

Сорбционное концентрирование микрокомпонентов для целей химического анализа

Ю.А.Золотов, Г.И.Цизин, Е.И.Моросанова, С.Г.Дмитриенко

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

Обобщены сведения о методологии сорбционного концентрирования, приведены основные понятия и количественные параметры. Рассмотрены подходы к концентрированию, представлен материал о характеристиках различных сорбентов. Приведены примеры применения целлюлозных, стирол-дивинилбензолных сорбентов с привитыми комплексообразующими группировками, пенополиуретанов, нековалентно модифицированных силикагелей, в том числе полученных золь-гель-методом, для концентрирования неорганических и органических веществ и разработки комбинированных и гибридных методов анализа.

Библиография — 357 ссылок.

Оглавление

I. Введение	41
II. Теоретические основы выбора сорбционных систем для концентрирования в динамическом режиме	42
III. Концентрирование ионов металлов на полимерных сорбентах с конформационно подвижными аминокарбоксильными группировками	46
IV. Концентрирование на пенополиуретанах	51
V. Концентрирование на нековалентно модифицированных кремнеземах	55
VI. Заключение	62

I. Введение

Сорбционные, в частности ионообменные, методы выделения, разделения и концентрирования веществ широко используются в химической и гидрометаллургической технологии. Высокая эффективность сорбционных процессов в сочетании с их технологичностью обеспечивают соответствующим методам приоритетное развитие. Сорбционные процессы в значительных масштабах используют и в аналитической химии, например в хроматографии. Существенное место занимают сорбционные методы при решении задач аналитического концентрирования.

К концентрированию микрокомпонентов при их определении прибегают прежде всего в тех случаях, когда чувствительность методов прямого определения этих компонентов недостаточна. Концентрирование также необходимо, если компонент распределен в анализируемом образце негomo-

генно. Кроме того, при использовании физических методов анализа концентрирование дает возможность обойтись без большого числа образцов сравнения, в том числе стандартных образцов, поскольку в результате концентрирования можно получать концентраты на единой основе, например на угольном порошке (в случае атомно-эмиссионного анализа). В процессе концентрирования удобно также вводить так называемые внутренние стандарты, если они нужны. Поэтому методы концентрирования в современной аналитической химии играют чрезвычайно важную роль.

Развитие методов концентрирования, особенно в последние два десятилетия, продемонстрировало значительные достоинства сорбционного концентрирования — относительно нетрудоемкого процесса, обеспечивающего высокие коэффициенты концентрирования веществ. Интересен, в частности, динамический вариант этого метода, устраняющий необходимость разделения фаз после концентрирования и открывающий возможность автоматизации всего цикла анализа, включая стадию пробоподготовки.

Сорбционному концентрированию следовых количеств неорганических и органических соединений посвящены тысячи оригинальных публикаций. Общие вопросы этой проблемы рассмотрены в ряде монографий.^{1–5} С использованием сорбционного концентрирования разработаны комбинированные и гибридные методы анализа объектов окружающей среды, промышленных, геологических и биологических объектов. В то же время актуальным остается поиск и создание новых сорбентов с заданными свойствами для количественного извлечения различных веществ из разнообразных объектов. Не менее важен поиск новых подходов к определению соединений после их сорбционного выделения, в том числе непосредственно в фазе сорбента, и разработка экспрессных, чувствительных и простых методов определения.

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

Телефон: (095)939 – 5564, e-mail: zolotov@analyt.chem.msu.ru

Г.И.Цизин. Доктор химических наук, ведущий научный сотрудник той же кафедры. Телефон: (095)939 – 5518,

e-mail: tsisin@analyt.chem.msu.ru

Е.И.Моросанова. Доктор химических наук, доцент той же кафедры.

Телефон: (095)939 – 1056, e-mail: e_morosanova@mtu-net.ru

С.Г.Дмитриенко. Доктор химических наук, профессор той же кафедры. Телефон: (095)939 – 4608,

e-mail: dmitrienko@analyt.chem.msu.ru

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

Дата поступления 17 апреля 2003 г.

В данном обзоре на основе литературного материала и исследований авторов изложена методология сорбционного концентрирования неорганических и органических соединений, рассмотрены особенности сорбции различных веществ на разных сорбентах, обсуждены подходы к рациональному сочетанию методов концентрирования с методами последующего определения, освещено использование сорбционного концентрирования в анализе разнообразных объектов. Основу обзора составили собственные работы авторов, выполненные при участии их коллег в лаборатории концентрирования кафедры аналитической химии Химического факультета МГУ. Цель статьи — привлечь внимание к современным сорбционным методам концентрирования, дать характеристику перспективных сорбентов, показать их достоинства и недостатки.

II. Теоретические основы выбора сорбционных систем для концентрирования в динамическом режиме

Выше уже упоминались некоторые достоинства динамического концентрирования. Для расширения возможностей этого метода можно также использовать неравновесные условия при сорбции в динамическом режиме. Например, возможно повышение селективности извлечения компонента за счет кинетических особенностей его сорбции, а также увеличение эффективности концентрирования при извлечении неравновесных форм компонентов. Несмотря на перспективность последних подходов, они пока мало разработаны.

Последние 15–20 лет интенсивно развиваются проточные методы анализа, включающие стадию динамического сорбционного концентрирования (так называемый проточный, или «on-line», вариант). В этом случае сорбция, десорбция и определение компонентов осуществляются в циклическом режиме, причем предполагается многократное использование сорбента без изменения его свойств. Однако не все методы определения могут быть осуществлены в проточном варианте; несмотря на привлекательность такого подхода, его нельзя реализовать, например, при нейтронно-активационном или рентгенофлуоресцентном определении химических элементов. Следует также отметить, что необходимость десорбции неизбежно приводит к разбавлению концентрата, к его размыванию (дисперсии) в потоке при доставке в проточный детектор. Кроме того, проточное концентрирование целесообразно использовать только в том случае, когда время концентрирования соизмеримо со временем последующего детектирования, в противном случае возрастают непродуктивные затраты за счет «холостой» работы детектора. Это особенно ощутимо при использовании дорогостоящего оборудования и ценных расходных материалов, например инертных газов.

Таким образом, для достижения высоких коэффициентов концентрирования, а также при невозможности применения проточных детекторов целесообразно использовать «off-line» вариант динамического концентрирования, при котором стадии концентрирования и определения независимы и разделены во времени. «Off-line» методы трудно автоматизировать, однако они обладают определенными достоинствами и имеют право на существование. Например, многие молекулярно-спектроскопические, атомно-спектроскопические и электрохимические методы предъявляют похожие требования к макросоставу концентратов при определении токсичных элементов («тяжелых металлов») в объектах окружающей среды и пищевых продуктах. При концентрировании этих элементов должны быть отделены основные матричные элементы пробы, в первую очередь щелочные и щелочноземельные металлы, а также органические вещества, например фульвокислоты. При использовании эффективных сорбентов «off-line» методы концентрирования могут обес-

печить разработку унифицированных процедур пробоподготовки. После технически простого динамического «off-line» сорбционного концентрирования проб вод разных типов, вытяжек из почв и растений и т.д. получают жидкие или твердые концентраты, которые пригодны для длительного хранения и транспортировки и которые можно проанализировать многими методами.

Возможность решения задач концентрирования в «off-line» и «on-line» режимах определяется свойствами сорбента или, строго говоря, соотношением свойств всех компонентов сорбционной системы, в которую входят сорбент, растворитель (обычно вода), растворенные компоненты, включая концентрируемый микрокомпонент. Учитывая неоднородность сорбентов, многокомпонентность растворов при решении реальных задач, а также разнообразие и сложность протекающих в неравновесных условиях динамического концентрирования химических процессов и процессов массопереноса, следует признать, что строгое описание сорбционных систем — задача чрезвычайно сложная. Однако без ее решения затруднен корректный выбор эффективных сорбентов и систем концентрирования в целом. Такой выбор в большинстве случаев выполняется эмпирически, с учетом химических свойств функциональной группировки сорбентов, механических свойств сорбентов и других данных. Это трудоемкая работа, требующая скрининга свойств сорбционных систем. Подтверждением тому являются десятки тысяч публикаций по использованию различных сорбентов для динамического концентрирования элементов. Учитывая, что в большинстве из них описаны методы концентрирования небольшого числа элементов из весьма ограниченного круга растворов, можно сказать, что для решения весьма близких задач предложены сотни разных вариантов.

В то же время в хроматографии и химической технологии — областях, традиционно использующих сорбционные процессы, — разработаны математические модели, устанавливающие взаимосвязь между физико-химическими свойствами сорбента, извлекаемого микрокомпонента и другими параметрами сорбции.^{6,7} Накоплен обширный экспериментальный материал по исследованию физико-химических свойств сорбционных систем. Развитие теоретических основ динамического сорбционного концентрирования с использованием этих моделей позволит свести к минимуму объем экспериментальных исследований при выборе сорбентов для концентрирования элементов, наметить пути разработки (синтеза) новых эффективных сорбентов, предложить расчетные методы оптимизации условий эксперимента.⁸

1. Параметры динамического сорбционного концентрирования

Как и любой другой метод концентрирования, динамическое сорбционное концентрирование характеризуется следующими основными параметрами.^{1,4}

1. Коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$, определяемый как отношение концентрации компонента (элемента) в концентрате к его концентрации в исходном образце. Для случая, когда концентратом является фаза сорбента, $K_{\text{конц}} = c_{\text{ТВ}} / c_{0\text{Ж}}$ ($c_{\text{ТВ}}$ — средняя концентрация микрокомпонента в объеме сорбента, $c_{0\text{Ж}}$ — начальная концентрация микрокомпонента в растворе).

2. Степень извлечения микрокомпонента R — отношение количества вещества в концентрате $m_{\text{ТВ}}$ к его количеству в объеме исходного раствора $m_{0\text{Ж}}$ ($R = m_{\text{ТВ}} / m_{0\text{Ж}}$). Существенно, чтобы величина R не менялась при концентрировании микрокомпонента из растворов различного состава, в противном случае при определении компонента комбинированным методом, включающим стадию концентрирования, нельзя использовать градуировочные зависимости, построенные на «чистых» растворах.

3. Производительность концентрирования. Эта величина определяется временем стадии концентрирования $t_{\text{конц}}$. В идеальном случае $t_{\text{конц}}$ не должно превышать времени последующего инструментального определения микрокомпонента. При использовании современных инструментальных методов анализа, характеризующихся высокой производительностью (свыше 100 элементоопределений в час), этот параметр становится не менее важным, чем два предыдущих. В ряде случаев именно он определяет возможность использования системы для динамического концентрирования.^{9–14}

4. Факторы, характеризующие увеличение аналитического сигнала. В проточных системах анализа сорбционное концентрирование часто характеризуют параметрами, отражающими увеличение аналитического сигнала за счет концентрирования, например, коэффициентом обогащения EF (Enrichment Factor).^{9,14,15} Величину EF рассчитывают как отношение аналитических сигналов, полученных после концентрирования и до него,^{16,17} либо как отношение большей и меньшей концентраций определяемого вещества, которым соответствует одинаковая величина аналитического сигнала без концентрирования и после него.¹⁸ Предложено также определять EF как отношение коэффициентов чувствительности метода определения, достигаемых после концентрирования и без него.¹⁹ Отметим, что в проточных системах, включающих стадии десорбции и детектирования, увеличение аналитического сигнала не определяется только величиной коэффициента концентрирования, а является интегральной характеристикой всего аналитического цикла. В последнем случае EF правильнее называть коэффициентом увеличения аналитического сигнала (Enhancement Factor).⁹

Динамическое сорбционное концентрирование можно также характеризовать интегральным критерием — эффективностью концентрирования CE , которая первоначально была определена как произведение коэффициента обогащения, достигаемого за счет концентрирования, и производительности анализа (Sampling Frequency, мин^{-1}).^{13,14} В соответствии с данной формулировкой величина CE независима от методов концентрирования и детектирования, и ее можно использовать для сравнения эффективности различных систем проточного анализа.^{9,14}

Сорбционное концентрирование в динамических условиях характеризуется значительно большей величиной CE , чем в статических. В статических условиях CE , как правило, не превышает 4 мин^{-1} , в то время как в системах проточного анализа CE достигает $30–60 \text{ мин}^{-1}$ и более.^{9,14} Отмечено,⁹ что при использовании современных спектроскопических методов минимальное значение CE , при котором «on-line» концентрирование экономически оправдано по сравнению с концентрированием в «off-line» варианте, составляет около 8 мин^{-1} .

В то же время данное определение CE не позволяет выделить вклад собственно стадии концентрирования в общую эффективность проточной системы анализа. Кроме того, величина CE не учитывает степень извлечения микрокомпонента. Авторами данного обзора предложено определять CE для стадии концентрирования как коэффициент концентрирования, достигаемый в единицу времени при заданной степени извлечения микрокомпонента.⁸ Заметим, что в такой формулировке эффективность концентрирования пропорциональна отношению объемной скорости пропуска раствора (w) к объему слоя сорбента ($V_{\text{сорб}}$),

$$CE = \frac{Rw}{V_{\text{сорб}}}. \quad (1)$$

Таким образом, величина CE по существу характеризует эффективную производительность сорбционного концентрирования. Отметим, что для колонки с постоянной площадью сечения S отношение объемной скорости пропуска жид-

кой фазы к объему слоя сорбента равно отношению линейной скорости жидкой фазы v к длине слоя сорбента x_0 . Это легко увидеть, если разделить числитель и знаменатель в выражении (1) на площадь сечения колонки S .

2. Сравнение эффективности сорбционных систем

Сравнение сорбционных систем в динамических условиях, а также определение оптимальных условий сорбции предполагает выбор критериев, характеризующих эффективность таких систем. Для этого используют различные параметры, в том числе коэффициент концентрирования ($K_{\text{конц}}$, R , динамическую емкость «до проскока», $t_{\text{конц}}$, CE). Эти параметры не являются независимыми,⁹ поэтому эффективные системы и оптимальные условия концентрирования обычно выбирают следующими способами.²⁰

1. Варьируют один из параметров с ограничениями на другие. Этот способ нашел применение при проектировании технологических установок малой производительности.

2. Составляют обобщенный критерий оптимальности. В технологии таким критерием является экономический, учитывающий вклад всех параметров системы посредством удельных затрат.^{20,21}

При определении оптимальных условий динамического сорбционного концентрирования также выделяют варьируемые параметры (обычно длину слоя и размер частиц сорбента, диаметр колонки, скорость пропускания раствора). Условия концентрирования выбирают экспериментальными или расчетными методами, исходя из конкретной задачи и устанавливая ограничения на большинство параметров. Как и в статическом варианте сорбции, прежде всего выбирают оптимальные значения параметров, определяющих характер химических взаимодействий в системе: функциональные группировки сорбента, величину pH, состав раствора и др.^{9–14} Не менее важны масса сорбента, размеры и форма его слоя, скорость пропускания раствора (оптимальные значения этих параметров определяли авторы многих работ).

В проточных сорбционно-спектроскопических системах в качестве критерия оптимальности наиболее часто используют отношение сигнал/шум, непосредственно связанное с EF .^{9–12} С помощью этого критерия определяли оптимальную скорость пропускания раствора при «on-line» концентрировании кобальта на оксиде алюминия, модифицированном нитрозо-R-солью;²² семи элементов на целлюлозном сорбенте с группировками этилендиаминтриуксусной кислоты,²³ сурьмы на сорбенте CPG-8Q (стекле с контролируемым размером пор и группировками 8-гидроксифенола).²⁴ В последнем случае дополнительным ограничительным критерием была степень извлечения R . Оптимальное количество сорбента и диаметр его слоя при постоянной длине определяли при «on-line» концентрировании свинца на основном оксиде алюминия;²⁵ Cd, Cu, Ni и Pb на сорбенте Resin 122,²⁶ тех же элементов в виде комплексов с диэтилдитиокарбаматом на силикагеле C_{18} ;²⁷ Al, Cr(III), Fe(III), Ti(IV) и V(IV) на сорбенте Muromac A-1.²⁸ Отмечен существенный вклад гидродинамических факторов в формирование аналитического сигнала.²⁹

Авторы ряда работ^{30–38} для сравнения эффективности систем с различными сорбентами в динамических условиях использовали степень извлечения микрокомпонента R . Следует, однако, отметить, что такое сравнение оправдано только в том случае, когда прочие условия (размеры и форма слоя сорбента, скорость пропускания раствора, достигаемый коэффициент концентрирования) одинаковы для всех рассматриваемых систем, что выполнялось далеко не всегда.^{30,31}

При сравнении эффективности динамических сорбционных систем по степени извлечения микрокомпонента накладывали ограничение на $K_{\text{конц}}$. Так, определяли оптимальную скорость потока пробы при проточном концентрировании

восьми элементов в виде комплексов с 7-иод-8-гидроксиминолин-5-сульфокислотой на анионообменной смоле BioRad AG MP 1;³⁰ с 8-гидроксиминолином на Amberlite XAD-2³¹ или с бис(карбоксиметил)дитиокарбаматом на Amberlite XAD-4;³² десяти элементов на сорбентах Chelex-100³³ и Amberlite XAD-2, модифицированном 1-(2-тиазолилазо)-2-нафтолом;³⁴ шести элементов из морской воды в виде дитиокарбаматов на $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$, Amberlite XAD-2 и XAD-7;³⁵ Mo и W на анионообменнике Amberlite IRA-93;³⁶ Pb на сорбенте Spheron-oxine;³⁷ Mn на виниловом геле с иммобилизованным 8-гидроксиминолином.³⁸

Степень извлечения микрокомпонентов использовали в качестве критерия эффективности при выборе оптимального количества сорбента и размеров колонки.^{31,38} Определив степень извлечения нескольких элементов, сравнивали эффективность четырех сорбентов в динамических условиях.²⁹ С использованием этого критерия определяли оптимальное количество сорбента, длину и площадь сечения его слоя при концентрировании кадмия из почвенных вытяжек,³⁹ а также различных форм меди и свинца из природных вод в виде дитиокарбаматов на $\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$.²⁷

С величиной R связана емкость системы «до проскока» — количество вещества, извлекаемое сорбентом до момента времени, в который степень извлечения падает ниже заданной величины.⁴⁰ Для большинства задач принимают значение $R = 0.95$. Отношение достигнутой средней концентрации микрокомпонента a к его равновесной концентрации a_0 в твердой фазе характеризует долю емкости сорбента, израсходованную до момента «проскока» (динамическую емкость сорбента «до проскока»). В работах^{40–44} этот параметр использовали при сравнении эффективности различных систем. Величина динамической емкости «до проскока» зависит, в частности, от размеров и формы слоя сорбента, скорости пропускания раствора (вид этой зависимости определяли только в отдельных случаях⁴⁰). Отмечено, что при использовании микроколонок с большим отношением длина/диаметр достигаются более полное извлечение микрокомпонента и большая емкость «до проскока», особенно при высоких значениях CE .⁴⁰

В качестве критерия эффективности использовали также величину CE , при этом вводили ограничения на $K_{\text{конц}}$ и R . Таким образом сравнивали эффективность сорбентов Chelex-100, CPG-8Q и Resin 122 при концентрировании тяжелых металлов;⁴⁵ определяли оптимальную скорость потока раствора при концентрировании золота на Amberlite XAD-7 и XAD-8,⁴⁶ кобальта и кадмия на CPG-8Q.⁴⁷ В последнем случае определяли также оптимальное количество сорбента и форму его слоя.

В ряде работ задачу оптимизации геометрических параметров и гидродинамического режима работы микроколонок-реакторов при определении физиологически активных соединений по продуктам реакции в проточно-инжекционных системах решали с использованием расчетных методов. Формирование аналитического сигнала в проточно-инжекционных системах описывали с использованием послойных моделей.^{48–51} Критерием эффективности служила производительность анализа, аналогом степени извлечения — степень конверсии вещества, а приближенным аналогом коэффициента концентрирования — величина аналитического сигнала. Эффективность работы реактора оценивали по величине аналитического сигнала (определяемой степенью конверсии аналита и продольной дисперсией его зоны); на производительность системы накладывали ограничения. После экспериментального определения параметров послойных моделей рассчитывали оптимальный объем реактора, его внутренний диаметр и диаметр гранул наполнителя, скорость пропускания раствора.⁵¹ Накладывая дополнительное ограничение на гидродинамическое сопротивление, рассчитывали оптимальный размер и длину реактора, а также соответствующие им расходы реагентов и

пробы. На основании рассчитанных параметров проводили сравнение эффективности реакторов различных типов.⁴⁹ Сформулированы общие принципы их конструирования.⁵⁰ Отмечена возможность влияния скорости химических реакций,^{48, 50, 51} а также значительный вклад продольной дисперсии в процессы формирования аналитического сигнала в этих системах. При использовании аналитического сигнала в качестве критерия эффективности для проточно-инжекционных систем последний фактор может иметь решающее значение. Это указывает на необходимость отдельно рассматривать и, возможно, оптимизировать не только стадию сорбционного концентрирования, но и последующую десорбцию.

Моделирование динамики сорбции применяли также для расчета количества сорбента и времени сорбции при динамическом концентрировании палладия и платины на сорбенте ПОЛИОРГС XI-N⁵² на основании предварительно определенных физико-химических параметров. Для расчета задавали требуемые скорость пропускания раствора и степень извлечения. Отмечено хорошее совпадение расчетных и экспериментально определенных параметров.

Таким образом, динамическое сорбционное концентрирование характеризуется совокупностью параметров, находящихся в сложной зависимости друг от друга и от физико-химических свойств системы. Поэтому при сравнении эффективности различных динамических сорбционных систем эти параметры необходимо рассматривать совместно (так поступал, в частности, автор работы⁹). Поиск оптимальных условий концентрирования (области максимальной эффективности сорбционной системы) проводили как эмпирически, так и с использованием различных теоретических моделей.

