109. J.Saxena, J.Kozuchowski, D.K.Basu. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 682 (1977)
110. D.K.Basu, J.Saxena. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 791 (1978)
111. D.K.Basu, J.Saxena. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 795 (1978)
112. B.K.Afgan, R.J.Wilkinson, A.Chow, T.W.Findley, H.D.Gesser, K.J.Srikameswaran. *Water Res.*, **18**, 9 (1984)
113. C.D.Keller, T.F.Bidleman. *Atmos. Environ.*, **18**, 837 (1984)
114. T.F.Bidleman, C.G.Simon, N.F.Burdick, F.You. *J. Chromatogr.*, **301**, 448 (1984)
115. F.You, T.F.Bidleman. *Environ. Sci. Technol.*, **18**, 330 (1984)
116. M.J.Kerkoff, T.M.Lee, E.R.Allen, D.A.Lundgren, J.D.Winefordner. *Environ. Sci. Technol.*, **19**, 695 (1985)
117. W.K.De Raat, F.L.Schulting, E.Burghardt, F.A.De Meijere. *Science Total Environ.*, **63**, 175 (1987)
118. J.C.Chuang, S.W.Hannon, N.K.Wilson. *Environ. Sci. Technol.*, **21**, 798 (1987)
119. J.F.Pankov. *Atmos. Environ.*, **23**, 1107 (1989)
120. S.L.Simonich, R.A.Hites. *Environ. Sci. Technol.*, **28**, 939 (1994)
121. M.T.Zaranski, G.W.Patton, L.L McConnell, T.F.Bidleman, J.D.Mulik. *Anal. Chem.*, **63**, 1228 (1991)

122. S.B.Hawthorne, D.J.Miller, J.I.Langenfeld, M.S.Krieger. *Environ. Sci. Technol.*, **26**, 2251 (1992)
123. R.L.Maddalena, T.E.McKone, N.Y.Kado. *Atmos. Environ.*, **32**, 2497 (1998)
124. S.B.Hawthorne, M.S.Krieger, D.J.Miller. *Anal. Chem.*, **61**, 736 (1989)
125. S.G.Dmitrienko, E.Ya.Gurariy, R.E.Nosov, Yu.A.Zolotov. *Anal. Lett.*, **34**, 425 (2001)
126. T.F.Bidleman, C.E.Olney. *Science*, **183**, 516 (1974)
127. P.R.Musty, G.Nickless. *J. Chromatogr.*, **120**, 369 (1976)
128. P.R.Musty, G.Nickless. *J. Chromatogr.*, **100**, 83 (1974)
129. R.G.Lewis, A.R.Brown, M.D.Jackson. *Anal. Chem.*, **49**, 1668 (1977)
130. C.G.Simon, T.F. *Anal. Chem.*, **51**, 1110 (1979)
131. C.Vannucchi, M.Berlincioni. *Am. Ind. Hyd. Assoc. J.*, **41**, 352 (1980)
132. N.F.Burdick, T.F.Bidleman. *Anal. Chem.*, **53**, 1926 (1981)
133. R.G.Lewis, K.E.MacLeod. *Anal. Chem.*, **54**, 310 (1982)
134. M.Oehme, H.Stray. *Fr. J. Anal. Chem.*, **311**, 665 (1982)
135. W.N.Billings, T.F.Bidleman. *Environ. Sci. Technol.*, **14**, 679 (1980)
136. C.Nerin, M.Martinez-Galera, J.L.Martinez, A.R.Tornes. *Fr. J. Anal. Chem.*, **352**, 609 (1995)
137. P.Fong, A.Chow. *Talanta*, **39**, 497 (1992)
138. С.Г.Дмитриенко, О.А.Косырева, И.В.Плетнев, О.И.Окина. *Журн. физ. химии*, **66**, 1421 (1992)
139. M.S.El-Shahawi, A.B.Farag, M.R.Mostafa. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 289 (1994)
140. M.S.El-Shahawi. *Talanta*, **41**, 1481 (1994)
141. K.Rzeszutek, A.Chow. *Talanta*, **46**, 507 (1998)
142. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, L.N.Pyatkovova. *Talanta*, **49**, 309 (1999)
143. U.S.Aithal, T.M.Aminabhavi. *J. Chem. Eng. Data*, **35**, 298 (1990)
144. M.A.Ahsan, S.G.Varma, M.H.George, J.A.Barrie. *Polym. Commun.*, **32**, 509 (1991)
145. K.M.Gough, H.D.Gesser. *J. Chromatogr.*, **115**, 383 (1975)
146. H.Yamasaki, K.Kumata. *Bunseki Kagaku*, **26**, 1 (1977)
147. R.S.Khinnavar, T.M.Aminabhavi. *J. Appl. Polym. Sci.*, **46**, 909 (1992)
148. J.F.Uthe, J.Reinke, H.O'Borodovich. *Environ. Lett.*, **6**, 103 (1974)
149. C.Turner, D.E.Glofety. *Anal. Chem.*, **49**, 7 (1977)
150. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi, M.Mashaly. *Anal. Sci.*, **5**, 415 (1989)
151. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi. *Fr. J. Anal. Chem.*, **324**, 59 (1986)
152. A.B.Farag, M.S.El-Shahawi. *J. Chromatogr.*, **552**, 371 (1991)
153. H.D.Gesser, A.B.Sparling, A.Chow, C.W.Turner. *J. Am. Water Work. Assoc.*, **65**, 220 (1973)
154. M.S.El-Shahawi, A.B.Farag, M.R.Mostafa. *Chromatographia*, **36**, 318 (1993)
155. M.S.El-Shahawi, A.M.Kiwan, S.M.Aldhaheri, M.H.Saleh. *Talanta*, **42**, 1471 (1995)
156. G.A.Mackay, R.M.Smith. *Analyst*, **118**, 741 (1993)
157. M.S.El-Shahawi, M.H.A.Kader, R.S.Almehrezi. *Anal. Sci.*, **13**, 633 (1997)
158. M.S.El-Shahawi, S.M.Aldhaheri. *Anal. Chim. Acta*, **320**, 277 (1996)
159. M.S.El-Shahawi. *J. Chromatogr. A*, **760**, 179 (1997)
160. A.Chow, W.Branach, J.Chance. *Talanta*, **37**, 407 (1990)
161. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Chem. Anal.*, **40**, 291 (1995)
162. R.Werbowsky, A.Chow. *Talanta*, **43**, 263 (1996)
163. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, A.V.Zhigulev, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Anal. Lett.*, **30**, 2541 (1997)
164. Пат. 207833 Россия; *Бюл. изобрет.*, (12), 230 (1997)
165. Е.Н.Мышак, С.Г.Дмитриенко, А.В.Жигулов, Е.Н.Шаповалова, О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 1036 (1997)
166. K.Rzeszutek, A.Chow. *Talanta*, **49**, 757 (1999)
167. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, Е.Н.Мышак, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **68**, 1295 (1994)
168. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, Е.Н.Мышак, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **71**, 317 (1997)
169. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, Н.В.Малиновская, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **71**, 709 (1997)