Для выявления корректных критериев сравнения эффективности динамических сорбционных систем концентрирования авторами данного обзора предложено использовать математические модели динамики сорбции.^{6–8}

3. Математические модели динамики сорбции

Сорбция в динамических условиях — сложный гетерогенный процесс, включающий несколько последовательных стадий:^{6,7} перенос сорбируемого вещества в растворе к поверхности сорбента; перенос этого вещества в фазе сорбента к точке, в которой проходит химическая реакция; химическая реакция между веществом и функциональными группировками сорбента; перенос продуктов реакции в фазе сорбента; перенос продуктов реакции от поверхности сорбента в объем раствора. Полное математическое описание протекающих в системе процессов подразумевает учет вклада каждой из этих стадий в общую скорость массообмена, что является весьма сложной задачей. Предложенные для описания сорбции математические модели включают три уравнения: дифференциальные уравнения материального баланса и кинетики, а также уравнение равновесия (изотермы) с начальными и граничными условиями.⁷ Модели, построенные таким образом и являющиеся в достаточной степени детализированными, называют детерминированными. Во многих случаях возможно их упрощение путем усреднения концентраций сорбируемого вещества по некоторому объему системы. Получаемые при этом модели называют агрегированными.^{7,20} Если концентрации микрокомпонента в растворе усредняют по некоторому объему жидкой фазы, то такие модели называют послойными.^{20,53} Послойный метод используют для описания динамики сорбции смесей веществ, когда совместный учет всех кинетических параметров не представляется возможным.^{7,20} Применительно к хроматографическим системам он широко распространен под названием метода «теоретических тарелок».

Методы решения систем дифференциальных уравнений в частных производных, описывающих динамику сорбции,

хорошо разработаны и изложены в ряде монографий.^{54, 55} Аналитические решения получены только для предельных случаев линейной и прямоугольной изотерм сорбции, внешне- и внутридиффузионной кинетики.⁵⁴ В более сложных случаях используют приближенные и численные методы.^{56, 57} Разработанные алгоритмы реализованы в виде компьютерных программ. С их использованием могут быть получены решения для всех случаев диффузионной кинетики (для внешней, внутренней и смешанной диффузии разработаны соответствующие компьютерные программы).^{58–64} Численные решения задачи внешедиффузионной динамики при линейной изотерме сорбции табулированы.⁶⁴

4. Применение математической модели динамики сорбции для описания задач концентрирования

Сорбцию в динамических условиях широко используют в различных областях, в первую очередь для выделения, концентрирования и разделения веществ. Однако в соответствии с решаемыми задачами критерии эффективности сорбционных систем в разных областях существенно различаются. Например, при решении большинства технологических задач основным обобщенным критерием являются «удельные приведенные затраты». При динамическом концентрировании важно количественно выделить микрокомпонент из раствора на минимальном количестве сорбента (т.е. емкость «до проскока» должна быть высока) за минимальное время (т.е. скорость пропускания раствора должна быть высока), что особенно важно в проточных системах анализа. Таким образом, из всех параметров, характеризующих динамическое концентрирование, наиболее обобщенными являются эффективность концентрирования CE и коэффициент концентрирования $K_{\text{конц}}$.

Отметим, что величина CE никак не отражает истинную величину коэффициента концентрирования $K_{\text{конц}}$ или, иными словами, динамическую емкость сорбента. Таким образом, задача концентрирования, в отличие от технологических задач, может быть сформулирована следующим образом: в сорбционной системе необходимо достигнуть максимально возможного значения CE при заданном $K_{\text{конц}}$ или, наоборот, максимального $K_{\text{конц}}$ при заданном значении CE . Первый вариант, вероятно, больше относится к решению «off-line» задач, когда требуется извлекать микрокомпонент из больших объемов раствора. Второй более важен в «on-line» системах, когда размеры колонки с сорбентом и скорость пропускания раствора ограничены конструктивными особенностями системы и концентрирование лимитируется емкостью колонки. В любом случае значения CE и $K_{\text{конц}}$, рассматриваемые совместно, корректно характеризуют эффективность сорбционной системы для концентрирования данного микрокомпонента.

Рассмотрим математическую модель динамики сорбции.⁸ Введем величину η — долю полной емкости сорбента, использованную к моменту окончания концентрирования,

$$\eta = \left[\int_0^l a(x, t) dx \right] / Gc_0,$$

где a — концентрация микрокомпонента в объеме твердой фазы, t — время, G — безразмерный коэффициент распределения микрокомпонента (мл·мл⁻¹), $G = K_{\text{конц}}/\eta$, c_0 — его исходная концентрация в растворе. Отметим, что в рамках выбранных и обоснованных математических моделей величина η может быть рассчитана как функция безразмерных переменных X и T (безразмерные длина и время сорбции), где $X = \beta x/v$; $T = \beta t/\Gamma$ (β — эффективный коэффициент массопереноса микрокомпонента в растворе, v — линейная скорость потока жидкой фазы).

Для дальнейших вычислений удобно представить параметр η в виде изолиний в плоскости X – T (рис. 1).

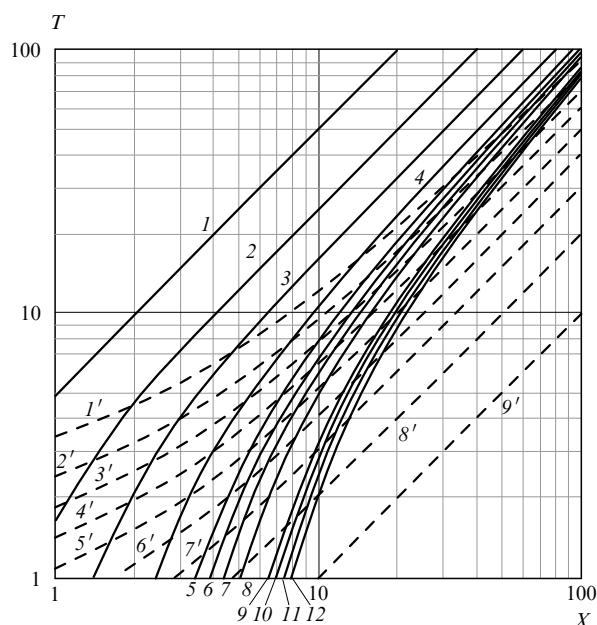


Рис. 1. Теоретические функции удельного кумулятивного проскока χ (сплошные линии) и доли использованного сорбента η (штриховые линии) при внешедиффузионной динамике и линейной изотерме сорбции в координатах X – T , используемые для определения максимально достижимой эффективности концентрирования.
 χ : 0.8 (1), 0.6 (2), 0.4 (3), 0.2 (4), 0.1 (5), 0.07 (6), 0.05 (7), 0.03 (8), 0.01 (9), 0.007 (10), 0.005 (11), 0.003 (12);
 η : 0.9 (1'), 0.8 (2'), 0.7 (3'), 0.6 (4'), 0.5 (5'), 0.4 (6'), 0.3 (7'), 0.2 (8'), 0.1 (9').

Заметим, что предельное значение η равно 1, т.е. предельное значение $K_{\text{конц}}$ равно Γ . Это накладывает предельное ограничение на емкостные характеристики сорбента: величина Γ не может быть меньше требуемого значения $K_{\text{конц}}$.

Второе ограничение связано с допустимым уровнем проскока χ . Это означает, что при сорбции можно «потерять» не более определенной доли от всего поступившего в слой вещества, а именно:

$$\chi = \frac{m_{\text{ж}}}{m_{0\text{ж}}} = \frac{m_{0\text{ж}} - m_{\text{ТВ}}}{m_{0\text{ж}}}.$$

Заметим, что величина χ связана с R простым соотношением: $\chi = 1 - R$. Она также может быть рассчитана как функция X и T для каждого типа кинетики и представлена в виде серии теоретических кривых.⁶⁴ Как и функцию η , ее удобно изображать в виде изолиний в плоскости X – T (см. рис. 1).⁸

В литературе приведены табулированные значения функций $\eta(X, T)$ и $\chi(X, T)$, рассчитанные численно с использованием соответствующей компьютерной программы.⁶⁴

Удивительная особенность задачи концентрирования (когда требуется достичь заданного $K_{\text{конц}}$ и при этом не потерять больше, чем $m_{\text{ж}}$ массы микрокомпонента) заключается в том, что можно найти ее решение в безразмерных переменных уже в сделанных ограничениях. Если заданы метрологические требования в виде конкретных значений η и χ , то соответствующие им единственные значения $X_{\text{опт}}$ и $T_{\text{опт}}$ находятся простым графическим построением путем совмещения двух графиков η и χ в плоскости X – T (рис. 1).

Таким образом, в безразмерных переменных имеем единственное решение для безразмерной длины $X_{\text{опт}}$ и времени сорбции $T_{\text{опт}}$. Размерные выражения для x_0 и t_0 определяются в случае внешней диффузии соотношениями

$$x_0 = \frac{X_{\text{опт}} v}{\beta}, \quad t_0 = \frac{T_{\text{опт}} \Gamma}{\beta}, \quad (2)$$

а для внутридиффузионной кинетики сорбции

$$x_o = \frac{X_{\text{опт}} d^2 v}{4DF}, \quad t_o = \frac{T_{\text{опт}} d^2}{4D}, \quad (3)$$

где d — диаметр частиц сорбента, D — коэффициент внутр-решной диффузии.

Значения $X_{\text{опт}}$ и $T_{\text{опт}}$ определяют соответствующую величину $CE_{\text{макс}}$ — максимально достижимую в системе эффективность концентрирования при заданных $K_{\text{конц}}$ и R (так как заданы η и χ).

Таким образом, мы приходим к важнейшему выводу — в любой сорбционной системе для заданных значений коэффициента концентрирования и степени извлечения микрокомпонента может быть рассчитана величина максимально достижимой эффективности концентрирования $CE_{\text{макс}}$, которая является универсальным критерием сравнения эффективности динамических сорбционных систем с точки зрения возможности их использования для концентрирования микрокомпонентов.

Величина $CE_{\text{макс}} = T_{\text{опт}} \Gamma / X_{\text{опт}} t_o$ зависит от величины t_o , которая определяется выражениями (2) и (3), а следовательно, однозначно связана с параметрами v , d , Γ . Из уравнений (2) и (3) следует, что эффективность концентрирования тем выше, чем меньше размер гранул сорбента и чем больше скорость потока жидкой фазы. Однако ясно, что увеличение v и уменьшение d невозможно осуществлять безгранично, хотя бы из соображений гидродинамики.

Для анализа причин различной эффективности сорбционных систем в процессах концентрирования необходимо оценить степень влияния термодинамических и кинетических параметров сорбции, а также размеров частиц сорбента на обобщенный критерий эффективности — $CE_{\text{макс}}$ при заданных $K_{\text{конц}}$ и R . Для решения этой задачи были рассчитаны значения $CE_{\text{макс}}$ для различных значений Γ , β , D и d .⁸ Расчеты проведены для различных кинетических механизмов сорбции (табл. 1 и 2).

Так, из данных табл. 1 следует, что при внешнедиффузионной кинетике сорбции увеличение коэффициента массопереноса в 10 раз приводит к идентичному изменению $CE_{\text{макс}}$, а такое же увеличение коэффициента распределения увеличивает $CE_{\text{макс}}$ приблизительно в 16 раз, т.е. термодина-

Таблица 1. Значения максимально достижимой эффективности концентрирования $CE_{\text{макс}}$ (с^{-1}), рассчитанные для внешнедиффузионного механизма массопереноса ($K_{\text{конц}} = 1000$, $R = 95\%$).

$\Gamma \cdot 10^{-3}$, мл · мл ⁻¹	β , с^{-1}				
	0.01	0.05	0.1	0.5	1.0
1.11	$1.8 \cdot 10^{-4}$	$9.1 \cdot 10^{-4}$	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$9.1 \cdot 10^{-3}$	$1.8 \cdot 10^{-2}$
1.25	$3.89 \cdot 10^{-4}$	$1.95 \cdot 10^{-3}$	$3.89 \cdot 10^{-3}$	$1.95 \cdot 10^{-2}$	$3.89 \cdot 10^{-2}$
2.0	$1.2 \cdot 10^{-3}$	$6.0 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$6.0 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$
5.0	$2.4 \cdot 10^{-3}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$2.4 \cdot 10^{-1}$
10 (см. ^а)	$2.85 \cdot 10^{-3}$	$1.43 \cdot 10^{-2}$	$2.85 \cdot 10^{-2}$	$1.43 \cdot 10^{-1}$	$2.85 \cdot 10^{-1}$

^а Здесь и в табл. 2 — экстраполяция.

Таблица 2. Значения максимально достижимой эффективности концентрирования $CE_{\text{макс}}$ (с^{-1}), рассчитанные для внутридиффузионного механизма массопереноса ($K_{\text{конц}} = 1000$, $R = 95\%$).

$\Gamma \cdot 10^{-3}$, мл · мл ⁻¹	$4D/d^2$, с^{-1}				
	$1 \cdot 10^{-10}$	$1 \cdot 10^{-8}$	$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-2}$
1.25	$8.9 \cdot 10^{-8}$	$8.9 \cdot 10^{-6}$	$8.9 \cdot 10^{-4}$	$8.9 \cdot 10^{-2}$	8.9
2.0	$4.44 \cdot 10^{-7}$	$4.44 \cdot 10^{-5}$	$4.44 \cdot 10^{-3}$	$4.44 \cdot 10^{-1}$	$4.44 \cdot 10^1$
5.0	$2.79 \cdot 10^{-6}$	$2.79 \cdot 10^{-4}$	$2.79 \cdot 10^{-2}$	2.79	$2.79 \cdot 10^2$
10 (см. ^а)	$9.71 \cdot 10^{-6}$	$9.71 \cdot 10^{-4}$	$9.71 \cdot 10^{-2}$	9.71	$9.71 \cdot 10^2$

мический параметр сорбции в несколько большей степени определяет $CE_{\text{макс}}$, чем кинетический.

При внутридиффузионной кинетике сорбции $CE_{\text{макс}}$ в существенно большей степени зависит от термодинамического параметра, чем от кинетического. Так, увеличение Γ в 8 раз приводит к увеличению $CE_{\text{макс}}$ более чем на два порядка величины; для аналогичного изменения $CE_{\text{макс}}$ требуется увеличение D (и $1/d^2$) на те же два порядка (табл. 2).

Критерий эффективности сорбционных систем для концентрирования ($CE_{\text{макс}}$ при заданных значениях $K_{\text{конц}}$ и R), а также способ его расчета позволяют корректно сравнивать сорбционные системы. Предложена следующая методика выбора эффективной сорбционной системы для динамического концентрирования.⁸

1. На основании литературных данных или из результатов экспериментов (полученных, например, методом динамических выходных кривых) определяют кинетический механизм сорбции, а также значения Γ (или коэффициента распределения K_d), β или D . Для этого используют простой метод совмещения теоретических и экспериментальных кривых.

2. Исходя из значений коэффициента концентрирования $K_{\text{конц}}$, необходимых для достижения заданного предела обнаружения комбинированным методом, включающим сорбционное концентрирование, рассчитывают необходимую величину η , задают допустимую величину проскока χ (обычно она составляет 0.05). Затем находят точку пересечения расчетных кривых $X_{\text{опт}}$ и $T_{\text{опт}}$ (соответствующих этим η и χ) в координатах $X-T$ (рис. 1). Из этих величин рассчитывают максимально достижимую в данной системе эффективность концентрирования $CE_{\text{макс}}$. Наиболее эффективна сорбционная система, обеспечивающая при прочих равных условиях наибольшее значение $CE_{\text{макс}}$.

III. Концентрирование ионов металлов на полимерных сорбентах с конформационно подвижными аминокарбоксильными группировками

Для концентрирования ионов металлов из растворов часто используют комплексообразующие сорбенты. Сорбция в таких системах отличается высокой эффективностью, если твердофазные соединения металлов имеют большую устойчивость и образуются с высокой скоростью. При взаимодействии с ионом металла сорбент выступает в качестве лиганда, гетероатомы которого частично или целиком заполняют координационную сферу металла. Предложены и успешно развиваются разные подходы к обеспечению эффективности и селективности таких сорбентов. В основе этих подходов лежит прежде всего формирование функциональной группировки, необходимой для оптимального заполнения координационной сферы металла.

Традиционным представляется конструирование сорбента с учетом основности гетероатомов функциональных групп и основности концентрируемых форм элементов. В этом случае комплексообразующие группировки выбирают на основании обширных знаний, накопленных в области мономерных аналитических реагентов. Геометрические (пространственные) факторы учитываются в меньшей степени.

1. Разработка новых сорбентов

Комплексообразующие сорбенты новых типов разрабатывают целенаправленно, исходя из ожидаемого строения комплекса элемента с мономерным лигандом. Способность иона металла сформировать оптимальный координационный полиэдр из предложенного набора гетероатомов зависит от основности донорных атомов функциональных групп лиганда и от конформационной подвижности этих атомов, что определяется главным образом возможностями искаже-

ния валентных углов и длин связей в этих функциональных группах. В отличие от комплексообразования в растворе, подвижность донорных атомов комплексообразующих групп, привитых на матрицу полимера, ограничена как конформационной жесткостью самой матрицы, так и длиной и конформационной подвижностью спейсера — фрагмента, связывающего матрицу полимера с комплексообразующей группой. Важное значение имеет также плотность расположения функциональных групп на полимере. (В случае модифицирования полимерной матрицы полидентатными лигандами, способными самостоятельно «насытить» координационную сферу элемента, требования высокой плотности расположения комплексообразующих групп и достаточной длины спейсера становятся менее жесткими, поскольку способность к комплексообразованию определяется лишь конформационной подвижностью привитого полидентатного лиганда.) Наблюдаемое снижение эффективности взаимодействия ионов металлов с привитыми группами по сравнению с соответствующим мономерными реагентами в растворе связано в первую очередь с искажением образующегося координационного полиэдра. Мы полагаем, что увеличение координационной подвижности донорных атомов функциональных групп сорбентов должно приводить к уменьшению стерических препятствий при образовании требуемой для данного элемента координационной сферы.⁶⁵

Рассматриваемая схема комплексообразования⁶⁵ не является универсальной и имеет ряд ограничений. Так, в некоторых случаях увеличение числа донорных атомов и длины спейсера может увеличивать стерические препятствия при комплексообразовании. Однако в целом она может указывать путь к совершенствованию известных и к созданию новых комплексообразующих сорбентов.

В рамках предложенного подхода были синтезированы сорбенты на основе полистирола и поливинилхлорида, содержащие диэтилентриаминтетраацетатные (ДЭТАТА) группировки. Синтез проводили конденсацией хлорсодержащих соединений с соответствующим амином с последующей обработкой аминированных продуктов монохлоруксусной кислотой в щелочной среде.^{66,67} Использовали хлорметилированный полистирол гелевого типа со степенью сшивки 2% (диаметр гранул 40–80 мкм) и поливинилхлоридное волокно с диаметром волокон 8–12 мкм. Для синтеза сорбентов на основе целлюлозы использовали волокно (диаметр волокон 10–20 мкм) и фильтровальную бумагу «синяя лента».

Результаты экспериментов, проведенных в статических условиях, показали преимущества сорбентов с конформационно подвижными группировками перед «обычными» аминокарбоксильными сорбентами, что обусловлено образованием в фазе сорбента устойчивых координационно насыщенных комплексов (рис. 2).^{65,66} Так, значения равновесных коэффициентов распределения K_d при сорбции Mn(II), Ca, Co(II), Cu(II) и Zn на ДЭТАТА-сорбенте на основе полистирола в области pH, наиболее благоприятной для сорбции, на 1–1.5 порядка выше, чем при сорбции тех же металлов на широко используемом сорбенте Dowex A-1 (аналог Chelex 100) с иминодиацетатными (ИДА) группировками. Критерием сравнения динамических сорбционных систем может

Таблица 3. Значения емкости «до проскока» некоторых фильтров с аминокарбоксильными группировками ($v = 1.0 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$, pH 5.0).

Фильтр	Емкость фильтра «до проскока», $\text{мкмоль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{г}^{-1}$			
	Co(II)	Zn	Mn(II)	Fe(III)
ЭДТА	197	209	—	160
ИДА	171	157	—	109
ДЭТАТА	771	671	445	340

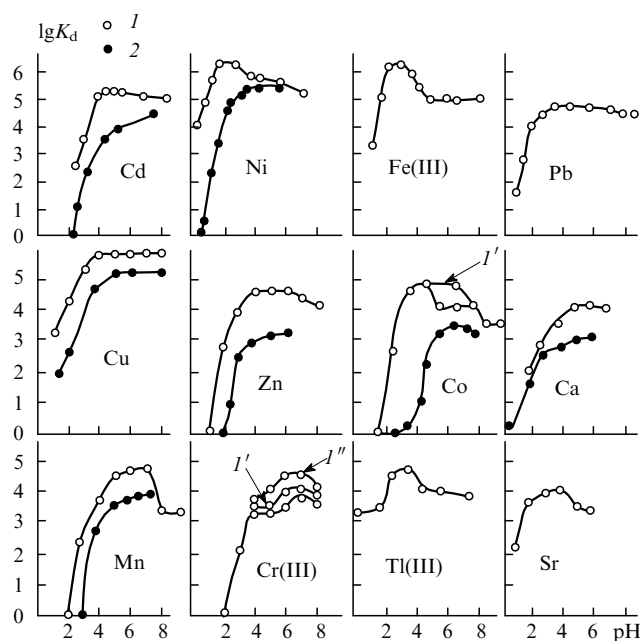


Рис. 2. Коэффициенты распределения некоторых металлов при сорбции на аминокарбоксильных сорбентах.

1 — полистирольный сорбент с ДЭТАТА-группировками; 2 — сорбент Dowex A-1; $V_{\text{р-ра}} = 100 \text{ мл}$, $m_{\text{сорб}} = 50 \text{ мг}$, 20°C ; $t = 0.5$ (1, 2), 1 (1'), 3 ч (1'').

быть динамическая емкость «до проскока». Как уже было сказано выше, использование этого критерия не совсем корректно,⁸ однако весьма наглядно, например при сравнении сорбционных фильтров (табл. 3).⁶⁶ При прочих равных условиях (состав раствора, скорость его пропускания, размеры фильтра) емкость ДЭТАТА-фильтров в несколько раз выше, чем синтезированных ранее фильтров с ИДА-группировками, а также с группировками типа ЭДТА, в которых один атом азота четвертичный.

2. Концентрирование элементов на ДЭТАТА-сорбентах

В динамическом режиме сорбции сорбенты обычно используют в колоночном варианте (колонки, картриджи, патроны) или в виде фильтров. Колоночный вариант предпочтительнее для последующей десорбции, так как «мертвый объем» колонки существенно меньше, чем устройств, используемых для закрепления фильтров. В наших исследованиях элементы извлекали на микроколонках с сорбентом ($d = 2-3 \text{ мм}$; $l = 10-15 \text{ мм}$, $V_{\text{кол}} = 0.03-0.12 \text{ мл}$) и на целлюлозных фильтрах с теми же привитыми группировками (диаметр фильтра 25 мм, толщина 0.15 мм, диаметр фильтрующей поверхности 22 мм).⁶⁸⁻⁷¹

Исследование кинетики массопереноса металлов при сорбции на ДЭТАТА-сорбентах показало,⁷² что высокие значения термодинамических и кинетических параметров сорбции, а также малый размер гранул и волокон сорбентов обеспечивают количественное извлечение металлов даже при исключительно высоких скоростях пропускания раствора. Например, установлено, что Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Pb и Zn (концентрация металла $0.01 \text{ мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$) количественно извлекаются из 100 мл 0.1 М раствора ацетата аммония (pH 5) на колонке объемом 0.03 мл при скорости пропускания раствора до $20 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (см.⁷³). Увеличение скорости пропускания раствора через каскад из двух фильтров до $4 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$ ($14 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ через фильтрующую поверхность с $d = 22 \text{ мм}$) не приводит к потерям Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn на стадии концентрирования

($V_{\text{p-ра}} = 100$ мл).⁷⁴ Таким образом, возможно экспрессное концентрирование металлов из больших объемов раствора.

а. Исследование влияния неорганических макрокомпонентов растворов на сорбцию тяжелых металлов

Показано, что Cd и Pb количественно извлекаются на микроколоне с сорбентом даже в присутствии $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Ca и Mg и $100 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ Na. Аналогичные данные получены для Co, Cu, Ni и Zn. Некоторое снижение степени извлечения (до 85–90%) при высоких концентрациях щелочных и щелочноземельных металлов наблюдалось только при сорбции Mn.^{73, 75}

Степень извлечения Cd и Pb не снижается и в присутствии железа (до концентрации $0.1 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$), тогда как присутствие алюминия (уже в количестве $0.05 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$) существенно подавляет их сорбцию. При концентрации железа $10 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ степень извлечения свинца составляет 96%. Сильное влияние алюминия на сорбцию Cd и Pb объясняется, по-видимому, большей устойчивостью комплексов макрокомпонента, чем микрокомпонентов, в фазе сорбента. Свинец образует с функциональными группировками более устойчивые комплексы, чем кадмий (и, по-видимому, железо), и успешно извлекается из раствора в присутствии этого макрокомпонента.⁷⁵

Потенциальный маскирующий реагент по отношению к Al, Ca и Fe — цитрат-ион — практически не снижает коэффициентов распределения и степени извлечения Cd и Pb при сорбции на ДЭТАТА-сорбентах и поэтому может быть использован для связывания макрокомпонентов при извлечении этих элементов из растворов сложного состава.⁷⁵ Так, в присутствии цитрата степень извлечения Cd и Pb из растворов с высоким содержанием Al и Fe повышается, количественное извлечение микрокомпонентов наблюдается при концентрации цитрата, эквивалентной концентрации макрокомпонента.

С целью выбора условий концентрирования РЗЭ в присутствии основных макрокомпонентов осадочных пород, а также элементов, создающих спектральные помехи при атомно-эмиссионном с индуктивно связанной плазмой (АЭС-ИСП) определении РЗЭ, исследована сорбция Al, Ba, Cr(III), Fe(III), Mo(VI), Sr, Ti(IV), V(V), W(VI) и Zr. Показано, что ДЭТАТА-полимеры не обладают высокой селективностью по отношению к РЗЭ. Для снижения сорбции сопутствующих элементов предложено использовать в качестве маскирующего реагента 5-сульфосалициловую кислоту. В присутствии этого реагента сорбция сопутствующих элементов подавляется, а РЗЭ извлекаются количественно в широком интервале pH.^{76, 77}

Хром(III) количественно извлекается на ДЭТАТА-сорбенте при pH 7, хром(VI) — при pH 3; кроме того, при этих pH возможно практически полное разделение указанных форм хрома. Однако равновесие при сорбции этого элемента достигается медленно. Эффективность извлечения форм хрома как в статических, так и в динамических условиях повышается при проведении сорбции в СВЧ-поле.⁷⁸

В динамических условиях исследована сорбция Ag, Bi(III), In и Ti(III) из морской воды на микроколоне с ДЭТАТА-сорбентом на основе полистирола. Повышение содержания солей щелочных и щелочноземельных металлов в воде до $200 \text{ г} \cdot \text{л}^{-1}$ не снижает степени извлечения сорбируемых элементов.⁷⁹

Эксперименты по изучению влияния Na, K, Mg и Ca на сорбцию Cd, Cu(II) и Zn на ДЭТАТА-фильтрах проводили в широком диапазоне концентраций макрокомпонентов (от 0 до $100 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$), достаточно характерном для поверхностных пресных вод.⁷⁴ Показано, что калий мало влияет на сорбцию меди и кадмия. Остальные макрокомпоненты по степени их влияния на сорбцию меди и кадмия можно расположить в ряд $\text{Mg} > \text{Ca} > \text{Na}$.

Методом радиоактивных индикаторов изучена сорбция следовых количеств Mn(II) и Zn на ДЭТАТА-фильтрах в зависимости от концентрации тех же солевых компонентов в природных водах.^{66, 70} Эти элементы извлекаются количественно даже при концентрациях макрокомпонентов, существенно превышающих природный уровень. Аналогичные результаты получены при концентрировании Bi, Cd, Co, Cu, Fe, In, Mn, Ni, Pb, Tl, Zn из морской воды.⁷⁴ Для повышения степени извлечения тяжелых металлов при высоких концентрациях неорганических компонентов лучше применять каскад из двух–трех фильтров.

б. Влияние некоторых органических веществ на сорбцию тяжелых металлов

Основными органическими компонентами природных вод и почвенных вытяжек, способными влиять на сорбцию металлов, являются фульвокислоты. В пресных водах они составляют 60–90% растворенных органических веществ, в морских — практически 100%. В комплексообразовании участвуют в основном карбоксильные и фенольные гидроксигруппы фульвокислот.⁷⁴

Исследована сорбция кадмия и свинца на микроколоне с ДЭТАТА-сорбентом из модельных растворов, содержащих предварительно выделенные из речной воды фульвокислоты.^{74, 75} Присутствие до $50 \text{ мг} \cdot \text{л}^{-1}$ фульвокислот практически не влияет на степень извлечения элементов.

Изучена зависимость степени извлечения Cu(II) и Cd на фильтрах от цветности модельных растворов, обусловленной присутствием в них фульвокислот. Концентрация фульвокислот, характерная для поверхностных вод суши, мало влияет на степень извлечения Cu и Cd на ДЭТАТА-фильтрах.⁷⁴

Высокая устойчивость комплексов тяжелых металлов в фазе ДЭТАТА-сорбентов позволила предположить возможность концентрирования этих элементов из соков, а также из вин и другой алкогольной продукции. Показано, что один из основных комплексообразующих макрокомпонентов этих растворов — цитрат — не влияет на сорбцию кадмия и свинца на микроколоне до концентрации $0.2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$.⁷⁵ Аналогичные результаты получены и при концентрировании кадмия и свинца из растворов, содержащих тартрат.⁷²

В условиях, выбранных для динамического концентрирования Cd и Pb, исследовано также извлечение Co, Cu, Mn, Ni и Zn из различных вод и растворов, полученных после автоклавного вскрытия некоторых пищевых продуктов.⁸⁰ Степень извлечения всех элементов на микроколоне объемом 0.03 мл при скорости пропускания $6 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ (200 объемов сорбента в минуту), а также на ДЭТАТА-фильтрах из растворов, содержащих неорганические и органические макрокомпоненты, составляет 96–99%. Количественное извлечение Cd и Pb из растворов, полученных после автоклавного вскрытия почвы (суглинка), достигается введением в раствор $0.02 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$ цитрата.⁷⁵

3. Методы определения элементов, включающие динамическое концентрирование на ДЭТАТА-сорбентах

Приемы динамического концентрирования тяжелых металлов использованы для разработки высокочувствительных комбинированных методов определения этих элементов в различных объектах. Высокая эффективность выбранных систем концентрирования обеспечила улучшение метрологических характеристик таких методов по сравнению не только с характеристиками соответствующих прямых методов, но и с характеристиками предложенных ранее методов, включающих сорбционное концентрирование.

а. Методы, включающие концентрирование и определение элементов непосредственно в твердом концентрате

Достоинство такого комбинированного метода выражается в достижении высоких коэффициентов концентрирования (10^3 – 10^4 и более) и, как следствие, в соответствующем снижении пределов обнаружения по сравнению с прямым определением. Однако недостатки таких комбинированных методов весьма существенны. Как правило, необходимо высушивание и перенесение концентрата из системы концентрирования в систему определения. При оптимизации условий определения элементов комбинированным методом необходим учет влияния твердой матрицы сорбента на формирование аналитического сигнала, а эти эффекты при использовании твердых концентратов могут быть значительнее, чем при работе с жидкими. Методы, включающие определение элементов в твердых концентратах, как правило, не могут быть полностью автоматизированы. Ниже рассмотрены некоторые важные примеры таких методов анализа.

1. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, Se, V и Zn в питьевых, природных и сточных водах. Рентгенофлуоресцентный анализ (РФА) является одним из широко применяемых инструментальных методов определения элементного состава природных и промышленных материалов, что обусловлено простотой аппаратного оформления (особенно в последние годы), возможностью многоэлементного определения, высокой воспроизводимостью и относительно низкой стоимостью анализа. Вместе с тем до недавнего времени из-за недостаточной чувствительности метод находил ограниченное применение при определении элементов в малых концентрациях, в частности в объектах окружающей среды.

При определении элементов методом РФА в качестве подложки удобно использовать целлюлозные фильтры, так как флуоресценция элементов фильтра (C, H, N, O) не попадает в регистрируемый спектр, а малая толщина и низкая плотность фильтров минимизируют поглощение и рассеяние первичного и флуоресцентного излучения. Данные о сорбции элементов на ДЭТАТА-фильтрах из растворов сложного состава позволили предложить простые методики сорбционно-рентгенофлуоресцентного определения ряда элементов в питьевых, природных и очищенных сточных водах, а также в моче.^{70, 71, 74, 81}

При разработке этих методик использовали три различных спектрометра: энергодисперсионный (Si–Li-полупроводниковый детектор с разрешением 180 эВ на линии MnK_{α} , рентгеновская трубка с Ag-анодом фирмы «Kevech», спектрометрический тракт фирмы «Link Analytical») и портативные кристалл-дифракционные СПАРК-1М и СПЕКТРОСКАН-001. Пределы обнаружения элементов в растворах составили 1 – 5 мкг·л^{–1}, относительное стандартное отклонение (s_r) результатов определения в широких интервалах изменения концентрации элементов не превышало 0.06.^{70, 74, 81}

2. Сорбционно-атомно-абсорбционное (с электротермической атомизацией) определение форм хрома в водах.⁷⁸ Предложенная процедура раздельного концентрирования Cr(III) и Cr(VI) на ДЭТАТА-сорбенте на основе полистирола позволила разработать методику определения этих форм в речной воде. Хром(III) и (VI) извлекали из растворов при pH 3 и 7 на микроколонке с сорбентом объемом 0.03 мл, помещенной в СВЧ-печь. Хром определяли в твердых и жидких концентратах атомно-абсорбционным методом с электротермической атомизацией при длине волны 357.9 нм с коррекцией фонового поглощения по уширению линии резонансного поглощения. Предел обнаружения хрома (как при определении металла в водной суспензии сорбента, так и после десорбции хрома 6 М HCl) составил 30 нг·л^{–1} ($K_{\text{конц}} = 100$). Метод характеризуется высокой воспроизводимостью, в области концентраций хрома 0.2–10 мкг·л^{–1} значение s_r не превышало 0.05.

3. Сорбционно-атомно-абсорбционное (с электротермической атомизацией) определение Ag, Bi, Cd, In, Pb и Tl в природных водах.^{79, 82} Использовали графитовые двухкамерные атомизаторы типа тигель-ячейка с независимым нагревом зон испарения и атомизации, а также спектрометры «Сатурн-2», ААС-3 и экспериментальную многоканальную атомно-абсорбционную/атомно-флуоресцентную установку. В качестве микроколонки для динамического концентрирования элементов использовали сами тигли-атомизаторы с пористым графитовым фильтром (диском) в качестве дна. Динамическое концентрирование в тигле-микроколонке с последующим электротермическим атомно-абсорбционным определением обеспечило достижение следующих пределов обнаружения элементов: 0.3–1 (Ag, Cd) и 2–10 нг·л^{–1} (Bi, Pb, Tl). Относительное стандартное отклонение единичного определения элементов находилось в пределах 0.1–0.3, что удовлетворяет целям геохимических и экологических исследований.

4. Сорбционно-нейтронно-активационное определение элементов в водах. Показана возможность простого сочетания динамического концентрирования широкого круга элементов и их нейтронно-активационного определения.⁸³ Для концентрирования и определения элементов использовали специальную кварцевую ячейку-микроколонку. Полученные концентраты облучали потоком нейтронов непосредственно в этих ячейках в реакторе ИР-8 (плотность потока нейтронов $1 \cdot 10^{14}$ н·см^{–2}·с^{–1}). Спектры регистрировали на HPGe-детекторе (разрешение 1.8 кэВ на линии 1332.5 кэВ), соединенном с многоканальным анализатором NUC-810. Использовали две схемы анализа: 1) облучение сорбента-концентрата в течение 5–10 ч, выдерживание образцов в течение недели после облучения и определение Au, Ba, Cd, Co, Cr, Eu, Fe, Hg, La, Mn, Sc, Sr и Zn; 2) облучение сорбента-концентрата в течение 40–60 с для определения Cu, In, Mn, V и некоторых РЗЭ.

б. Проточные методы определения элементов, включающие стадию концентрирования на сорбентах с аминокарбоксильными группировками

Снижение доли человеческого труда при осуществлении анализов является одной из приоритетных задач аналитической химии. Широкое распространение микропроцессорных устройств обеспечило возможность развития автоматизированных аналитических систем, характеризующихся высокой производительностью, хорошими метрологическими характеристиками и относительно низкой стоимостью. К сожалению, в контроле за состоянием объектов окружающей среды и качеством пищевых продуктов, где на основании анализа больших серий образцов требуется принятие срочных мер, автоматизированные системы используются пока редко.

Относительно просто автоматизировать аналитические системы с проточными детекторами — атомно-абсорбционными, атомно-флуоресцентными, атомно-эмиссионными с индуктивно связанной плазмой, спектрофотометрическими, некоторыми электрохимическими и др. Один из наиболее распространенных и быстро развивающихся путей автоматизации пробоподготовки при анализе растворов заключается в использовании проточно-инжекционного оборудования. Несмотря на относительно простоту этого оборудования (обычно 1–2 перистальтических насоса, 1–3 инъекционных крана и простейшее электронное устройство управления), его использование обеспечило не только автоматизацию многочисленных методов анализа, но и существенное увеличение производительности этих методов и улучшение их метрологических характеристик, в первую очередь чувствительности и воспроизводимости анализа.

По нашему мнению, для использования сорбционных систем в проточных методах анализа необходимо и достаточно выполнение следующих требований.⁸⁴

— микрокомпонент должен количественно извлекаться на сорбенте при высокой скорости пропускания раствора (это обеспечивает накопление на колонке необходимого для надежного детектирования количества определяемого вещества);

— десорбция микрокомпонента подходящим для детектирования десорбирующим раствором должна осуществляться быстро и количественно; сорбционные свойства не должны меняться и после многократных циклов сорбция–десорбция;

— емкость сорбента в колонке должна быть достаточна для извлечения микрокомпонента из анализируемого раствора в количествах, превышающих абсолютные пределы последующего детектирования;

— для уменьшения дисперсии зоны концентрата в потоке размеры колонки с сорбентом должны быть минимальными;

— сорбент должен обладать достаточной селективностью для извлечения нужных микрокомпонентов в присутствии остальных компонентов анализируемого раствора.

В проточных системах анализа, включающих стадию концентрирования, аналитический сигнал формируется в неравновесных условиях — при прохождении зоны концентрата, полученного при десорбции элементов, через проточный детектор.⁸⁴ Для достижения максимального соотношения сигнал/шум в нестационарных условиях проточной системы требуется оптимизация условий десорбции металлов с колонки (состава и концентрации десорбирующего раствора, скорости потока этого раствора), условий обработки аналитического сигнала, а также некоторых конструктивных параметров проточной системы: схемы распределения потоков на различных стадиях цикла анализа, диаметра некоторых трубопроводов, формы и размера колонки с сорбентом.

Предложенные нами сорбционные системы выбраны с учетом наибольшей эффективности и удовлетворяют большинству указанных выше требований. Использование этих систем в сочетании с проточными детекторами позволило создать автоматизированные высокочувствительные проточные методы определения большого числа элементов, расширить круг анализируемых объектов.

1. Проточное сорбционно-атомно-абсорбционное определение Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb и Zn в питьевых, природных и сточных водах, почвенных вытяжках и растворах, полученных после разложения почв и пищевых продуктов.^{75, 80, 84–86} Предложен комплекс методик определения токсичных элементов в природных, питьевых и сточных водах, почвах и почвенных вытяжках, пищевом сырье и пищевых продуктах. Разработанные методики аттестованы Госстандартом РФ. Методики определения Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn в питьевых, природных и очищенных сточных водах, а также Cd и Pb в почвах и почвенных вытяжках внесены в Госреестр методик, допущенных для целей государственного экологического контроля (ПНД Ф 14.1:2.4.59-96 и ПНД Ф 16.14-97).

Пределы обнаружения элементов проточным сорбционно-атомно-абсорбционным методом (спектрометр КВАНТ АФА) при времени концентрирования 1 мин и оптимизации в пламени пропан–бутан–воздух составили 0.05 (Cd), 0.2 (Cu), 0.5 (Co, Mn, Zn), 1.0 (Pb), 2.0 (Ni) мкг·л⁻¹ (см.⁸⁵). При определении содержания металлов, превышающего пределы их обнаружения в 10 раз, относительное стандартное отклонение составило 0.02–0.03. Следует отметить, что низкие пределы обнаружения металлов и высокая воспроизводимость результатов определения достигнуты при полной автоматизации всего цикла анализа. Продолжительность цикла анализа при 1 мин концентрирования составила 95–105 с (в зависимости от времени промывки колонки), производительность анализа — до 37 образцов в час. Увеличение времени концентрирования приводит к снижению

пределов обнаружения элементов и к улучшению воспроизводимости результатов определения.

2. Проточное сорбционно-АЭС-ИСП определение Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V и Zn в природных водах.^{69, 73} Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой — высокоинформативный метод анализа растворов. Использование полихроматора позволяет одновременно определять большое число элементов (до 50) при расходе пробы 1–5 мл. В наших работах осуществлено сочетание проточного сорбционного концентрирования на ДЭТАТА-сорбенте и АЭС-ИСП-определения металлов в едином автоматизированном цикле анализа.

Исследованы нестационарные сигналы, формирующиеся при одновременном проточном сорбционно-атомно-эмиссионном определении Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V и Zn. Установлена одновременность десорбции всех десяти элементов, а также одинаковая длительность их десорбции (одинаковая ширина сигналов).

Регистрация сигнала при проточном сорбционно-АЭС-ИСП-определении элементов связана с поиском и вычленением зоны концентрата, поступающего в детектор спектрометра в потоке десорбирующего раствора. Одними из главных параметров оптимизации условий определения являются время интегрирования аналитических сигналов, обусловленное размером зоны концентрата в потоке, а также время предынтегрирования, которое соответствует времени прохождения через детектор десорбирующего раствора, предшествующего этой зоне. При десорбции элементов с ДЭТАТА-сорбента на основе полистирола оба параметра зависят от концентрации кислоты в десорбирующем растворе и скорости пропускания этого раствора. Показано, что все десять элементов можно десорбировать 2 М HNO₃. Оптимальная скорость пропускания десорбирующего раствора 2 мл·мин⁻¹. При этой скорости время интегрирования для всех определяемых элементов составляет 20 с, а время предынтегрирования — 7 с.

В выбранных условиях пределы обнаружения элементов в растворах проточным методом составили 0.2–1 мкг·л⁻¹, факторы увеличения аналитического сигнала за счет концентрирования (EF) по сравнению с прямым АЭС-ИСП-определением (после 1 мин концентрирования) — 17 (Cu), 15 (Cd, Zn), 14 (Co), 11 (Cr, Mn, Pb), 10 (Fe, Ni, V). Относительное стандартное отклонение при определении элементов при концентрациях 10 мкг·л⁻¹ составило 0.02–0.06.