170. T.Tanaka, K.Hiroy, A.A.Kawahara. *Bunseki Kagaku*, **22**, 523 (1973)
171. Пат. 2041460 Россия; *Бюл. изобрет.*, (22), 228 (1995)
172. S.G.Dmitrienko, L.N.Pyatkovova, E.N.Myshak, V.K.Runov. *Mendeleyev Commun.*, 137 (1996)
173. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, Л.П.Бахаева, В.К.Рунов, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 493 (1996)
174. P.Fong, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **260**, 123 (1992)
175. Г.Д.Брыкина, В.В.Рыбалка, С.Г.Дмитриенко, О.А.Шпигун. *Журн. аналит. химии*, **49**, 178 (1994)
176. E.N.Thurman, M.S.Mills. *Solid-Phase Extraction. Principles and Practice*. Wiley, New York, 1998
177. J.J.Christensen, D.J.Eatough, R.M.Izatt. *Chem. Rev.*, **74**, 351 (1974)
178. S.Yanagida, K.Takahashi, M.Okahara. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1386 (1977)
179. T.Sotobayashi, T.Suzuki, S.Tonouchi. *Chem. Lett.*, **6**, 585 (1976)
180. С.Г.Дмитриенко, О.А.Свиридова, С.Б.Белоусова, Л.Н.Пяткова, Ю.А.Золотов. *Завод. лаборатория*, **66**, 10 (2000)
181. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatkovova, V.A.Zhukova, Yu.A.Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, **405**, 231 (2000)
182. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatkovova, E.N.Myshak, O.V.Shelmenkova, Yu.A.Zolotov. *Mendeleyev Commun.*, 244, (2000)
183. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **66**, 419 (1973)
184. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **65**, 115 (1973)
185. A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi, A.B.Farag. *Anal. Lett.*, **23**, 703 (1990)
186. R.Caletka, V.Krivan. *Fr. J. Anal. Chem.*, **321**, 61 (1985)
187. S.Olmez, M.Eral. *Biol. Tr. Elel. Res.*, **43**, 731 (1994)
188. S.Pearson, H.J.M.Bowen. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett.*, **96**, 499 (1985)
189. J.Korkisch, I.Steffan. *Solv. Ext. Ion Exch.*, **1**, 607 (1983)
190. K.Shakir, M.Aziz, S.G.Beheir. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **147**, 297 (1991)
191. K.Shakir, M.Aziz, S.G.Beheir. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **147**, 309 (1991)
192. Xie Chang-Sheng. *Acta Chim. Sinica*, **40**, 605 (1982)
193. M.Aziz, S.G.Beheir, K.Shakir. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **150**, 155 (1991)
194. M.Aziz, S.G.Beheir, K.Shakir. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **157**, 105 (1992)
195. K.Shakir, S.G.Beheir, M.Aziz. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **162**, 297 (1992)
196. T.Braun, E.Huszar, L.Bakos. *Anal. Chim. Acta*, **64**, 77 (1973)
197. Y.Toker, M.Eral, U.Hicsonmez. *Analyst*, **123**, 51 (1998)
198. H.D.Gesser, S.Ahmed. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **140**, 395 (1990)
199. K.Shakir, M.Aziz, S.G.Beheir. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **162**, 227 (1992)
200. M.Aziz, S.G.Beheir, K.Shakir. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **172**, 319 (1993)
201. M.M.Saeed, A.Rusheed, N.Ahmed, J.Tölgessy. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 2143 (1994)
202. M.M.Saeed, A.Rusheed, N.Ahmed. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **211**, 283 (1996)
203. M.M.Saeed, A.Rusheed, N.Ahmed. *J. Radioanal. Nucl. Chem. Artic*, **211**, 293 (1996)
204. M.Halmann, D.W.Lee. *Anal. Chim. Acta*, **113**, 383 (1980)
205. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi. *Talanta*, **29**, 789 (1982)
206. Пат. 1803838 Россия; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
207. D.S.Greogoire, A.Chow. *Talanta*, **22**, 453 (1975)
208. K.Srikameswaran, H.D.Gesser. *J. Environ. Sci. Health*, **13**, 415 (1978)
209. T.Braun, A.B.Farag, M.P.Malone. *Anal. Chim. Acta*, **93**, 191 (1977)
210. T.Braun, M.N.Abbas. *Anal. Chim. Acta*, **119**, 113 (1980)
211. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.E.M.Hassouna, M.N.Abdel-Rahman. *Anal. Sci.*, **3**, 541 (1987)