3. Проточное сорбционно-АЭС-ИСП-определение редкоземельных элементов в растворах сложного состава.^{76, 77} Для достижения максимального соотношения сигнал/шум оптимизировали состав десорбирующего раствора и скорость его пропускания. Диапазон определяемых содержаний РЗЭ (при их одновременном определении) в растворах составил 1–1·10⁻⁴ мкг·мл⁻¹.

4. Проточное сорбционно-вольтамперометрическое и сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в растворах («системы с остановкой потока»). Сочетание динамического сорбционного концентрирования с электротермическим атомно-абсорбционным, инверсионным вольтамперометрическим и рентгенофлуоресцентным определением элементов предполагает дискретный характер аналитического цикла. Специфика этих методов обуславливает вычленение зоны концентрата из потока десорбирующего раствора и остановку зоны концентрата в зоне измерения аналитического сигнала. «Системы с остановкой потока» перспективны, так как в них сочетаются достоинства динамического концентрирования и соответствующих методов определения. В том случае, когда время концентрирования соизмеримо со временем детектирования, целесообразна автоматизация цикла анализа. Особенно удобно сочетание группового концентрирования элементов с простыми и доступными методами одновременного многоэлементного определения. Так, показана возможность динамического

концентрирования тяжелых металлов на ДЭТАТА-сорбенте с их инверсионно-вольтамперометрическим и РФА-определением в растворах-конcentратах.⁸⁷

Метод РФА сам по себе не обеспечивает определение элементов при их концентрациях на уровне ПДК. При этом время измерения при одновременном определении 9 элементов и использовании спектрометра СПЕКТРОСКАН составляет приблизительно 15 мин. Простой расчет показывает, что 15-минутное концентрирование при скорости пропускания раствора $6-7 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ через микроколону с ДЭТАТА-сорбентом обеспечивает достижение $K_{\text{конц}} \approx 200$ (объем десорбирующего раствора 0.5 мл). При комбинировании сорбционного метода «с остановкой потока» время определения элементов остается прежним (во время детектирования осуществляется концентрирование элементов из следующего образца), а пределы обнаружения существенно снижаются. Достигнуты следующие пределы обнаружения элементов при производительности анализа 4 образца в час: 0.005 (Co, Ni); 0.02 (Cu, Fe, Mn, Pb, Zn); 0.05 (Cr) и 0.07 (V) $\text{мкг} \cdot \text{мл}^{-1}$ (см.⁸⁷). Высокая воспроизводимость результатов определения ($s_r = 0.03-0.06$ в широком интервале концентраций элементов) и стабильность работы спектрометра во времени позволяют рекомендовать предложенный метод для контроля непрерывных технологических процессов.

IV. Концентрирование на пенополиуретанах

Для сорбционного концентрирования веществ представляют интерес пенополиуретаны (ППУ) — важный продукт промышленного органического синтеза. Особенностью этих сорбентов является высокая эффективность, универсальность, химическая и механическая прочность, устойчивость к органическим растворителям, относительно низкая стоимость и доступность. Сорбционные свойства этих синтетических полимерных материалов в значительной степени обусловлены сочетанием различных гидрофобных (углеводородной, ароматической) и гидрофильных (уретановой, амидной, мочевиной, сложноефирной, простой эфирной, концевой толуидиновой) групп, что позволяет использовать их для эффективной сорбции как неполярных, так и полярных соединений. В ППУ часть твердой фазы заменена на воздух,⁸⁸ находящийся в полимере в виде многочисленных пузырьковых, формирующих упорядоченную систему твердых квазисферических мембран. Наличие системы ячеек-пор обеспечивает доступ сорбируемых веществ внутрь сорбента. Вещества извлекаются не только за счет адсорбции, но и в результате абсорбции, в связи с чем емкость ППУ оказывается весьма значительной. Пенополиуретаны сорбируют, «растворяя» сорбаты в мембранах. В этом состоит уникальная особенность ППУ, отличающая их от многих других сорбентов.

В аналитической практике ППУ применяют с начала 1970-х годов.⁸⁹⁻⁹¹ В настоящее время накоплен богатый фактический материал о сорбции на ППУ органических соединений и элементов. Имеющиеся литературные данные, обобщенные в монографии⁹² и обзорах⁹³⁻⁹⁸, позволяют ответить на вопрос о причинах высокой эффективности этих сорбентов, о факторах, влияющих на сорбцию, о путях оптимизации условий концентрирования и разделения микрокомпонентов. Ниже (на основе преимущественно наших данных) рассмотрены особенности сорбции на ППУ различных веществ, обсуждены возможности гибридных сорбционно-спектроскопических методов анализа, основанных на концентрировании и определении соединений непосредственно в концентрате.

1. Закономерности сорбции на пенополиуретанах

Развитие комбинированных и гибридных методов анализа, основанных на применении ППУ, связано с исследованием

закономерностей сорбционных процессов и выяснением механизмов сорбции. Знание химизма сорбции веществ на ППУ может облегчить выбор практически важных сорбционных систем, объяснить, а в благоприятных случаях и предсказать условия сорбции в неизученных системах.

а. Влияние гидрофобности сорбатов

Сравнительная оценка гидрофобности шести промышленных образцов ППУ на основе простых (ППУ-ПЭ) и сложных (ППУ-СЭ) эфиров⁹⁹ указывает на то, что все изученные полимеры имеют примерно одинаковую по гидрофобности поверхность. Их гидрофобность оказалась выше гидрофобности сорбентов на основе целлюлозы, триацетата целлюлозы, полиакрилата (Amberlite XAD-8), кремнезема (Диасорб-С₄, -С₈, -С₁₆, -фенил, -карбоксил), но уступает гидрофобности активного угля АХ-21.

Благодаря гидрофобным свойствам ППУ эффективно сорбируют молекулы, содержащие гидрофобные фрагменты (например, полициклические ароматические углеводороды, ПАУ).^{100, 101} Коэффициенты распределения ПАУ линейно связаны с их параметрами гидрофобности — параметрами Ханша (логарифмами констант распределения в системе *n*-октанол–вода, $\lg P_{ow}$) — корреляционным соотношением (4) (табл. 4). Корреляционные уравнения (4)–(7) удовлетворительно описывают сорбцию на ППУ не только ПАУ, но и других ароматических углеводородов: рассчитанные и экспериментально найденные значения коэффициентов распределения бензола, толуола, аценафтена, флуорена и флуорантена хорошо согласуются между собой.¹⁰¹

Сорбция гомологов катионных ПАВ (КПАВ) алкилтриметиламмониевого ряда возрастает при увеличении длины цепи, что указывает на важную роль гидрофобных взаимодействий углеводородных частей молекул КПАВ с гидрофобной матрицей ППУ и между собой.¹⁰² Между $\lg K_d$ и числом атомов углерода в алкильном радикале (n_c) наблюдается линейная зависимость (соотношение (5) в табл. 4).

Для фенолов с близкими значениями pK_a различия в сорбции также определяются различием в их гидрофобности. В ряду фенол–3-крезол–1-нафтол на всех изученных ППУ наблюдаются линейные корреляции между $\lg K_d$ и параметром гидрофобности фенола (соотношение (6) в табл. 4).^{103, 104} Аналогичные закономерности наблюдаются и при сорбции фенолкарбоновых кислот.¹⁰⁵ Коэффициенты распределения, величины предельной сорбции и константы сорбции ксантеновых¹⁰⁶ и сульфоталениновых красителей¹⁰⁷ увеличиваются с ростом гидрофобности их молекул в следующих

Таблица 4. Основные типы корреляционных соотношений, описывающих сорбцию на ППУ различных органических соединений.

Класс соединений	Корреляционное соотношение ^a	Коэффициент корреляции
ПАУ, ароматические углеводороды	$\lg K_d = a + b \lg P_{ow}$ (4)	0.980 – 0.997
Катионные ПАВ алкилтриметиламмониевого ряда	$\lg K_d = a + b n_c$ (5)	0.970 – 0.989
Фенолы, фенолкарбоновые кислоты	$\lg K_d = a + b \lg P_{ow} - c pK_a$ (6)	0.963 – 0.996
Ксантеновые красители, катионные хелаты металлов с 1,10-фенантролином	$\lg K_d = a + b \Delta H$ (7)	0.967 – 0.997

^a *a*, *b*, *c* — константы.

последовательностях: родамин 6G < родамин 3B < бутил-родамин и тимоловый синий < бромкрезоловый пурпурный < бромтимоловый синий < бромкрезоловый зеленый. На важную роль гидрофобных взаимодействий при сорбции красителей указывается также в работе¹⁰⁸.

Сорбция 4-нитрофенилазопроизводных фенолов возрастает по мере увеличения гидрофобности азосоставляющей при переходе от фенола к 2-крезолу и далее к 1-нафтолу.¹⁰⁹ На примере ассоциатов катионных ПАВ алкилтриметиламмониевого ряда с анионом бромтимолового синего (БТС)¹¹⁰ и 4-нитрофенилазопроизводными фенола и 1-нафтола¹¹¹ показано, что сорбция возрастает с увеличением гидрофобности алкильного радикала КПАВ в ряду: $C_{10} < C_{12} < C_{14} < C_{16} < C_{18}$. В присутствии катионных ПАВ зависимость $\lg K_d$ ионных ассоциатов 4-нитрофенилазофенола и 4-нитрофенилазо-1-нафтола от числа атомов углерода в алкильном радикале КПАВ описывается линейными уравнениями (5) (табл. 4).

б. Способность к образованию водородных связей

Как правило, органические соединения, содержащие гидроксигруппу, более эффективно сорбируются на ППУ-ПЭ, что, по мнению многих исследователей,^{104, 105, 112–116} указывает на образование водородной связи (известно, что простые эфирные группы более склонны к образованию водородной связи, чем сложноэфирные). При сорбции соединений, содержащих наряду с гидроксигруппой гидрофобные фрагменты, необходимо учитывать два фактора: их гидрофобность и способность к образованию межмолекулярных водородных связей. Показано, что логарифмы коэффициентов распределения фенолов^{104, 111} и фенолкарбоновых кислот¹⁰⁵ связаны с их параметрами гидрофобности и значениями pK_a двухпараметрическими корреляционными уравнениями (соотношение (6) в табл. 4).

в. Концентрация и природа иона-партнера

Ионизированные соединения чаще всего сорбируются на ППУ в виде ионных ассоциатов.¹¹⁷ Важным фактором, оказывающим влияние на их сорбцию, является концентрация и природа иона-партнера. Типичные зависимости степени извлечения ассоциатов от концентрации ионов-партнеров имеют вид кривых с насыщением.

Сорбция ассоциатов ксантоновых красителей¹⁰⁶ и катионных хелатов металлов с 1,10-фенантролином^{118, 119} возрастает с увеличением размера и гидрофобности аниона в ряду $Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < SCN^- < ClO_4^-$. Наблюдается линейная зависимость между значениями $\lg K_d$ и энергиями гидратации анионов (ΔH , кДж·моль⁻¹) (соотношение (7) в табл. 4). Коэффициенты распределения ассоциатов 4-нитрофенилазопроизводных фенолов^{109, 111} и сульфоталеиновых красителей^{107, 108, 119} на ППУ-ПЭ в присутствии солей щелочных металлов возрастают в ряду $Li^+ < Na^+ < Rb^+ < K^+$ (максимум для калия). Аналогичные зависимости наблюдаются и при сорбции анионных комплексов металлов (в основном тиоцианатных).^{120–123} Это указывает на то, что полиэфирные звенья ППУ селективно связывают ионы щелочных металлов, особенно калия. Образующиеся положительно заряженные фрагменты сорбента способствуют извлечению анионов.

г. Строение полимерного звена ППУ

Влияние строения полимерного звена ППУ по-разному проявляется для разных групп сорбируемых соединений. Сорбция ПАУ^{100, 101} и гидрофобных ионных ассоциатов, например катионных ПАВ с 4-нитрофенилазопроизводными фенолов,¹¹¹ оказывается одинаковой на разных по строению, но одинаковых по гидрофобности ППУ. По мере увеличения гидрофобности сорбатов различие в сорбционных свойствах

ППУ с отличающейся структурой полимерного звена становится менее заметным.¹²⁴ Напротив, влияние полимерной основы оказывается существенным при наличии в системе различных специфических взаимодействий. Как правило, для таких соединений более эффективными оказываются ППУ-ПЭ. В большинстве случаев ППУ-ПЭ более эффективно сорбируют тиоцианатные комплексы металлов,^{120–123} гетерополиокислоты,^{125, 126} одно- и двухзарядные анионы сульфоталеиновых красителей,^{107, 108, 119} анионные ПАВ^{102, 119} и 4-нитрофенилазопроизводные фенолов.^{109, 111} Извлечение увеличивается при переходе от ППУ на основе окиси пропилена к ППУ на основе окисей этилена и пропилена и далее к ППУ на основе окиси этилена.¹²⁴

д. Заряд ионов, состав водной фазы и кислотность раствора

Сорбция ассоциатов зависит от заряда ионов, входящих в их состав. При прочих равных условиях двухзарядные ионы на всех ППУ сорбируются хуже, чем однозарядные.¹¹⁷

На сорбцию ассоциатов влияют также состав и pH раствора. Так, в зависимости от pH сорбируемые соединения могут существовать в различных формах: в виде одно- или двухзарядных ионов либо в виде нейтральных молекул.^{106, 107, 127} Кроме того, с изменением кислотности и солевого состава раствора могут изменяться сорбционные свойства ППУ за счет модифицирования их ионами гидроксония и щелочных металлов. Известно, что ППУ протонируются при контакте с растворами минеральных кислот.^{124, 128}

Рассмотрим некоторые примеры. Максимальное извлечение фенолов^{103, 104} и фенолкарбоновых кислот¹⁰⁵ наблюдается в области $pH \leq pK_a - 2$, где гидроксигруппа не диссоциирована. При увеличении pH до $pK_a + 2$ и выше извлечение фенолов уменьшается практически до нуля. Напротив, сорбция ПАУ не зависит от кислотности исходного раствора в широком интервале pH (от 4 М HCl до pH 13).^{100, 101} Максимальное извлечение окисленных и восстановленных форм гетерополиокислот на ППУ достигается в диапазоне от 4 М HCl до pH 2, совпадающем, с одной стороны, с областью устойчивости соответствующих гетерополианионов в водном растворе, а с другой, — с интервалом pH максимальной экстракции этих соединений кислородсодержащими экстрагентами.^{124, 125} Количественное извлечение тиоцианатных комплексов достигается в интервалах pH 2–3 (Cu), pH 5–1 М HCl (Co), pH 2–1 М HCl (Fe) и pH 1–2 М HCl (Ti), что совпадает с областью количественной экстракции этих соединений кислородсодержащими растворителями.¹²⁴

2. Хемосорбция на пенополиуретанах

Методами спектроскопии диффузного отражения и ИК-спектроскопии изучены хемосорбционные процессы, протекающие с участием функциональных групп макромолекул пенополиуретанов и сопровождающиеся образованием интенсивно окрашенных продуктов.^{129–134} Установлено, что концевые толудиновые группы ППУ вступают в гетерогенные химические реакции, характерные для ароматических аминов: диазотирование нитритом натрия, азосочетание с тетрафтороборатом 4-нитрофенилдиазония, взаимодействие с активным хлором, конденсация с формальдегидом. Хемосорбция перечисленных веществ протекает в относительно мягких условиях (водные растворы, комнатная температура, атмосферное давление), окрашенные продукты образуются быстро и при достаточно низких концентрациях соединений, находящихся в водных растворах. Выявлены основные факторы, оказывающие влияние на эти процессы: pH и кислотный состав водной фазы, время контакта фаз, строение мономерного звена полимера, концентрация вступающих в реакцию веществ. Высокая эффективность хемо-

сорбционного концентрирования свободного активного хлора, нитрит- и нитрат-ионов, достигаемая при этом интенсивная окраска сорбента, его доступность и низкая стоимость оказались привлекательными для использования ППУ в качестве новых полимерных реагентов.^{129, 130, 133, 134}

3. Состояние сорбированных молекул в матрице пенополиуретанов

Исследование состояния сорбированных молекул в матрице пенополиуретанов важно для расширения аналитических возможностей гибридных сорбционно-спектроскопических методов анализа. В серии работ^{100, 101, 109–111, 118, 119, 122–125, 127, 135} с применением спектроскопии диффузного отражения и люминесценции исследованы спектральные характеристики окрашенных и люминесцирующих сорбатов. Если основным типом межмолекулярных взаимодействий для сорбированных соединений являются гидрофобные (например, ПАУ)^{100, 101} или электростатические (например, тиоцианатные комплексы металлов), то в их спектральных характеристиках отсутствуют радикальные изменения.^{122–124} Нормированные спектры флуоресценции, возбуждения флуоресценции, поглощения и диффузного отражения этих групп соединений, находящихся в матрице ППУ и в растворах, смещены относительно друг друга не более чем на 10 нм.

Для других групп сорбированных соединений изменения в спектральных характеристиках могут оказаться более заметными. Так, максимумы спектров диффузного отражения сорбатов окисленных форм гетерополиокислот батохромно смещены на 55, 45 и 65 нм для молибдокремниевой, молибдофосфорной и молибдованадофосфорной кислот соответственно по сравнению со спектрами поглощения водных растворов, что указывает на сильное взаимодействие между гетерополианионом и полимерной матрицей.¹²⁵

Спектры диффузного отражения сорбатов 4-нитрофенилазопроизводных фенолов^{109, 111} или сульфоталеиновых красителей¹¹⁹ батохромно смещены по сравнению со спектрами поглощения водных растворов на 50–60 нм, что может быть связано с изменением характера ионной связи в ассоциатах за счет протекания в фазе ППУ процессов ионизации, приводящих к разъединению ионных пар до сольватированных ионов. Как показано в работе¹³⁶, в ППУ-мембранах наряду с гидрофобными микрообластями содержатся и полярные. Подобные спектральные изменения наблюдали ранее для ионных пар ионов щелочных металлов с гидрофобными анионами в присутствии краун-эфиров.¹³⁷

При хранении некоторых сорбатов, например 4-нитрофенилазофенолов¹¹¹ или акридинового желтого,¹²⁷ на воздухе в спектрах диффузного отражения наблюдались изменения, проявляющиеся в уменьшении амплитуды или в появлении новых полос. Как правило, такие процессы обратимы и связаны с протеканием в матрице ППУ кислотно-основных взаимодействий при контакте сорбированных соединений с парами кислот или аммиака, находящихся в воздухе лабораторий. Предложен способ стабилизации окраски сорбатов 4-нитрофенилазопроизводных фенолов, заключающийся в обработке их раствором гидроксида тетрабутиламмония.¹¹¹

В некоторых случаях в матрице ППУ идут реакции, не протекающие в растворах. Так, в спектре диффузного отражения сорбированного на ППУ-ПЭ тиоцианата Cu(II) наблюдается широкая полоса с максимумом при 480 нм, которая батохромно смещена на 130 нм по сравнению со спектром поглощения водного раствора. Методом ЭПР проведено сравнение тиоцианатных комплексов Cu(II) в водном растворе и в матрице ППУ. Определены константы сверхтонкого расщепления и g-факторы для водных растворов и сорбатов. Показано, что в водном растворе доминирует комплекс Cu(NCS)_4^{2-} , в котором медь координирована

четырьмя эквивалентными атомами азота, тогда как в матрице ППУ находится комплекс Cu(NCS)_3^- , во внутреннюю координационную сферу которого входит одна из кислородсодержащих групп полимера.¹²⁴

Продукт взаимодействия иммобилизованного на ППУ дифенилкарбазида с хромом(VI) в присутствии тетрафенилборат-иона BPh_4^- отличается по своим спектральным характеристикам от продукта, образующегося в присутствии других анионов.^{122, 123} В присутствии BPh_4^- в сильноокислых средах (1.5–4.5 М H_2SO_4) в спектрах диффузного отражения сорбата наблюдается батохромный сдвиг (40 нм) и гиперхромный эффект (~ 5 раз). Образование интенсивно окрашенных соединений на поверхности ППУ в присутствии BPh_4^- характерно и для других сильных окислителей (O_2 , MnO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$), что может быть использовано для их группового определения на уровне 10^{-8} моль $\cdot$ л $^{-1}$, при этом предел обнаружения хрома уменьшается почти на порядок.

Сравнительный анализ спектров флуоресценции сорбатов ПАУ позволяет разделить все изученные соединения на две группы.^{100, 101} В первую попадают нафталин, фенантрен, аценафтен и флуорен, длина волны возбуждения флуоресценции (λ_{ex}) которых меньше 310 нм. Спектры флуоресценции этих соединений совпадают со спектром флуоресценции ППУ, и их определение методом твердофазной люминесценции затруднено. Ко второй группе относятся антрацен, пирен, флуорантен и 3,4-бензпирен, λ_{ex} которых больше 310 нм. Эти соединения интенсивно флуоресцируют в матрице ППУ в области, где свечение сорбента отсутствует. Изучены спектрально-люминесцентные характеристики бинарных и тройных смесей сорбатов ПАУ. Показано, что присутствие в фазе ППУ слабо флуоресцирующих молекул нафталина, фенантрена, флуорена и/или аценафтена (даже в 100-кратном количестве) одновременно с интенсивно флуоресцирующими антраценом, флуорантеном, пиреном и 3,4-бензпиреном практически не влияет на интенсивность излучения последних. Изменение длины волны возбуждения позволяет выделять каждый из изученных ПАУ в бинарных и тройных смесях сорбатов, находящихся в сопоставимых количествах, и идентифицировать его по появлению характерных полос в спектре.^{100, 101}

Для всех изученных окрашенных и люминесцирующих соединений изменение концентрации сорбатов не влияет ни на положения максимумов в спектрах диффузного отражения или флуоресценции, ни на их характер. В пределах линейных участков изотерм сорбции наблюдается линейная взаимосвязь между значением функции Кубелки – Мунка или интенсивности флуоресценции и концентрацией сорбируемых соединений в водном растворе, что и позволяет использовать эти полимеры при разработке гибридных сорбционно-фотометрических и сорбционно-люминесцентных методов анализа.^{100, 109, 110, 118, 122–124}

4. Техника концентрирования на пенополиуретанах

Техника концентрирования элементов и органических соединений на ППУ отличается от техники концентрирования с использованием других сорбентов. Сорбционное концентрирование и разделение на ППУ можно осуществлять 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 (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.

Динамический вариант сорбции предусматривает пропускание анализируемого раствора через хроматографическую колонку, заполненную кубиками или цилиндрами из ППУ. Разработаны различные методы упаковки колонок, из которых наибольшее распространение получил вакуумный. Еще один специфический прием концентрирования на ППУ — способ 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 и разжата движением поршня шприца. Способ пульсирующей колонки идеально подходит для автоматизации процесса в режиме сорбция–десорбция. Более подробные сведения о различных способах осуществления сорбции на ППУ из водных растворов можно найти в монографии⁹² и обзорах^{93,94}; там же описаны различные типы пробоотборников, используемых для сорбционного концентрирования органических соединений из воздуха.

Эффективность концентрирования на ППУ можно повысить за счет увеличения объема анализируемой пробы (табл. 5), уменьшения в разумных пределах массы сорбента или осуществления последовательной сорбции.^{138,139} В последнем случае одна и та же таблетка сорбента последовательно приводится в контакт со свежими порциями анализируемого раствора. Благодаря наличию линейных участков на изотермах сорбции, высоким значениям степеней извлечения и легкости отделения сорбента от раствора этот прием позволяет эффективно концентрировать соединения из разбавленных растворов. Абсолютное количество вещества, перешедшее в фазу ППУ, с хорошим приближением равно nqR (n — число последовательных сорбций, q — абсолютное количество вещества в анализируемой пробе, в мкг).

Емкость сорбентов, т.е. максимальное количество сконцентрированного компонента на единицу массы сорбента, играет важную роль для последующего выделения сконцентрированных веществ в ощутимых количествах. Здесь преимущества ППУ очевидны, так как концентрирование происходит во всем объеме сорбента. Значения сорбционных емкостей при сорбции ацидокомплексов металлов изменяются от 0.2 до 2 ммоль на грамм сорбента, т.е. до 10% от массы сорбента.^{89,140–146} С учетом сорбционных площадок и величин предельной сорбции молекул пирена и гетерополи-кислот были рассчитаны площади, занимаемые этими соединениями в фазе ППУ.^{100,124,125} Оказалось, что они в 10–340 раз превышают удельную поверхность ППУ.

В ряде работ отмечено, что ППУ имеют ряд преимуществ по сравнению с другими полимерными сорбентами и углями при концентрировании из вод примесей полихлорбифенилов,^{147–150} ПАУ,^{139,150–152} фенолов,^{113,114,138} фосфорорганических и хлорированных акарицидов и фосфорорганических инсектицидов.^{153,154}

Таблица 5. Степени извлечения и коэффициенты концентрирования ионного ассоциата 4-нитрофенилазопроизводного фенола с цетилтриметиламмонием (4-НФА...ЦТМА)¹³⁸ и пирена¹³⁹ и соответствующие им времена сорбции при сорбции соединений из разных объемов водных растворов на пенополиуретане.

V, мл	4-НФА...ЦТМА			Пирен		
	R, %	$K_{\text{конц}} \cdot 10^{-2}$	t, мин	R, %	$K_{\text{конц}} \cdot 10^{-2}$	t, мин
25	95	7.3	40	99	4.5	10
50	95	16.1	50	98	8.7	15
100	95	27.6	60	99	17.0	20
200	73	45.0	90	98	33.0	30
250	—	—	—	98	41.0	40
500	—	—	—	96	81.0	60

5. Пенополиуретаны в сорбционно-спектроскопических и тест-методах анализа

Сорбционно-спектроскопические методы анализа основаны на сорбционном концентрировании определяемого компонента на ППУ, образовании на его поверхности окрашенного или люминесцирующего продукта и последующем его определении непосредственно в матрице сорбента путем измерения оптической плотности, диффузного отражения, интенсивности люминесценции или цветометрических характеристик. Сорбционное концентрирование в сочетании с измерением аналитического сигнала на поверхности сорбента позволяет на несколько порядков снизить предел обнаружения определяемых компонентов, а использование сорбентов, модифицированных специфическими аналитическими реагентами, дает возможность повысить избирательность анализа.

В зависимости от способа измерения аналитического сигнала среди сорбционно-спектроскопических методов различают твердофазную спектрофотометрию, сорбционно-фотометрический и сорбционно-люминесцентный методы и цветометрию.

Твердофазная спектрофотометрия основана на прямом измерении светопоглощения сорбента после сорбции на нем определяемого компонента.^{155–161} Для этого вырезают из листа ППУ тонкий параллелепипед, размеры которого соответствуют размерам кюветы ($2 \times 1 \times 0.1$ см), сорбируют на нем окрашенное соединение, переносят сорбент в заполненную органическим растворителем кювету и измеряют оптическую плотность. Растворитель служит иммерсионной жидкостью, уменьшающей рассеяние света. Разработаны методы определения висмута в виде иодидного комплекса,¹⁵⁵ кобальта в виде его тиоцианата,¹⁵⁶ фосфат-ионов в виде восстановленной формы молибдофосфорной гетерополикислоты,¹⁵⁷ цинка и висмута,¹⁵⁸ хлорида и фенилхлорида Hg(II) в виде дитизонатов, хрома в виде синей надхромовой кислоты и дифенилкарбазидного комплекса.^{160,161} Эти методы характеризуются довольно узкими интервалами линейности градуировочных графиков и невысокой воспроизводимостью результатов.

В сорбционно-фотометрическом методе анализа появление или изменение окраски сорбента вследствие сорбции на его поверхности определяемого компонента регистрируют путем измерения величины диффузного отражения.^{109–111,119,121–124,129,130,133,135,162–172} Сорбционно-люминесцентный метод основан на концентрировании определяемого компонента твердым носителем и последующем его определении непосредственно в фазе сорбента методом люминесцентной спектроскопии.^{100,173–175} Методические вопросы количественных измерений диффузного отражения и интенсивности люминесценции сорбатов на ППУ рассмотрены в работе¹⁷⁶. Основные характеристики сорбционно-фотометрического и сорбционно-люминесцентного методов определения органических соединений, анионов и элементов приведены в табл. 6.

В методе цветометрии аналитическим сигналом, измеряемым в матрице сорбента, служат координаты цвета. В работе¹⁷⁷ для измерения цветометрических характеристик и числовой оценки интенсивности окраски веществ, сорбированных на ППУ, предложено использовать офисный сканер и компьютерные программы цифровой обработки изображений.

Тест-методы — экспрессные, простые и дешевые приемы обнаружения и определения веществ, не требующие существенной подготовки пробы, использования сложных приборов, сложного лабораторного оборудования и обученного персонала.¹⁷⁸ В тест-методах анализа аналитическим сигналом служит появление или изменение окраски сорбента после выделения на его поверхности определяемого компонента в виде окрашенной аналитической формы. Как правило, такое

Таблица 6. Характеристики сорбционно-спектроскопических методов определения органических соединений, неметаллов и ионов металлов с использованием пенополиуретанов.

Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг · л ⁻¹	Предел обнаружения, мг · л ⁻¹	Ссылки
<i>Спектроскопия диффузного отражения</i>			
Фенол	0.01 – 0.8	0.003	109, 111
1-Нафтол	0.01 – 1	0.003	111, 163
Галловая кислота	0.1 – 10	0.04	164
ЦТМА ^a	0.2 – 3	0.04	110, 119
ЦП ^b	0.8 – 8	0.2	110, 119
ДДС ^c	1.2 – 50	0.30	118, 119, 165
Si(IV)	0.008 – 0.04	0.003	166
Нитрит-ионы	0.1 – 4	0.02	129, 133, 134
Нитрат-ионы	2 – 50	0.5	133, 134
Свободный активный хлор	0.2 – 15	0.07	130, 134
Fe(III)	0.004 – 0.6	0.001	121 – 123, 167
Co(II)	0.07 – 6	0.02	121 – 123, 168
Cu(II)	0.2 – 10	0.05	124
Ti(IV)	0.008 – 0.5	0.002	123
Sn(II)	0.2 – 4	0.08	124
Аскорбиновая кислота	0.3 – 2.4	0.1	169
Аскорбиновая кислота ^d	0.6 – 4	0.2	135
Ni(II)	0.04 – 4	0.01	121 – 123, 170
Cr(VI)	0.001 – 0.2	0.0004	122, 123, 172
<i>Люминесцентная спектроскопия</i>			
Антрацен	0.02 – 0.7	0.006	100, 101
Пирен	0.001 – 0.1	0.0003	100, 101
3,4-Бензпирен	0.001 – 0.06	0.0004	100, 101
Ru(IV)	0.002 – 0.1	0.0004	174
Se(IV)	0.001 – 0.1	0.0003	174, 175
Cr(VI)	0.01 – 0.4	0.008	173

^a ЦТМА — бромид цетилтриметиламмония, ^b ЦП — хлорид цетилпиридиния, ^c ДДС — додецилсульфат натрия, ^d восстановление проводили в микроволновом поле.

изменение регистрируют визуально, хотя в ряде случаев допустима и инструментальная регистрация при помощи простейших приборов.¹⁷⁸ Впервые возможность применения ППУ в тест-методах анализа отмечена в работе¹⁷⁹. Определение проводили после концентрирования элементов на хромопенах (термин введен Брауном¹⁷⁹) — 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. Количество определяемого компонента при сорбции в статическом режиме в объеме анализируемой пробы не более 1–2 мл составляет $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-1}$ мкг · мл⁻¹ (как, например, для Co,¹⁷⁹ Cu,^{179–181} Cd,¹⁸⁰ Pd,¹⁸¹ Pb,¹⁷⁹ Cr,¹⁸² Mo¹⁸³).

Возможен и другой вариант использования ППУ в тест-методах анализа, не связанный с приготовлением модифицированных ППУ. В работах^{110, 118, 129, 130, 138, 163, 164, 184} в качестве тест-систем использовали таблетки немодифицированных ППУ в комплексе с ампулами, содержащими раствор реагента. Воспроизводимость результатов (s_r) визуального детектирования с помощью цветовой шкалы варьирует в пределах от 0.1 до 0.5. Тест-системы на основе ППУ для определения Co, Ni, Fe(III), нитрит-ионов, активного хлора, суммарного содержания фенолов, анионных и катионных ПАВ прошли метрологическую аттестацию в Уральском

НИИ метрологии Госстандарта России и зарегистрированы в реестре типов тест-систем, а их выпуск налажен эколого-аналитической ассоциацией «Экоаналитика». Тест-средства на основе ППУ просты в изготовлении, надежны в работе и могут быть использованы для определения экотоксикантов в водах различных типов, включая питьевые и минеральные, 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.^{138, 139}

V. Концентрирование на нековалентно модифицированных кремнеземах

Кремнеземы выгодно отличаются от других неорганических и органических сорбентов: они не подвержены набуханию, обеспечивают весьма высокую скорость массообмена, обладают химической стойкостью и механической прочностью, а в ряде случаев и достаточной гидролитической устойчивостью.^{185–188} На их основе получено большое число разнообразных модифицированных материалов, обладающих химической индивидуальностью иммобилизованного соединения и свойствами кремнезема как твердого тела.^{185–192} Различают ковалентно и нековалентно модифицированные кремнеземы.

Для концентрирования и определения ионов металлов были получены и исследованы кремнеземы, химически модифицированные моно-, ди-, три- и тетрааминами,^{185, 193–195} эриохромовым черным Т,¹⁹⁶ нафтохиноном,¹⁹⁷ карбазидами,¹⁹⁴ пурпурогаллином,¹⁹⁸ азотсодержащими гетероциклами (1,10-фенантролином, 2,2'-бипиридилом, 8-гидроксихинолином и др.,¹⁹⁹ иминодиуксусной,^{185, 200} аминодифосфоновыми²⁰¹ и карбоновыми²⁰² кислотами.

Другой подход — нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на кремнеземах. В зависимости от химической природы и структуры аналитические реагенты могут вступать в электростатические, донорно-акцепторные, гидрофобные и другие взаимодействия с поверхностными группами кремнезёмов и таким образом закрепляться на поверхности.²⁰³ Иммобилизацию предложено использовать как для улучшения химико-аналитических свойств реагентов, так и для конструирования новых органических реагентов.²⁰⁴ Нековалентное модифицирование Силохромов и других силикагелей комплексообразующими аналитическими реагентами изучено достаточно хорошо.^{205–235}

Терадой с соавт. были получены и охарактеризованы силикагели, модифицированные 2-меркаптобензотиазолом,^{205–207} 2-меркаптобензоимидазолом, 2,5-димеркапто-1,3,4-тиадиазолом,²⁰⁷ тионалидом,^{208, 209} *n*-диметиламинобензилиденроданином,²¹⁰ 1-нитрозо-2-нафтолом.²¹¹ Украинские исследователи иммобилизовали на силикагелях иодид додециламиноэтил-β-трииодидаммония, высокомолекулярные четвертичные аммонийные соли,^{212, 213} 1,10-фенантролин,^{214, 215} дитизон и дитизонат цинка,²¹⁶ 1-(2-тиазолозо)-2-нафтол²¹⁷ и другие реагенты^{218–221} и установили, что существенный вклад в удерживание реагентов вносит образование водородных связей между донорными атомами реагентов и силанольными группами на поверхности силикагеля.^{212, 217} Для закрепления на силикагелях хорошо растворимых в воде органических комплексообразующих реагентов, таких как нитрозо-R-соль,²²² эриохромовый черный Т,²²³ кальцион,²²⁴ титановый желтый,²²⁵ цинкон,²²⁶ Кокиан с соавт. предложил предварительно экстрагировать закрепляемый реагент в хлороформ в виде ионного ассоциата с хлоридом метилтрикаприламмония (Aliquat 336), а затем после обработки силикагеля удалять хлороформ выпариванием. Гетероциклические азосоединения были иммобилизованы на силикагелях различных марок в результате их сорбции из водных и водно-органических растворов.^{227–235} Ивановым с соавт. были получены и охарактеризованы

силикагели, модифицированные 4-(2-пиридилазо)резорцином (ПАР),^{228, 229} 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом (ПАН),^{228 – 232, 234} 4-(2-тиазолилазо)резорцином,²³³ 2-(5-бром-2-пиридилазо)-5-диэтиламинофенолом (5-Br-ПААФ).^{234, 235}

Комплексообразующие сорбенты на основе нековалентно модифицированных силикагелей в статических условиях часто используют для концентрирования и определения ионов металлов, в том числе радиоактивных.

Из немногочисленных работ по изучению нековалентно иммобилизованных окислительно-восстановительных реагентов известно, что при иммобилизации их окислительно-восстановительные свойства изменяются.^{236 – 239} Примеры практического использования окислительно-восстановительных сорбентов практически отсутствуют. Авторами данного обзора были получены и изучены комплексообразующие и окислительно-восстановительные сорбенты. Для этого разнообразны аналитические реагенты иммобилизовали двумя способами: 1) сорбировали на поверхности модифицированных кремнезёмов, содержащих гидрофобные и ионообменные группировки и 2) включали с использованием золь – гель-технологии в ксерогели кремниевой кислоты.

1. Получение и характеристики модифицированных кремнезёмов

а. Гидрофобизованные кремнезёмы и капиллярные колонки, модифицированные комплексообразующими реагентами

К середине 1990-х годов, когда были начаты наши исследования, примеров нековалентного модифицирования гидрофобизованных кремнезёмов органическими аналитическими реагентами было немного.^{240 – 245} Мы изучили иммобилизацию на обращенно-фазовых силикагелях с алкильными (СГ-С₁, СГ-С₈, СГ-С₁₆), нитрильными (СГ-CN) и фенильными (СГ-Ф) группами, а также в капиллярных колонках с гидрофобной внутренней поверхностью гидроксифенолов (2-метил-8-гидроксифенола (МОх),^{246, 247} 8-гидроксифенола (Ох),^{246 – 248} 5-фенилазо-8-гидроксифенола (ФАОх)^{246, 247}); оксимов (ниоксима (НО),^{246, 247} диметилглиоксима (ДМГО),^{246, 247} салицилальдоксима (САО)^{246, 247}); β-дикетон (бензоилацетона (БА),^{246, 247} теноилтрифторацетона (ТТА),^{246, 247} 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразолона-5 (ФМБП)^{246, 247, 249}); ди(2-этилгексил)фосфорной кислоты (ДЭГФК);^{246, 247, 249} азосоединений (ПАР,^{246, 250} ПАН,^{246, 251 – 253} сульфохлорфенолазороданина (СХФАР),^{246, 250} 1-(6-бром-2-бензотиазолилазо)-2-нафтола (ББТ),^{246, 250} люмогаллона (ЛГ),²⁴⁶ катиона (КД),^{246, 250, 251} гексаоксациклоазохрома (ГОЦАХ),^{246, 253} пирогаллолового и бромпирогаллолового красных^{246, 252}); производных трифенилметана и ксантона (ксиленолового оранжевого (КО),^{246, 251, 252, 254} кристаллического фиолетового (КФ)^{246, 250}); N,O,S-макроциклических соединений^{246, 255 – 257} и октаэтилпорфирина (ОЭП),^{246, 255} а также диэтилдитиокарбамата (ДДТК) натрия,^{246, 249, 252} родизоната натрия,^{246, 252} 1-нитрозо-2-нафтола (НН),^{246, 249, 252, 258, 259} 4-диметиламинобензилиденроданина (ДМАБР),²⁴⁶ 2,2'-бипиридила (Д),^{246, 252, 258} 1,10-фенантролина (Ф),^{246, 252, 258} дифенилкарбазона (ДФКон),²⁴⁶ дифенилкарбазида (ДФКид),²⁴⁶ хинализарина (ХЛ).^{246, 260}

Нами предложены капиллярные колонки с гидрофобной внутренней поверхностью для «on-line» сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов. Для этого внутреннюю поверхность кварцевых капиллярных трубок (внутренний диаметр 0.45–1.1 мм, длина 1–10 м) после химического травления подвергали модифицированию *in situ* кремнийорганическими соединениями (диметилдихлорсиланом С-С₁, метилгексидихлорсиланом С-С₆, дифенилдихлорсиланом С-Ф) и их полимерными аналогами (С-полиС₁, С-полиС₆, С-полиФ).^{257, 253, 260} Установлено, что основной вклад в удерживание реагентов на гидрофобизо-

ванных поверхностях вносит распределительный механизм, определяющий поведение реагентов в экстракционных системах органический растворитель – вода. С увеличением гидрофобности реагента и поверхности, например с увеличением числа атомов в углеродной цепи С₁ < С₈ < С₁₆, емкость увеличивается. Все изученные нами реагенты хорошо удерживаются на «фенильных» гидрофобных поверхностях, по-видимому, из-за неспецифических π – π-взаимодействий между ароматическими системами реагентов и поверхности. Для изученных нами сорбентов взаимодействия между донорными атомами реагентов и силанольными группами поверхности не вносили существенного вклада в удерживание реагентов (по-видимому, из-за высокой плотности прививки гидрофобных групп).^{246, 247, 250 – 253, 260, 261}

Наибольшее удерживание реагентов наблюдается в слабодиссоциирующей и нейтральной средах, где доминируют молекулярные формы реагентов.^{246 – 261} В присутствии неионогенных ПАВ (Тритона Х-100 и Бриджа 35) емкости гидрофобных поверхностей существенно возрастают.^{246, 262} По-видимому, в мицеллярных средах гидрофильно-гидратированный реагент становится гидрофобно-гидратированным, что усиливает гидрофобные взаимодействия.²⁶³

Стабильность комплексообразующих сорбентов (воспроизводимость объемов удерживания ионов металлов), полученных на основе гидрофобизованных кремнезёмов, достаточно высока: например, сорбент Ох/СГ-С₁₆ в режиме сорбции – десорбции можно использовать 30 раз,²⁴⁸ сорбенты на основе ФАОх, диаза-18-краун-6 (ДАК), ОЭП выдерживают до 100 циклов.²⁴⁶

Модифицирование гидрофобизованных поверхностей в динамических условиях позволяет получать комплексообразующие сорбенты в течение нескольких минут. Подобранные условия модифицирования – регенерирования набивных микроколонок и капиллярных колонок в автоматизированном режиме: после модифицирования (в течение 30–120 с) капиллярные колонки могут быть использованы в системах непрерывного проточного анализа (до 15 ч).^{246, 249, 251, 260}

В динамических условиях в режимах «off-line» и «on-line» изучена сорбция Са, Mg, Al, Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni, Cu(II), Zn, Cd, Pb, Ag(I) на модифицированных силикагелях и капиллярных колонках.^{246 – 261} Основными факторами, влияющими на сорбционное поведение металлов, являются природа иммобилизованного комплексообразующего реагента (прежде всего набор донорных атомов), pH пробы и скорость ее поступления.