212. A.G.Hamza, A.B.Farag, T.A.Amierh. *Anal. Sci.*, **6**, 889 (1990)
213. M.S.El-Shahawi, R.S.Al-Mehrezi. *Talanta*, **44**, 483 (1997)
214. A.G.Hamza, A.B.Farag, A.Al-Herthan. *Microchem. J.*, **32**, 13 (1985)
215. T.Braun, S.Palagy. *Anal. Chem.*, **51**, 1697 (1979)
216. M.N.Abbas, N.B.El-Assy, S.Abdel-Moniem. *Anal. Lett.*, **22**, 2575 (1989)
217. A.Chow, D.Buksak. *Can. J. Chem.*, **53**, 1373 (1975)
218. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **73**, 301 (1974)
219. A.B.Farag, A.El-Wassef, H.Abdel-Rahman. *Acta Chim. Hung.*, **122**, 273 (1986)
220. L.Vuchkova, S.Arpadjan. *Talanta*, **43**, 479 (1996)
221. S.Arpadjan, L.Vuchkova, E.Kostadinova. *Analyst*, **122**, 243 (1997)
222. D.Aтанасова, V.Stefanova, E.Russeva. *Talanta*, **45**, 857 (1998)
223. A.Alexandrova, S.Arpadjan. *Analyst*, **118**, 1309 (1993)
224. A.Alexandrova, S.Arpadjan. *Anal. Chim. Acta*, **307**, 71 (1995)
225. T.Braun, M.N.Abbas, L.Bakos, A.Elek. *Anal. Chim. Acta*, **131**, 311 (1981)
226. T.Braun, M.N.Abbas, S.Torok, Z.Szokefalvi-Nady. *Anal. Chim. Acta*, **160**, 277 (1984)
227. I.Valente, H.J.M.Bowen. *Analyst*, **102**, 842 (1977)
228. J.Rigas, G.Holezyova, M.N.Palagy. *Fr. J. Anal. Chem.*, **334**, 668 (1989)
229. M.Matherny, G.Maceyko. *Fr. J. Anal. Chem.*, **340**, 178 (1991)
230. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi. *Analyst*, **106**, 809 (1981)
231. Пат. 1803837 Россия; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
232. Пат. 1803839 Россия; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
233. A.B.Farag, M.A.Morsi, S.A.Ibrahim. *Indian J. Chem., Sect. A*, **25**, 882 (1986)
234. A.B.Farag, A.M.A.Helmy, M.S.El-Shahawi, S.Farrag. *Analisis*, **17**, 478 (1989)
235. B.B.Sухан, А.Ю.Назаренко, П.И.Михайлук. *Укр. хим. журн.*, **56**, 43 (1990)
236. A.S.Khan, W.G.Baldwin, A.Chow. *Can. J. Chem.*, **59**, 1490 (1981)
237. А.В.Киселев. *Журн. физ. химии*, **41**, 2470 (1967)
238. Е.Н.Лысенко, Б.И.Набиванец, В.В.Сухан, В.Ф.Горлач. *Химия и технол. воды*, **19**, 254 (1997)
239. В.В.Сухан, Б.И.Набиванец, О.М.Трохименко, Е.Н.Лысенко, В.Ф.Горлач. *Укр. хим. журн.*, **64**, 121 (1998)
240. M.S.Carvalho, J.C.S.Fraga, K.C.M.Neto, E.O.S.Filho. *Talanta*, **43**, 1675 (1996)
241. R.J.Cassella, R.E.Santelli, A.C.Branco, V.A.Lemos, S.L.C.Ferreira, M.S.de Carvalho. *Analyst*, **124**, 805 (1999)
242. S.L.C.Ferreira, D.S.Jesus, R.J.Cassella, A.C.S.Costa, M.S.Carvalho. *Anal. Chim. Acta*, **378**, 287 (1999)
243. R.J.Cassella, S.Garrigus, R.E.Santelli, M.Guardia. *Talanta*, **52**, 717 (2000)
244. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, О.А.Косырева, Е.Я.Гуварий, И.Л.Колядкина, В.К.Рунов. *Вестн. МГУ. Серия 2. Химия*, **37**, 367 (1996)
245. С.Г.Дмитриенко, Л.В.Гончарова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **53**, 914 (1998)
246. S.G.Dmitrienko, L.V.Goncharova, A.V.Zhigulev, R.E.Nosov, N.M.Kuzmin, Yu.A.Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, **373**, 131 (1998)
247. Л.В.Гончарова, С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, С.В.Макарова, Ю.А.Золотов. *Завод. лаборатория*, **66**, 9 (2000)
248. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 420 (1995)
249. Е.В.Логинова, С.Г.Дмитриенко, В.К.Рунов, Т.Г.Иорданиди, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 423 (1995)
250. V.A.Lemos, S.L.C.Ferreira. *Anal. Chim. Acta*, **441**, 281 (2001)
251. R.J.Cassella, D.T.Bitencourt, A.G.Branco, S.L.C.Ferreira, D.S.de Jesus, M.S.Carvalho, R.E.Santelli. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14**, 1749 (1999)
252. M.S.Carvalho, M.J.F.Dominques, J.L.Mantovano, E.Q.S.Filho. *Spectrochim. Acta, Part B*, **53**, 1945 (1998)
253. E.K.Bauman, L.H.Goodson, G.G.Guilbault, D.N.Kramer. *Anal. Chem.*, **37**, 1378 (1965)
254. L.H.Goodson, W.B.Jacobs, A.W.Davis. *Anal. Biochem.*, **51**, 362 (1973)
255. I.A.Veselova, T.N.Shekhtovtsova. *Anal. Chim. Acta*, **392**, 151 (1999)
256. I.A.Veselova, T.N.Shekhtovtsova. *Mendeleev Commun.*, 248 (1999)
257. I.A.Veselova, T.N.Shekhtovtsova. *Anal. Chim. Acta*, **413**, 95 (2000)
258. Ю.А.Золотов. *Вестн. РАН*, **67**, 508 (1997)
259. Ю.А.Золотов, М.М.Залетина. *Партнеры и конкуренты*, 30 (2000)

FOAMED POLYURETHANES IN CHEMICAL ANALYSIS: SORPTION OF VARIOUS SUBSTANCES AND ITS ANALYTICAL APPLICATIONS

S.G.Dmitrienko, Yu.A.Zolotov

*Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)939-4675*

Data on sorption properties of foamed polyurethanes including their modified forms are surveyed. Examples of application of foamed polyurethanes for the separation and collection of inorganic and organic compounds are given. The mechanisms of sorption on polyurethane foams described in the literature are analysed. Advances in the development of combined and hybrid methods of analysis with the use of these sorbents are discussed.

Bibliography — 259 references.

Received 19th November 2001