Условия количественной сорбции металлов практически совпадают с оптимальными условиями взаимодействия металлов с неиммобилизованными реагентами в растворах.^{246 – 261} Полученные данные позволяют в дальнейшем активно использовать накопленный огромный материал по комплексообразованию ионов металлов с аналитическими реагентами в растворах (в том числе и в экстракционном варианте) для создания сорбентов с заданными свойствами.²⁴⁶

Для повышения селективности сорбционного процесса иммобилизовали наиболее селективные комплексообразующие реагенты, а также использовали смешанные сорбенты^{246, 248, 261, 264, 265} и обменную сорбцию.²⁴⁹ Смешанным можно назвать сорбент, содержащий в своем составе не менее двух видов различных функциональных групп (комплексообразующих, ионообменных и т.д.). Если сорбируемое соединение реагирует с обеими группами, то, варьируя их соотношение, можно плавно управлять удерживанием.²⁶⁴ Смешанные сорбенты используют в хроматографии для улучшения разделения органических веществ^{266 – 269} или ионов металлов.²⁷⁰ Есть примеры модифицирования носителя одновременно гидрофильными и гидрофобными реагентами.^{268, 269} Смеси ионообменников применяли для одновременного определения катионов и анионов из одной пробы,²⁷¹ смешанные гидроксиды и фосфаты металлов ис-

пользовали для селективного сорбционного концентрирования Ca, Mg, Sr, Ba.²⁷² Нами предложено получать смешанные сорбенты путем модифицирования гидрофобизованных поверхностей смесями комплексообразующих реагентов с разными наборами донорных атомов. Регулировать сорбционное поведение металлов, например обеспечивая элюирование нужного металла первым, можно простым изменением соотношения комплексообразующих реагентов в модифицирующем растворе.^{246, 248, 261, 264} Смешанные сорбенты использованы для повышения селективности сорбционного концентрирования,^{246, 248, 261, 265} в том числе и в режиме «on-line»,²⁶¹ и ТСХ-разделения.²⁶⁴

Для повышения селективности сорбционного процесса используют также обменную сорбцию. Имобилизованный комплексообразующий реагент «заряжают» ионом металла, после чего используют для выделения другого иона металла.²⁴⁹ Очевидна аналогия этого подхода с обменной экстракцией, однако сорбционный вариант не требует присутствия органического растворителя, предполагает существенно меньший расход реагента, обладает высокой экспрессностью и позволяет легче автоматизировать процесс. «Заряженные» ионами металлов комплексообразующие сорбенты на основе нековалентно модифицированных гидрофобизованных кремнезёмов обеспечили рекордную селективность сорбционного концентрирования Cu(II) и Fe(III).²⁴⁹

Нековалентно имобилизованные комплексообразующие реагенты были использованы для разработки гибридных методов определения металлов, включающих сорбционное концентрирование и разделение.^{246–261, 265, 273}

б. Гидрофобизованные кремнезёмы и ионообменники, модифицированные окислительно-восстановительными реагентами

Изучена имобилизация производных хинониминов (2,6-дихлориндофенола, 2,6-диброминдогваякола, индофенолового синего, зеленого Биндшедлера, вариаминового синего, фенолового синего), тиазиновых красителей (метиленового голубого, толудинового голубого), *N,N*-диэтил-*n*-фенилдиамин (ДПФДА) и бензидина на Силохроме S 80 (СГ) обращенно-фазовых силикагелях (СГ-Ф, СГ-С₁₆, СГ-CN) и ионообменниках с сульфогруппами (СГ-SO₃⁻) и тетраметил-аммониевыми группами (СГ-ТА).^{274–278} В дополнение к этому бензидин ковалентно закрепляли на силикагеле и целлюлозе,²⁷⁸ а производные хинонимина имобилизовали на ионообменниках, полученных в результате модифицирования СГ-CN растворами катионных и анионных ПАВ.²⁷⁷

Удерживание реагентов существенно зависит от природы сорбента и pH раствора. На СГ хорошо удерживаются тиазиновые красители (метиленовый голубой, толудиновый голубой) и ДПФДА (по-видимому, из-за образования водородных связей между аминными и иминными атомами азота реагентов и силанольными группами поверхности носителя).^{274, 275} В слабокислой и нейтральной средах (в условиях доминирования молекулярных форм) хинониминовые соединения хорошо удерживаются на СГ-Ф. Удерживание индофенолов на анионообменнике (СГ-ТА) наблюдается в щелочной среде, в условиях доминирования индофенолятов. Протонированные формы индаминов и бензидин удерживаются на катионообменнике (СГ-SO₃H).^{276, 277}

Окислительно-восстановительное равновесие с участием нековалентно имобилизованных реагентов достигается в течение нескольких минут.^{276, 278} В режиме последовательно повторяющихся циклов окисление–восстановление наблюдается практически полная обратимость сорбентов на основе индофенолов и индаминов. При этом нековалентно имобилизованный 2,6-дихлориндофенол может быть использован в 50 циклах, 2,6-диброминдогваякол и зеленый Биндшедлера — в 20 циклах.²⁷⁷

Природа носителей существенно влияет на кислотно-основные и окислительно-восстановительные свойства реагентов. Если при сорбции на обращенно-фазовых силикагелях кислотно-основные свойства реагентов не изменяются, то при сорбции на катионообменниках происходит значительное усиление кислотных свойств.²⁷⁷ На примере индофенолов и индаминов выявлено влияние нековалентной имобилизации на окислительно-восстановительные свойства реагентов. Для зеленого Биндшедлера максимальное различие формальных окислительно-восстановительных потенциалов в растворе и на поверхности сорбента наблюдалось для СГ-Ф.²⁷⁷

Описанные окислительно-восстановительные сорбенты использованы для разработки гибридных методов определения серосодержащих восстановителей, аскорбиновой кислоты, свободного активного хлора и анилина.^{274–278}

в. Модифицированные аналитическими реагентами ксерогели кремниевой кислоты

Золь–гель-процесс в настоящее время широко используется для получения материалов с заданными свойствами. Золь–гель-материалы характеризуются прочностью, термо- и фотостабильностью, многие из них оптически прозрачны. С помощью золь–гель-технологии можно осуществлять модифицирование материалов различными веществами, в том числе и аналитическими реагентами.^{187, 279–285}

В аналитических целях чаще всего используют золь–гель-материалы на основе оксида кремния (ксерогели). Золь–гель-процесс проводят в присутствии катализаторов. Пористость и удельная поверхность ксерогелей существенно зависят как от условий проведения золь–гель-процесса (состава гидролизующей смеси, природы катализатора, pH), так и от условий высушивания.^{279–284}

Для получения модифицированных золь–гель-материалов можно использовать либо функционализированные алкоксисиланы, содержащие алкил-, amino-, винил-, эпокси-, меркапто- и другие группы,^{187, 280, 285–287} либо вводя закрепляемое соединение на стадии образования золя.^{286–323} Безусловно, второй подход более универсален и обладает практически неограниченными возможностями, так как при его реализации основной вклад в удерживание вносит механический захват веществ формируемой при гелеобразовании сетчатой структурой кремнезема.

Впервые имобилизация аналитического реагента — родамина 6G — на золь–гель-материале была осуществлена в 1984 г.²⁸⁹ Однако интенсивные научные исследования в этом направлении начались только в 1990 г., когда Авнир с соавт.²⁹⁰ на основе накопленных к тому времени данных сделал вывод о способности включенных в золь–гель-материалы веществ участвовать в химических реакциях. К настоящему времени получены монолиты и пленки на основе оксида кремния, модифицированные кислотно-основными индикаторами (азо-, фталеиновыми и сульфопталеиновыми соединениями, а также порфиринами),^{291–295} комплексообразующими органическими реагентами (этилендиамин-тетрауксусной кислотой, 1,10-фенантролином, ализарином, хинализарином, 1-нитрозо-2-нафтолом, диметилглиоксимом, родизонатом натрия, рубсановодородной кислотой, купроном, галлоцианином, морином, эриохромцианином, дифенилкарбазидом),^{286, 290, 296–303} солями металлов.²⁹⁰ Золь–гель-технология — удобный способ имобилизации биомолекул (белков, ферментов, антител); интересные данные об этом приведены в обзорах^{304–306}.

Протолитические реакции с участием включенных в золь–гель-материалы кислотно-основных индикаторов изучены достаточно подробно.^{292, 294} В меньшей степени исследованы реакции комплексообразования (детально изучены лишь системы никель–диметилглиоксим,²⁸⁶ железо(II)–1,10-фенантролин,²⁸⁷ алюминий–морин,³⁰⁰ медь(II)–

эриохромцианин (ЭХЦ)).³⁰⁰ Отмечалось, что удерживание комплексообразующих реагентов и их взаимодействие с ионами металлов в значительной степени зависят от пористости материалов.^{286, 300}

Модифицированные аналитическими реагентами золь-гель-материалы были использованы для твердофазно-спектроскопических^{298–300} и тест-определений (индикаторные трубки) ионов металлов,^{287, 296, 297} для создания спектроскопических^{301–317} и электрохимических сенсоров,^{318, 319} а также в качестве сорбентов.^{187, 286, 320–323} На примере изучения аффинных сорбентов — золь-гель-материалов, модифицированных поликлональными антителами, — продемонстрировано улучшение селективности взаимодействия антиген-антитело.^{322, 323} Существенным ограничением широкого использования золь-гель-материалов в анализе является длительность установления сорбционного равновесия (иногда до нескольких суток).

Хорошие результаты были получены в газовой и жидкостной хроматографии при разделении органических веществ на капиллярных колонках, модифицированных ионообменными или гидрофобными золь-гель-пленками.^{324–328} Предложено использовать капиллярные колонки, содержащие золь-гель-монолиты.³²⁷

Наши исследования^{246, 250, 273, 329–344} способствовали широкому внедрению модифицированных аналитическими реагентами золь-гель-материалов в практику химического анализа в России. Нами разработан новый способ получения порошков ксерогелей кремниевой кислоты с заданными физико-химическими характеристиками (удельной поверхностью, диаметром пор, концентрацией иммобилизованного реагента).³²⁹ С его помощью осуществлена иммобилизация аналитических реагентов, перспективных для концентрирования, разделения и определения ионов металлов, анионов и ряда органических соединений, в том числе и тех, иммобилизацию которых изучали на гидрофобных поверхностях: гидроксидинолинов (Ох,²⁴⁶ 5,7-дибром-8-гидроксидинолина (5,7-дибром-8-Ох)^{246, 342}); азосоединений (ПАН,^{246, 250, 331, 332} ПАР,^{246, 250, 333} 4-(2-тиазолилазо)-2-нафтола,²⁴⁶ СХФАР,^{246, 250} ББТ,^{246, 250} ЛГ,²⁴⁶ КД,^{246, 250} ГОЦАХ,²⁴⁶ сульфарсазена (СА)²⁴⁶); производных трифенилметана и ксантона (хром-азурола (ХАЗ),^{246, 334, 335} сульфохрома (СХ),³³⁴ ЭХЦ,^{246, 334} КО,^{246, 331, 336} КФ^{246, 250}); 1,10-фенантролина,²⁴⁶ батифенантролина (БФ),²⁴⁶ ДФКид,^{246, 335} ДФКон,^{246, 336} морина,²⁴⁶ хромпиразола I (ХП I),²⁴⁶ меди(II),²⁴⁶ кобальта(II),^{246, 337} железа(III),^{246, 338} молибдофосфорной кислоты и ее аммонийной соли, реактива Вавеле (РВ) (смеси молибдофосфорных кислот 12- и 18-рядов),^{246, 339–341} ароматических гидроксисоединений (1- и 2-нафтола, 2,7-дигидроксинафталина, *N*-(1-нафтил)этилендиамина, *n*-оксидифенила),^{246, 342} 4-аминоантипирина (4-ААП),^{246, 343} а также динатриевой соли 4,4'-дитиобис(8-хлор-1-гидрокси-2-фенилазонафталин)-3,6-дисульфокислоты (БАС) и иодида бутирилтиохолоина (БТХИ).³⁴⁴ Разработаны методы синтеза модифицированных золь-гель-материалов с заданной концентрацией аналитического реагента, в том числе модифицированных смесями реагентов (комплексообразующим реагентом и поверхностно-активным веществом,^{333, 334} молибдофосфорным гетерополисоединением и медью(II),^{246, 341} а также БАС и БТХИ).³⁴⁴

Получены данные о термодинамике и кинетике гетерогенных реакций с участием иммобилизованных аналитических реагентов. Показано, что включение комплексообразующих реагентов различных классов, а также 1-нафтола и 4-аминоантипирина в порошки ксерогелей кремниевой кислоты приводит к усилению их кислотно-основных свойств.²⁴⁶ По-видимому, это происходит из-за взаимодействия подвижных атомов водорода иммобилизованных соединений с силанольными группами в объеме матрицы ксерогелей. Образование комплексных соединений в ксерогелях кремниевой кислоты возможно при иммобилизации как комплексообразующего реагента, так и иона металла.

В ксерогелях кремниевой кислоты образуются комплексы с соотношением металл:реагент $\leq 1:3$. Константы равновесия гетерогенных реакций изменяются симбатно константам устойчивости комплексов в растворах, что позволяет прогнозировать аналитические свойства реагентов, включенных в ксерогели кремниевой кислоты.²⁴⁶ Модифицированные молибдофосфорными гетерополисоединениями (ГПС) ксерогели выдерживают не менее 30 циклов окисления – восстановления. Установлено усиление окислительной способности молибдофосфорных ГПС в результате их включения в ксерогели кремниевой кислоты.^{339–341} Показано, что в ксерогелях кремниевой кислоты могут проходить различные реакции: азосочетание, диазотирование – азосочетание, окислительная конденсация.^{246, 342, 343} Так, в ксерогелях, модифицированных ароматическими гидроксисоединениями (лучшие результаты были получены с 1-нафтолом), в результате взаимодействия с диазотированными анилинами образуются азокрасители.^{246, 342} Ксерогель, модифицированный смесью сульфаниловой и хромотроповой кислот, реагирует с нитрит-ионами (реакция диазотирования – азосочетания).²⁴⁶ В ксерогелях селективность окислительной конденсации фенольных соединений с 4-аминоантипирином значительно повышается.^{246, 343}

Найдены условия взаимодействия холинэстеразы с включенными в ксерогели БАС и БТХИ: сначала происходит ферментативный гидролиз БТХИ, затем образующийся тиохлин реагирует с БАС, что сопровождается контрастным изменением окраски.³⁴⁴

В работах^{246, 330} взаимодействие неорганических и органических соединений с модифицированными ксерогелями рассматривалось с позиций общей теории массопереноса как последовательное протекание следующих процессов: диффузии реагирующего вещества из объема к поверхности частиц модифицированных ксерогелей (внешняя диффузия), диффузии внутри пор (внутренняя диффузия) и собственно химического взаимодействия с иммобилизованными реагентами. Установлены лимитирующие стадии и определены значения констант скорости диффузионных процессов.²⁴⁶

Получены интересные данные о влиянии микроволнового излучения и ультразвука на скорость гетерогенных процессов с участием золь-гель-материалов. Микроволновое излучение интенсифицирует все стадии гетерогенного процесса. Время, необходимое для достижения равновесия, уменьшается в три – четыре раза, при этом константы скорости диффузионных процессов увеличиваются почти вдвое. Показано, что целесообразно использование микроволнового излучения мощностью 200 – 600 Вт.^{246, 330} Для ускорения процессов, время протекания которых определяется внешней диффузией, использовано воздействие ультразвука. Высокая интенсивность перемешивания, а также, по-видимому, возникновение кавитационных явлений способствуют значительному ускорению гетерогенных реакций за счет интенсификации в первую очередь внешней диффузии (константы скорости внешней диффузии увеличиваются почти втрое).^{246, 330}

В порошках золь-гель-материалов по сравнению с монолитными структурами гетерогенные реакции проходят гораздо быстрее: если для комплексообразования меди(II) с монолитом, модифицированным эриохромцианином, требуется 2 сут,³⁰⁰ то для взаимодействия с порошком, модифицированным этим же реагентом (диаметр пор 40 Å), достаточно 5 мин.³³⁴ Увеличение среднего диаметра пор порошков от 20 до 200 Å (которое легко может быть достигнуто с помощью разработанного нами способа получения ксерогелей) приводит к увеличению скорости внутренней диффузии, что почти вдвое сокращает время, необходимое для достижения равновесия.²⁴⁶

Для ускорения взаимодействия иммобилизованных на ксерогелях молибдофосфорных ГПС с восстановителями нами синтезированы ксерогели, одновременно содержащие

молибдофосфорные ГПС и медь(II) — катализатор их восстановления. Полученные данные свидетельствуют о значительном ускорении гетерогенной реакции, т.е. о протекании каталитической реакции.³⁴¹

2. Использование нековалентно модифицированных кремнезёмов в анализе

Простота получения нековалентно модифицированных аналитическими реагентами кремнезёмов с высокой концентрацией прочно закрепленных аналитических реагентов, а также высокая скорость осуществления сорбционного процесса позволяют считать их перспективными сорбентами. Такие материалы были использованы для сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов, в том числе и в режиме «on-line»,^{246–252, 255, 257, 259–261, 265} а также для твердофазно-спектроскопического и тест-определения ионов металлов, анионов, восстановителей, окислителей и органических соединений.^{246, 254, 258, 274–278, 330–344}

а. Сорбционно-атомно-абсорбционное и сорбционно-фотометрическое определение ионов металлов

Сорбционное концентрирование ионов металлов на нековалентно модифицированных комплексообразующими реагентами обращенно-фазовых силикагелях и ксерогелях кремниевой кислоты характеризуется высокими коэффициентами концентрирования (до $5 \cdot 10^3$). Емкости комплексообразующих сорбентов «до проскока» по ионам металлов достаточно велики ($5–100$ мкмоль $\cdot$ г⁻¹). Высокая эффективность концентрирования определяется достаточно большими скоростями потока пробы: от $3–4$ мл $\cdot$ мин⁻¹ (для комплексных соединений) до 20 мл $\cdot$ мин⁻¹ (для ионных ассоциатов).^{246–248, 250–253, 259, 273}

Несомненным достоинством комплексообразующих сорбентов на основе модифицированных кремнезёмов является их высокая селективность, достигаемая иммобилизацией селективных комплексообразующих реагентов, выбором условий, а также получением смешанных сорбентов^{246, 255, 261, 265} и проведением обменной сорбции.^{246, 249}

Для сорбционного концентрирования ионов металлов предложено использовать патроны, которые заполнены гидрофобными силикагелями, модифицированными комплексообразующими реагентами (КО, ПАН, КД, Ох и ДМАБР). При необходимости модифицирование может быть проведено на месте отбора проб во внелабораторных условиях.^{246, 248}

Разработанные методики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-фотометрического определения Ag, Cd, Cu(II), Fe(II), Mn(II), Pb позволяют использовать серийные, доступные и дешевые спектрофотометры и атомно-абсорбционные спектрометры с пламенной атомизацией для определения следов металлов в природных, питьевых и сточных водах, атмосферных осадках и технологических растворах на уровне ПДК (табл. 7). Методика сорбционно-атомно-абсорбционного определения Cd, Pb и Zn в атмосферных осадках, природных и сточных водах с помощью концентрирующих патронов, заполненных обращенно-фазовым силикагелем СГ-Ф, нековалентно модифицированным КО, прошла государственную метрологическую аттестацию (ПНД Ф 14.1:2.81-96) и допущена для целей государственного экологического контроля.²⁴⁶

б. Непрерывный проточный анализ

Анализ образцов в потоке характеризуется высокой производительностью и воспроизводимостью, предполагает минимальный расход анализируемых образцов и реагентов. В настоящее время развитие проточных методов анализа связано с возможностью осуществления в динамических

Таблица 7. Характеристики сорбционно-атомно-абсорбционного и сорбционно-фотометрического определения металлов с помощью нековалентно модифицированных кремнезёмов ($n = 3$, $p = 0.95$).

Сорбент	Аналит	Диапазон определяемых концентраций, мг $\cdot$ л ⁻¹	Предел обнаружения, мг $\cdot$ л ⁻¹
<i>Атомно-абсорбционная спектрометрия</i>			
N ₄ /СГ ^а	Co(II)	0.025–0.15	0.02
	Cu(II)	0.020–0.12	0.01
ДМАБР/СГ-С ₁₆	Ag(I)	0.002–0.1	0.001
Ох/СГ-С ₁₆ (см. б)	Cd	0.0009–0.06	0.0003
	Pb	0.06–0.2	0.03
КД/СГ-Ф	Cd	0.006–0.1	0.002
КО/СГ-Ф ^с	Cd	0.0005–0.01	0.0002
	Pb	0.001–0.1	0.0006
	Zn	0.01–0.1	0.004
Ох /СГ-С ₁₆ + Cu	Fe(III)	0.38–3.61	0.25
ДЭГФК/СГ + Zn	Fe(III)	0.03–1.70	0.02
ФМБП/СГ + Co	Cu(II)	0.06–0.85	0.03
ББТ/КГ	Cd	0.006–0.1	0.002
<i>Спектрофотометрия</i>			
ПАН/СГ-Ф	Mn(II)	0.0006–0.01	0.0003
КО/СГ-Ф	Fe(III)	0.001–0.03	0.0005
(ДДТК) ₂ Pb/СГ	Cu(II)	0.13–3.20	0.02
КФ/КГ	Cd	0.01–0.34	0.002

^а N₄ — тетраазааналог дибензо-18-краун-6; ^б совместное определение Cd и Pb; ^с совместное определение Cd, Pb и Zn.

условиях потока (часто в микромасштабе) сорбционного концентрирования и разделения, а также твердофазного детектирования.³⁴⁵

Достаточная эффективность ($CE = 5–95$) и высокая селективность комплексообразующих сорбентов на основе нековалентно модифицированных кремнезёмов определяют успех их использования для «on-line» сорбционного концентрирования и разделения ионов металлов.

В работе²⁷³ описана потокораспределительная система для автоматизированного фотометрического определения $0.009–0.3$ мг $\cdot$ л⁻¹ алюминия в водах и напитках, включающая его «on-line» сорбционное концентрирование на микроколонке, которая заполнена ксерогелем кремниевой кислоты, модифицированным хромазулолом (производительность 50 проб в час).

Нами разработана универсальная потокораспределительная система для определения ионов металлов. Ее ядро составляет сорбционная колонка. Это может быть набивная микроколонка, заполненная обращенно-фазовым силикагелем, или капиллярная колонка с гидрофобной внутренней поверхностью, которую поочередно модифицируют различными комплексообразующими реагентами, обеспечивающими удерживание различных ионов металлов (рис. 3). Система позволяет в автоматическом режиме проводить сорбционное разделение ионов металлов, концентрирование одного из них, отделение мешающих ионов металлов и таким образом решать различные аналитические задачи. Разработаны автоматизированные высокопроизводительные методики определения следов ионов металлов (Cd, Pb, Co(II), Cu(II), Fe(III)), а также одновременного определения двух ионов металлов (Ca – Mg, Co(II) – Fe(III), Pb – Fe(III)) в атмосферных осадках. Высокая селективность проточно-фотометрического определения ионов металлов с «on-line» сорбционным концентрированием обеспечивается выбором сорбента, а также условиями сорбции – десорбции и фотометрического детектирования. Преимущества капиллярных колонок по сравнению с набивными микроколонтками состоят в повышении производительности анализа и улучше-

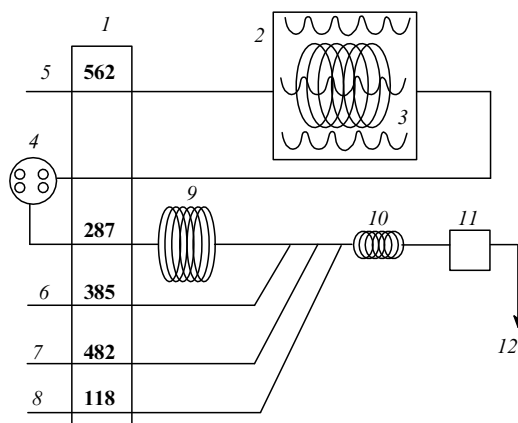


Рис. 3. Потокораспределительная система для фотометрического определения металлов в природных водах.

1 — перистальтический насос, 2 — микроволновая печь, 3 — реакционная спираль, 4 — прободоотборник, 5 — трубка для подачи модифицирующего раствора, пробы и промывочного раствора, 6 — трубка для подачи фотометрического реагента, 7 — трубка для подачи буферного раствора, 8 — трубка для подачи воздуха, 9 — капиллярная колонка, 10 — смесительная спираль, 11 — проточный фотометр, 12 — слив.

На этом и следующем рисунках полужирным шрифтом указаны соответствующие скорости в $\text{мл} \cdot \text{мин}^{-1}$.

нии метрологических характеристик определения. Основная причина — уменьшение размывания пробы при работе с капиллярными колонками (табл. 8).^{246, 251, 259–261}

Для определения следов Pb(II), Co(II), Mn(II), Fe(III) в природных водах универсальная потокораспределительная система была дополнена блоком для «on-line» пробоподготовки (разрушения комплексов металлов с гуминовыми и фульвокислотами) в микроволновом поле (см. рис. 3).³⁴⁶

Потокораспределительные системы для одновременного определения кадмия и цинка, алюминия и марганца(II) разработаны на основе осуществления «on-line» сорбционного разделения на смешанных сорбентах.²⁴⁶ Для автомати-

Таблица 8. Характеристики проточно-фотометрических определений металлов с «on-line» сорбционным концентрированием и разделением на микроколонках (СГ-Ф) и капиллярных колонках (С-Ф).

Аналит	Модифицирующий реагент	Колонка	Диапазон определяемых концентраций, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Производительность, проб в час
<i>Однокомпонентные системы</i>				
Медь(II)	ПАН	СГ-Ф	0.006–0.06	19
	ПАН	С-Ф	0.003–1.5	19
Кобальт(II)	КО	СГ-Ф	0.005–0.05	18
	КО	С-Ф	0.003–0.9	18
Железо(III)	КО	СГ-Ф	0.02–1.0	17
	КО	С-Ф	0.005–3.0	17
Свинец	ГОЦАХ	С-Ф	0.01–1.0	17
<i>Двухкомпонентные системы</i>				
Цинк + железо(III)	КО	СГ-Ф	0.5–6.5	30
			0.3–1.7	
	КО	С-Ф	0.5–6.5	60
Медь(II) + марганец(II)			0.3–1.7	
	ПАН	СГ-Ф	0.06–4.0	30
			0.3–1.7	
	ПАН	С-Ф	0.06–4.0	51
Кальций + магний			0.3–1.7	
	Хинализарин	С-Ф	2–32	55
			0.1–2	

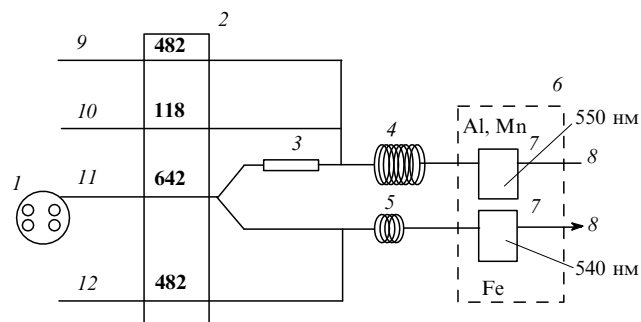


Рис. 4. Потокораспределительная система для одновременного фотометрического определения Mn(II), Al, Fe(III) с «on-line» сорбционным разделением и двухкратным детектированием.

1 — прободоотборник, 2 — перистальтический насос, 3 — микроколону, 4, 5 — смесительные спирали, 6 — проточный фотометр, 7 — проточные кюветы, 8 — слив, 9 — трубка для подачи раствора КО в буферном растворе, 10 — трубка для подачи воздуха, 11 — трубка для подачи пробы и промывочного раствора, 12 — трубка для подачи раствора КО в 0.1 М растворе азотной кислоты.

зации рутинных агрохимических анализов предложена²⁶¹ потокораспределительная система для одновременного фотометрического определения трех компонентов — марганца(II), алюминия и железа(III), в ее основе — сочетание «on-line» сорбционного разделения на смешанном сорбенте с двукратным детектированием потока (производительность 23 пробы в час) (рис. 4).

в. Твердофазно-спектроскопические и тест-методы

Благодаря простоте осуществления и высокой чувствительности определений эти методы в настоящее время привлекают широкое внимание исследователей. Определение основано на проведении в статических условиях гетерогенной хромогенной реакции (в результате сорбции заранее полученных окрашенных соединений подходящими сорбентами или в результате взаимодействия аналита с иммобилизованными хромогенными реагентами) и измерении спектроскопических характеристик твердой фазы. Спектроскопические характеристики индикаторных порошков после достижения сорбционного равновесия регистрируют с помощью спектроскопии диффузного отражения, твердофазной спектрофотометрии или цветометрии.^{347, 348}

При возможности визуальной оценки окраски и использовании портативных приборов можно реализовать эти методы в тест-варианте.^{178, 349}

Твердофазно-спектроскопические методы получили наибольшее распространение для определения ионов металлов. Для этих целей используют ионообменные смолы,³⁴⁸ наполненные ионообменниками волокнистые материалы и ткани с ионогенными группами,^{350–352} целлюлозные сорбенты,³⁴⁸ Силохромы,^{212–221, 228–235} золь-гель-материалы (монолиты и пленки).^{298–300}

Высокая пористость и оптическая прозрачность модифицированных аналитическими реагентами кремнезёмов, возможность реализации в твердой фазе различных гетерогенных реакций обеспечили дальнейшее развитие твердофазно-спектроскопических методов. Были разработаны высокочувствительные и простые методики определения Mn(II), Cu(II), Zn, Mo(VI), Cd, Pb, нитрат-, нитрит-, фторид- и фосфат-ионов, суммарного содержания серосодержащих анионов, ионов аммония, анионных ПАВ, аскорбиновой кислоты, гидразинов, несимметричного диметилгидразина, анилинов, фенолов, нафтолов, сложных эфиров (табл. 9, 10). Методики достаточно экспрессны, для достижения сорбционного равновесия требуется всего 5–20 мин.^{246, 274–277, 330–343}

Таблица 9. Характеристики твердофазно-спектрофотометрического определения неорганических и органических веществ с использованием модифицированных кремнезёмов ($n = 3$; $p = 0.95$).

Аналит	Индикаторный порошок	Диапазон определяемых концентраций, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$	Предел обнаружения, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$
Ag	СХФАР/КГ	0.5 – 8.0	0.1
Cd ^a	ББТ/КГ	0.02 – 0.2 0.005 – 0.2	0.01 0.005
Cu(II)	ЭХЦ/КГ	0.002 – 0.2	0.001
Zn	ПАР + ЦП/КГ	0.4 – 10	0.2
Mn(II)	ПАН/КГ	0.5 – 5.0	0.5
Mo(VI)	ЛГ/КГ	0.2 – 6.0	0.2
Pb	ХП I/КГ	0.01 – 4.0	0.005
F ⁻	КО/КГ	0.5 – 10.0	0.3
Cl ⁻	ДФКон/КГ	1.0 – 30.0	0.5
Свободный активный хлор	ДПФДА/СГ-SO ₃ ⁻	0.02 – 0.8	0.01
Гидразины	PВ + Cu(II)/КГ	0.2 – 2.0	0.1
Аскорбиновая кислота	PВ + Cu(II)/КГ	1 – 50	0.3
Нафтолы	Со(III)/КГ	0.1 – 4.0	0.05
Сложные эфиры	Fe(III)/КГ	17 – 450	11
Анилин	1-Нафтол/КГ	0.05 – 10 0.1 – 10 ^a	0.02 0.05 ^a
Фенолы	4-ААП/КГ	0.03 – 0.5	0.01

^a Определены с помощью спектроскопии диффузного отражения.

Определение с применением разработанных методик не предполагает использования дорогостоящей измерительной аппаратуры и может быть выполнено с помощью портативных фотометров, рефлектометров, а в тест-варианте — и с помощью цветowych шкал. Методики хорошо зарекомендовали себя при анализе реальных объектов: вод, технологических растворов, пищевых продуктов, фармацевтических препаратов и биологических жидкостей.²⁴⁶

Тест-системы на основе индикаторных порошков прошли государственную метрологическую аттестацию в Государственном научно-метрологическом центре на базе Уральского НИИ метрологии, зарегистрированы в реестре типов тест-систем, рекомендованы к использованию и выпускаются ООО «МедЭкоТест» (Москва).

г. Метод индикаторных трубок

Данный метод основан на прямо пропорциональной зависимости между длиной окрашенной зоны индикаторного порошка, помещенного в индикаторную трубку, и концентрацией определяемого компонента. Главным достоинством этого подхода является возможность достоверного тест-определения не по степени изменения окраски или тона тест-средства (как в большинстве тест-методов), а по легко измеряемой длине окрашенной зоны. Метод широко используют при анализе газов и аэрозолей, в том числе и в военной химии.³⁵³

Авторами данного обзора метод индикаторных трубок применен для анализа растворов (объектов окружающей среды, сточных вод, пищевых продуктов и напитков, биологических жидкостей).^{246, 252, 254, 258, 274 – 276, 331, 336, 339, 344} Для получения индикаторных порошков проводили нековалентную иммобилизацию аналитических реагентов непосредственно в индикаторной трубке на обращенно-фазовых силикагелях и ионообменниках на основе силикагеля,^{246, 252, 254, 258, 274 – 276, 354} а также включали аналитические реагенты в ксерогели кремниевой кислоты.^{246, 331, 332, 335, 336, 339, 344}

Таблица 10. Характеристики тест-систем на основе модифицированных кремнезёмов для определения неорганических и органических веществ.

Определяемое вещество	Диапазон определяемых концентраций, $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$
<i>Индикаторные порошки</i>	
Марганец(II)	0.5 – 5.0
Медь(II)	0.001 – 0.1
Цинк	0.1 – 10
Молибден(VI)	0.2 – 60
Серебро	0.5 – 80
Кадмий	0.001 – 0.01
Свинец	0.01 – 1.0
Нитрат-ионы	0 – 1
Нитрит-ионы	0.01 – 10
Фторид-ионы	1.0 – 10
Несимметричный <i>N,N</i> -диметилгидразин ^a	0.2 – 50
Анилин	0.05 – 10
Фенольный индекс	0.0005 – 0.1
Нафтолы	0.1 – 4.0
Сложные эфиры	40 – 450
Анионные ПАВ	0.1 – 50
<i>Индикаторные трубки</i>	
Смесь тяжелых металлов ^b	$(0.001 – 1) \cdot 10^{-3}$ (см. ^c)
Олово(II)	10 – 200
Медь(II)	0.1 – 65
Железо	0.05 – 50
Алюминий	0.3 – 3.0
Хром(VI)	0.5 – 50
Кобальт(II)	0.06 – 6.0
Кадмий	0.3 – 3.0
Никель	0.2 – 30
Нитрат-ионы	0.5 – 20
Нитрит-ионы	0.1 – 5
Хлорид-ионы	0 – 2000
Иодид-ионы	100 – 800
Свободный активный хлор	0.05 – 3.0
Аскорбиновая кислота	3.0 – 330
Анилин	0.02 – 2.5
Анионные ПАВ	0.1 – 150
Катионные ПАВ	10 – 150

^a Тест-система прошла государственную метрологическую аттестацию, номер в реестре ТС-224.01:11/008-2004; допущена к применению проблемной комиссией МЗиСП РФ; ^b тест-система прошла государственную метрологическую аттестацию; номер в реестре ТС-224.09/009-2004; ^c в моль $\cdot \text{л}^{-1}$.

На основании изучения зависимости чувствительности определений от физико-химических характеристик индикаторных порошков, скорости и способа поступления анализируемого раствора в индикаторную трубку, а также ее длины и внутреннего диаметра сформулированы требования к выбору индикаторных реакций, схем и вариантов анализа. Для обеспечения высокой точности определения время прохождения анализируемого раствора через индикаторную трубку должно в 10–20 раз превышать характерное время химической реакции.³⁵⁵

Для ввода анализируемых растворов в индикаторные трубки использовано два режима: поднятие жидкости за счет капиллярных сил (режим «опускание») и прокачивание анализируемого раствора, например при помощи медицинского шприца (режим «пропускание»). Первый режим позволяет значительно упростить и ускорить процедуру анализа, второй, за счет большего объема анализируемого раствора, обеспечивает большую чувствительность определения.^{246, 254, 258, 274 – 276, 331, 332, 335, 336, 339, 344, 354}

Разработаны индикаторные трубки для определения смеси тяжелых металлов, Al, Cr(VI), Fe, Co(II), Ni, Cu(II), Cd, Sn(II), нитрат-, нитрит-, хлорид-, иодид-ионов, суммар-

ного содержания сульфит-, тиосульфат- и сульфид-ионов, аскорбиновой кислоты, свободного активного хлора, катионных и анионных ПАВ, серосодержащих восстановителей, анилина, гидразинов, а также активности холинэстеразы (см. табл. 10). Индикаторные трубки использованы при анализе объектов окружающей среды, технологических растворов, пищевых продуктов (после соответствующей пробоподготовки) и напитков, а также биологических жидкостей.^{246, 254, 258, 274–276, 331, 332, 335, 336, 339, 344, 354}

Метрологические характеристики определений с помощью индикаторных трубок сопоставимы с характеристиками определений инструментальными методами. Величина относительного стандартного отклонения при определении с помощью индикаторных трубок составляет 0.02–0.15, время анализа — 2–10 мин.

Тест-системы на основе индикаторных трубок прошли метрологическую аттестацию в Государственном научно-метрологическом центре на базе Уральского НИИ метрологии, зарегистрированы в государственном реестре типов тест-систем, рекомендованы к использованию и выпускаются ООО «МедЭкоТест» (Москва).

Тест-системы для определения нитрат-, нитрит-, хлорид-ионов, а также Cu(II) и Fe в природных водах прошли государственные межотраслевые испытания. Тест-система для определения несимметричного диметилгидразина позволяет надежно определять это токсичное вещество в почвах и специальных отмывочных растворах.

Индикаторные трубки применяются для определения Sn(II) в реагентах для получения радиофармпрепаратов с помощью генератора ^{99m}Tc. Тест-система для определения нитрат-ионов используется при проведении клинических анализов мочи и сыворотки крови. Индикаторные трубки для определения хлорид-ионов в поте и активности холинэстеразы в биологических жидкостях рекомендованы для диагностики муковисцидоза у младенцев и общего отравления организма.

Нековалентная иммобилизация аналитических реагентов на поверхностно-модифицированных кремнеземах и включение их в ксерогели кремниевой кислоты придали закрепленным реагентам новые аналитические свойства, что определило возможность их применения в практике химического анализа. На наш взгляд, модифицированные аналитическими реагентами кремнеземы могут быть с успехом использованы для развития проточных методов анализа — в вариантах электроинжекционного³⁵⁶ и последовательного инъекционного анализов, а также анализа с инъекцией частиц.³⁵⁷ Особый интерес представляет создание микро-электродов и микроаналитических систем на чипах.

VI. Заключение

Представленный в обзоре материал свидетельствует о значительных достижениях в развитии сорбционных методов концентрирования, нацеленных на решение актуальных задач химического анализа. Во-первых, резко возросло число сорбентов, позволяющих количественно и в ряде случаев весьма селективно извлекать микроколичества ионов металлов (в том числе комплексных ионов), различных ионизованных и неионизованных органических соединений и простых неорганических анионов. Во-вторых, наблюдается существенный прогресс в количественном описании сорбционных процессов, в изучении механизма взаимодействия, в создании методологии априорной оценки условий сорбции и даже в деле целенаправленного выбора сорбентов для конкретных целей. В-третьих, на базе исследований фундаментального характера удалось разработать большое число комбинированных и гибридных методов анализа самых разнообразных объектов, в том числе объектов окружающей среды. Ряд разработанных методов реально используется в практике химического анализа.

Значительное место в рассмотренных подходах и приемах занимает динамическое сорбционное концентрирование, концентрирование в потоке. Это путь к автоматизации анализа, и известно уже множество примеров такой автоматизации, главным образом в варианте проточно-инжекционного анализа. Существенный вклад в развитие сорбционного аналитического концентрирования внесен работами сотрудников Химического факультета Московского государственного университета.

Литература

1. Ю.А.Золотов, Н.М.Кузьмин. *Концентрирование микроэлементов*. Химия, Москва, 1982
2. Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Концентрирование следов элементов*. Наука, Москва, 1988
3. Yu.A.Zolotov, N.M.Kuz'min. *Preconcentration of Trace Elements*. Elsevier, Amsterdam, 1990
4. А.Мицуике. *Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе*. Химия, Москва, 1986
5. Л.Н.Москвин, Л.Г.Царицына. *Методы разделения и концентрирования в аналитической химии*. Химия, Ленинград, 1991
6. Ю.А.Кокотов, В.А.Пасечник. *Равновесие и кинетика ионного обмена*. Химия, Ленинград, 1970
7. Е.В.Веницианов, Р.Н.Рубинштейн. *Динамика сорбции из жидких сред*. Наука, Москва, 1983
8. Е.В.Веницианов, И.А.Ковалев, Г.И.Цизин. В кн. *Теория и практика сорбционных процессов*. Вып. 23. Изд-во Воронежского ун-та, Воронеж, 1998. С. 24
9. Z.Fang. *Spectrochim. Acta Rev.*, **14**, 235 (1991)
10. B.Welz. *Microchem. J.*, **45**, 163 (1992)
11. M.Valcarcel, M.D.Luque de Castro. *Microchem. J.*, **45**, 189 (1992)
12. M.Trojanowicz, E.Olbrych-Sleszynska. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **37**, 111 (1992)
13. Z.Fang, B.Welz. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 83 (1989)
14. Z.Fang. *Flow Injection Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, Chichester, 1995
15. Z.Fang, S.Zhu, S.Zhang, S.Xu, L.Guo, L.Sun. *Anal. Chim. Acta*, **214**, 41 (1988)
16. Z.Fang, B.Welz. *J. Anal. At. Spectrom.*, **4**, 543 (1989)
17. Y.Liu, J.D.Ingle. *Anal. Chem.*, **61**, 520 (1989)
18. F.Malamas, M.Bengtsson, G.Johansson. *Anal. Chim. Acta*, **160**, 1 (1984)
19. J.Ruzicka, G.D.Christian. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **115**, 475 (1990)
20. М.М.Сенявин, Р.Н.Рубинштейн, Е.В.Веницианов, Н.К.Галкина, И.В.Комарова, В.А.Никашина. *Основы расчета и оптимизации ионообменных процессов*. Наука, Москва, 1972
21. А.И.Волжинский, Н.Н.Смирнов. *Расчет и моделирование ионообменных реакторов*. Химия, Ленинград, 1984
22. M.Trojanowicz, K.Pyrzynska. *Anal. Chim. Acta*, **287**, 247 (1994)
23. P.Schramel, L.-Q.Xu, G.Knapp, M.Michaelis. *Mikrochim. Acta*, **106**, 191 (1992)
24. S.K.Xu, Z.Fang. *Chin. Chem. Lett.*, **3**, 915 (1992)
25. Y.Zhang, P.Riby, A.G.Cox, C.W.McLeod. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **113**, 125 (1988)
26. Z.Fang, S.Xu, S.Zhang. *Anal. Chim. Acta*, **164**, 41 (1984)
27. R.H.Attalah, G.D.Christian, A.E.Nevissi. *Anal. Lett.*, **24**, 1483 (1991)
28. S.Hirata, Y.Umezaki, M.Ikeda. *Anal. Chem.*, **58**, 2602 (1986)
29. G.Knapp, K.Müller, M.Strunz, W.Wegscheider. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2**, 611 (1987)
30. V.Porta, C.Sarzanini, E.Mentasti. *Mikrochim. Acta*, **III**, 247 (1989)
31. V.Porta, C.Sarzanini, E.Mentasti, O.Abollino. *Anal. Chim. Acta*, **258**, 237 (1992)
32. M.R.Plantz, J.S.Fritz, F.G.Smith, R.S.Houk. *Anal. Chem.*, **61**, 149 (1989)
33. S.D.Hartenstein, J.Ruzicka, G.D.Christian. *Anal. Chem.*, **57**, 21 (1985)
34. V.Porta, C.Sarzanini, E.Mentasti, E.Carlini. *J. Anal. At. Spectrom.*, **7**, 19 (1992)
35. V.Porta, O.Abollino, E.Mentasti, C.Sarzanini. *J. Anal. At. Spectrom.*, **6**, 119 (1991)
36. S.Greenfield, T.M.Durrani, S.Kaya, J.F.Tyson. *Anal. Proc.*, **26**, 382 (1989)

37. E.Beinrohr, M.Cakrt, M.Rapta, P.Tarpa. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **335**, 1005 (1989)
38. J.A.Resing, M.J.Mottl. *Anal. Chem.*, **64**, 2682 (1992)
39. Z.Fang, S.Xu, X.Wang, S.Zhang. *Anal. Chim. Acta*, **179**, 325 (1986)
40. M.A.Marshall, H.A.Mottola. *Anal. Chem.*, **57**, 729 (1985)
41. K.-S.Huang, S.-J.Jiang. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **347**, 238 (1993)
42. D.K.Singh, P.Mehrotra. *Chromatographia*, **23**, 747 (1987)
43. M.Grote, A.Kettrup. *Anal. Chim. Acta*, **172**, 223 (1985)
44. M.Grote, A.Schwalk, A.Kettrup. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **313**, 297 (1982)
45. Z.Fang, J.Ruzicka, E.H.Hansen. *Anal. Chim. Acta*, **164**, 23 (1984)
46. S.Xu, L.Sun, Z.Fang. *Anal. Chim. Acta*, **245**, 7 (1991)
47. Z.Fang, S.Xu, S.Zhang. *Anal. Chim. Acta*, **200**, 35 (1987)
48. B.Olsson, L.Ogren. *Anal. Chim. Acta*, **145**, 87 (1983)
49. J.M.Reijn, H.Poppe. *Anal. Chim. Acta*, **145**, 59 (1983)
50. J.M.Reijn, H.Poppe, W.E.van der Linden. *Anal. Chem.*, **56**, 943 (1985)
51. D.Betteridge. *Anal. Proc.*, **21**, 139 (1985)
52. Е.В.Веницианов, И.И.Антокольская, Г.В.Мясоедова, Е.В.Белова, А.М.Гарбар, И.Г.Левитина, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **43**, 1273 (1988)
53. Н.К.Галкина, В.Б.Арефьев, М.М.Сенявин. *Теория ионного обмена и хроматографии*. Наука, Москва, 1968
54. Н.А.Тихонов, А.А.Самарский. *Уравнения математической физики*. Наука, Москва, 1966
55. В.А.Смирнов. *Курс высшей математики*. Гостехтеориздат, Москва, 1957
56. Л.В.Кантарович, В.И.Крылов. *Приближенные методы высшего анализа*. Физматгиз, Москва, 1962
57. И.С.Березин, Н.П.Жидков. *Методы вычислений*. Физматгиз, Москва, 1959
58. Е.В.Веницианов, И.Г.Левитина, Н.С.Щукина. В кн. *Вычислительная математика и программирование*. МГПИ, Москва, 1983. С. 51
59. Е.В.Веницианов, И.Г.Левитина, Ф.М.Навяжский, Н.С.Щукина. В кн. *Вычислительная математика и программирование*. МГПИ, Москва, 1983. С. 56
60. А.И.Трикило, Л.В.Дранишников, В.Е.Карпанова. В кн. *Вопросы химии и химической технологии*. Вып. 77. Изд-во Харьковского ун-та, Харьков, 1985. С. 49
61. D.Petruzzelli, E.G.Helfferich, L.Liberti, J.R.Millar. *React. Polym.*, **7**, 1 (1987)
62. D.Petruzzelli, L.Liberti, R.Passino, E.G.Helfferich, Y.-L.Hwang. *React. Polym.*, **5**, 219 (1987)
63. Е.В.Веницианов. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1709 (1980)
64. Е.В.Веницианов, Б.И.Волков, В.П.Иоффе, Г.М.Колосова, Р.Н.Рубинштейн. *Завод. лаб.*, **37**, 544 (1971)
65. Ю.А.Золотов, Г.И.Цизин, А.А.Формановский, И.В.Михура, Г.А.Евтикова, В.К.Беляева, И.Н.Маров. *Коорд. химия*, **18**, 1113 (1992)
66. G.I.Tsysin, I.V.Mikhura, A.A.Formanovsky, Yu.A.Zolotov. *Mikrochim. Acta*, **III**, 53 (1991)
67. Г.И.Цизин, А.А.Формановский, И.В.Михура, Г.А.Евтикова, Д.П.Соколов, И.Н.Маров. *Журн. неорг. химии*, **35**, 960 (1990)
68. I.Ya.Kolotyrykina, L.K.Spigun, G.I.Tsysin, Yu.A.Zolotov. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **116**, 707 (1991)
69. Г.П.Пантелеев, Г.И.Цизин, А.А.Формановский, Н.П.Старшинова, Э.М.Седых, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **46**, 355 (1991)
70. И.Ф.Серегина, Г.И.Цизин, А.М.Шильников, А.А.Формановский, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **48**, 166 (1993)
71. Г.И.Цизин, И.Ф.Серегина, Н.М.Сорокина, А.А.Формановский, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **59**, 1 (1993)
72. И.А.Ковалев, Н.М.Сорокина, Г.И.Цизин. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **41**, 309 (2000)
73. Н.П.Старшинова, Э.М.Седых, Г.И.Цизин, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **63**, 20 (1997)
74. G.M.Varshal, T.K.Velyukhanova, V.I.Pavlutsкая, N.P.Starshinova, A.A.Formanovsky, I.F.Seregina, A.M.Shilnikov, G.I.Tsysin, Yu.A.Zolotov. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **57**, 107 (1994)
75. Н.М.Сорокина, Л.П.Похлебкина, Ю.М.Логинов, Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. *Почвоведение*, 1101 (1997)
76. Н.М.Кузьмин, О.Н.Гребнева, В.М.Пухова, Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 184 (1994)
77. O.N.Grebneva, N.M.Kuz'min, G.I.Tsysin, Yu.A.Zolotov. *Spectrochim. Acta, Part B*, **51**, 1417 (1996)
78. I.V.Kubrakova, T.F.Kudinova, A.A.Formanovsky, N.M.Kuz'min, G.I.Tsysin, Yu.A.Zolotov. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **119**, 2477 (1994)
79. В.Н.Орешкин, Г.И.Цизин, Г.Л.Внуковская. *Журн. аналит. химии*, **49**, 755 (1994)
80. Е.М.Седых, Г.И.Цизин, Л.Н.Баных, Н.М.Сорокина, Ю.А.Золотов. In *CANAS'95 Colloquium Analytische Atomspektroskopie*. Bodenseewerk, Perkin-Elmer GmbH, 1996. P. 375
81. Б.Д.Калинин, Л.Н.Карамышев, Р.И.Плотников, К.С.Пшеничных, Д.И.Шемараев, Н.М.Сорокина, Г.И.Цизин. *Завод. лаб.*, **64**, 15 (1998)
82. В.Н.Орешкин, Г.И.Цизин, Г.Л.Внуковская. *Журн. аналит. химии*, **54**, 1163 (1999)
83. V.P.Kolotov, N.N.Dogadkin, G.I.Tsysin, V.M.Shkinev, N.N.Nekrasova, V.I.Shirokova. *Журн. аналит. химии*, **49**, 45 (1994)
84. Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 678 (2002)
85. Г.И.Цизин, Э.М.Седых, Л.Н.Баных, Н.М.Сорокина, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 76 (1995)
86. Е.В.Кирко, Н.М.Сорокина, Н.Н.Галдина, Г.И.Цизин, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **62**, 26 (1996)
87. Г.И.Цизин. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2000
88. Д.Х.Саундерс, К.К.Фриш. *Химия полиуретанов*. Химия, Москва, 1968
89. H.J.M.Bowen. *J. Chem. Soc. A*, 1082 (1970)
90. T.Braun, A.B.Farag. *Talanta*, **19**, 828 (1972)
91. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **61**, 265 (1972)
92. T.Braun, J.D.Navratil, A.B.Farag. *Polyurethane Foam Sorbents in Separation Science*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1985
93. T.Braun, A.B.Farag. *Talanta*, **22**, 699 (1975)
94. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **99**, 1 (1978)
95. T.Braun. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **314**, 652 (1983)
96. T.Braun. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **333**, 785 (1989)
97. S.Palagyi, T.Braun. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **163**, 69 (1992)
98. С.Г.Дмитриенко, Ю.А.Золотов. *Успехи химии*, **71**, 180 (2002)
99. S.G.Dmitrienko, E.Ya.Gurariy. *Mendeleev Commun.*, 32 (1999)
100. S.G.Dmitrienko, E.Ya.Gurariy, R.E.Nosov, Yu.A.Zolotov. *Anal. Lett.*, **34**, 425 (2001)
101. Е.Я.Гурарий. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2000
102. S.G.Dmitrienko, L.N.Pyatкова, E.N.Myshak, V.K.Runov. *Mendeleev Commun.*, 137 (1996)
103. С.Г.Дмитриенко, О.А.Косырева, И.В.Плетнев, О.И.Окина. *Журн. физ. химии*, **66**, 1421 (1992)
104. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, L.N.Pyatкова. *Talanta*, **49**, 309 (1999)
105. О.М.Медведева, Е.Н.Мышак, С.Г.Дмитриенко, А.А.Иванов, О.А.Шпигун. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **43**, 25 (2002)
106. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, Е.Н.Мышак, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **68**, 1295 (1994)
107. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, Н.В.Малиновская, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **71**, 709 (1997)
108. A.Chow, W.Branagh, J.Chance. *Talanta*, **37**, 407 (1990)
109. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Chem. Anal. (Warsaw)*, **40**, 291 (1995)
110. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, Л.П.Бахаева, В.К.Рунов, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 493 (1996)
111. Е.Н.Мышак. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1998
112. P.Fong, A.Chow. *Talanta*, **39**, 497 (1992)
113. M.S.El-Shahawi, A.B.Farag, M.R.Mostafa. *Sep. Sci. Technol.*, **29**, 289 (1994)
114. M.S.El-Shahawi. *Talanta*, **41**, 1481 (1994)
115. K.Rzeszutek, A.Chow. *Talanta*, **46**, 507 (1998)
116. L.Schumack, A.Chow. *Talanta*, **34**, 957 (1987)
117. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 1036 (2002)
118. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 600 (1996)
119. Л.Н.Пяткова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1997
120. R.F.Namop, A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **29**, 313 (1982)
121. 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. 64

122. S.G.Dmitrienko, O.A.Kosyrev, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, 75 (1991)
123. О.А.Косырева. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1993
124. С.Г.Дмитриенко. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2001
125. С.Г.Дмитриенко, Л.В.Гончарова, В.К.Рунов, В.Н.Захаров, Л.А.Асланов. *Журн. физ. химии*, **71**, 2227 (1997)
126. A.S.Khan, A.Chow. *Talanta*, **30**, 173 (1983)
127. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, Е.Н.Мышак, В.К.Рунов. *Журн. физ. химии*, **71**, 317 (1997)
128. Е.Н.Лысенко, Б.И.Набиванец, В.В.Сухан. *Укр. хим. журн.*, **64** (12), 98 (1998)
129. С.Г.Дмитриенко, О.А.Свиридова, С.Б.Белоусова, Л.Н.Пяткова, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **66**, 10 (2000)
130. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatкова, V.A.Zhukova, Yu.A.Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, **405**, 231 (2000)
131. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatкова, E.N.Myshak, O.V.Shelmenkova, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, 244 (2000)
132. О.А.Свиридова, С.Г.Дмитриенко, В.М.Сенявин, С.А.Бадакова. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **43**, 150 (2002)
133. S.G.Dmitrienko, O.A.Sviridova, L.N.Pyatкова, V.M.Senyavin. *Anal. Bioanal. Chem.*, **374**, 361 (2002)
134. О.А.Свиридова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 2002
135. S.G.Dmitrienko, L.V.Goncharova, A.V.Zhigulev, R.E.Nosov, N.M.Kuz'min, Yu.A.Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, **373**, 131 (1998)
136. Е.Я.Гуракий, С.Г.Дмитриенко, В.К.Рунов. *Хим. физика*, **18** (2), 30 (1999)
137. М.Хираока. *Краун-соединения. Свойства и применения*. Мир, Москва, 1986
138. Е.Н.Мышак, С.Г.Дмитриенко, Е.Н.Шаповалова, А.В.Жигулев, О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 1036 (1997)
139. С.Г.Дмитриенко, Е.Н.Шаповалова, Е.Я.Гуракий, М.В.Кочетова, О.А.Шпигун, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 1189 (2002)
140. V.S.K.Lo, A.Chow. *Talanta*, **28**, 157 (1981)
141. M.Drtil, J.Tölgyessy, T.Braun. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **338**, 50 (1990)
142. V.S.K.Lo, A.Chow. *Anal. Chim. Acta*, **106**, 161 (1979)
143. J.J.Stewart, A.Chow. *Talanta*, **40**, 1345 (1993)
144. П.И.Михайлюк, А.Ю.Назаренко, В.В.Сухан. *Журн. аналит. химии*, **46**, 2325 (1991)
145. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **31**, 189 (1984)
146. S.J.Al-Bazi, A.Chow. *Talanta*, **29**, 507 (1982)
147. T.F.Bidleman, C.E.Olney. *Science*, **183**, 516 (1974)
148. P.R.Musty, G.Nickless. *J. Chromatogr.*, **120**, 369 (1976)
149. P.R.Musty, G.Nickless. *J. Chromatogr.*, **100**, 83 (1974)
150. H.D.Gesser, A.B.Sparling, A.Chow, C.W.Turner. *J. Am. Water Works Assoc.*, **65**, 220 (1973)
151. J.Saxena, J.Kozuchowski, D.K.Basu. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 682 (1977)
152. D.K.Basu, J.Saxena. *Environ. Sci. Technol.*, **12**, 791 (1978)
153. M.S.El-Shahawi, S.M.Aldhaheeri. *Anal. Chim. Acta*, **320**, 277 (1996)
154. M.S.El-Shahawi. *J. Chromatogr., A.*, **760**, 179 (1997)
155. Y.A.Gawargious, M.N.Abbas, H.N.Hassan. *Anal. Lett.*, **21**, 1477 (1988)
156. M.N.Abbas, N.B.El-Assy, S.Abdel-Moniem. *Anal. Lett.*, **22**, 1555 (1989)
157. A.B.Farag, M.N.Abbas, N.B.El-Assy, H.E.El-Din. *Anal. Lett.*, **22**, 1765 (1989)
158. A.G.Hamza, A.B.Farag, T.A.Amierh. *Anal. Sci.*, **6**, 889 (1990)
159. M.N.Abbas, N.B.El-Assy, S.Abdel-Moniem. *Anal. Lett.*, **22**, 2575 (1989)
160. A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi, A.B.Farag. *Anal. Lett.*, **23**, 703 (1990)
161. A.B.Farag, A.M.El-Wakil, M.S.El-Shahawi. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **106**, 809 (1981)
162. Пат. 2078333 РФ; *Бюл. изобрет.*, (12), 230 (1997)
163. S.G.Dmitrienko, E.N.Myshak, A.V.Zhigulev, V.K.Runov, Yu.A.Zolotov. *Anal. Lett.*, **30**, 2541 (1997)
164. S.G.Dmitrienko, O.M.Medvedeva, A.A.Ivanov, O.A.Shpigun, Yu.A.Zolotov. *Anal. Chim. Acta*, **469**, 295 (2002)
165. Пат. 2041460 РФ; *Бюл. изобрет.*, (22), 228 (1995)
166. Л.В.Гончарова, С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, С.В.Макарова, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **66**, 9 (2000)
167. А.с. 1737317 СССР; *Бюл. изобрет.*, (20), 143 (1992)
168. А.с. 1673922 СССР; *Бюл. изобрет.*, (32), 147 (1991)
169. С.Г.Дмитриенко, Л.В.Гончарова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **53**, 914 (1998)
170. А.с. 1803838 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
171. А.с. 1803837 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
172. А.с. 1803839 СССР; *Бюл. изобрет.*, (11), 130 (1993)
173. Е.В.Логинова, С.Г.Дмитриенко, В.К.Рунов, Т.Г.Иорданиди, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 423 (1995)
174. Е.В.Логинова. Дис. канд. хим. наук. МГУ, Москва, 1995
175. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, В.К.Рунов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 420 (1995)
176. С.Г.Дмитриенко, Е.В.Логинова, О.А.Косырева, Е.Я.Гуракий, И.Л.Колядкина, В.К.Рунов. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **37**, 367 (1996)
177. Ю.Л.Шишкин, С.Г.Дмитриенко, О.М.Медведева, С.А.Бадакова, Л.Н.Пяткова. *Журн. аналит. химии*, **59**, 119 (2004)
178. Ю.А.Золотов, В.М.Иванов, В.Г.Амелин. *Химические тест-методы анализа*. Едиториал УРСС, Москва, 2002
179. T.Braun, A.B.Farag. *Anal. Chim. Acta*, **73**, 301 (1974)
180. A.G.Hamza, A.B.Farag, A.Al-Herthan. *Microchem. J.*, **32**, 13 (1985)
181. A.B.Farag, M.A.Morsi, S.A.Ibrahim. *Indian J. Chem., Sect. A.*, **25**, 882 (1986)
182. A.B.Farag, A.El-Wassef, H.Abdel-Rahman. *Acta Chim. Hung.*, **122**, 273 (1986)
183. A.B.Farag, A.M.A.Helmy, M.S.El-Shahawi, S.Farrag. *Analysis*, **17**, 478 (1989)
184. С.Г.Дмитриенко, Л.Н.Пяткова, О.А.Свиридова, О.М.Медведева. *Партнеры и конкуренты*, 19 (2002)
185. *Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии*. (Под ред. Г.В.Лисичкина). Химия, Москва, 1986
186. Е.И.Неймарк, Р.Ю.Шейнфайн. *Силикагель, его получение и применение*. Наукова думка, Киев, 1973
187. И.Б.Слинякова, Т.И.Денисова. *Кремнийорганические адсорбенты. Получение, свойства, применение*. Наукова думка, Киев, 1988
188. Ю.В.Холин. *Количественный физико-химический анализ комплексобразования в растворах и на поверхности химически модифицированных кремнеземов: содержательные модели, математические методы и их приложения*. Фолио, Харьков, 2000
189. *Концентрирование следов органических соединений*. (Под ред. Н.М.Кузьмина). Наука, Москва, 1990
190. *Сорбенты на основе силикагелей в радиохимии. Химические свойства. Применение*. (Под ред. Б.Н.Ласкорина). Атомиздат, Москва, 1977
191. Р.К.Айлер. *Химия кремнезема*. Мир, Москва, 1982
192. K.K.Unger. *Porous Silica. Its Properties and Use as Support in Column Liquid Chromatography*. Elsevier, Amsterdam, 1979
193. T.I.Tikhomirova, V.I.Fadeeva, G.V.Kudryavtsev, P.N.Nesterenko, V.M.Ivanov, A.T.Savitchev, N.S.Smirnova. *Talanta*, **38**, 267 (1991)
194. M.E.Mahmoud. *Anal. Lett.*, **29**, 1791 (1996)
195. E.M.Soliman. *Anal. Lett.*, **30**, 1739 (1997)
196. M.E.Mahmoud. *Talanta*, **45**, 309 (1997)
197. B.S.Garg, J.S.Bist, R.K.Sharma, N.Bhojak. *Talanta*, **43**, 2093 (1996)
198. M.E.Mahmoud, M.S.M.Al Saadi. *Anal. Chim. Acta*, **450**, 239 (2001)
199. Ю.В.Холин, В.Н.Зайцев. *Функционализированные материалы. Т. 3. Комплексы на поверхности химически модифицированных кремнеземов*. Фолио, Харьков, 1997
200. Т.И.Тихомирова, М.В.Лукьянова, В.И.Фадеева, Г.В.Кудрявцев, О.А.Шпигун. *Журн. аналит. химии*, **48**, 73 (1993)
201. Ю.В.Холин, С.А.Мерный. *Журн. физ. химии*, **69**, 1053 (1995)
202. V.N.Zaitsev, Yu.V.Kholin, E.Yu.Gorlova, I.V.Khristenko. *Anal. Chim. Acta*, **379**, 11 (1999)
203. О.А.Запорожец, О.М.Гавер, В.В.Сухан. *Успехи химии*, **66**, 702 (1997)
204. С.Б.Саввин, А.В.Михайлова. *Журн. аналит. химии*, **51**, 49 (1996)
205. K.Terada, A.Inoue, J.Inamura, T.Kiba. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 1060 (1977)
206. K.Terada, K.Morimoto, T.Kiba. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, 1605 (1980)
207. K.Terada, K.Matsumoto, H.Kimura. *Anal. Chim. Acta*, **153**, 237 (1983)

208. K.Terada, K.Matsumoto, Y.Taniguchi. *Anal. Chim. Acta*, **147**, 411 (1983)
209. K.Terada, K.Matsumoto, T.Inaba. *Anal. Chim. Acta*, **158**, 207 (1984)
210. K.Terada, K.Morimoto, T.Kiba. *Anal. Chim. Acta*, **116**, 127 (1980)
211. K.Terada, K.Nakamura. *Talanta*, **28**, 123 (1981)
212. O.A.Zaporozhets, O.Yu.Nadzhafova, V.V.Verba, S.A.Dolenko, T.Y.Keda, V.V.Sukhan. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **123**, 1583 (1998)
213. O.A.Zaporozhets, O.V.Shulga, O.Yu.Nadzhafova, V.V.Turov, V.V.Sukhan. *Colloids Surf., A*, **168**, 103 (2000)
214. O.A.Zaporozhets, O.M.Gawer, V.V.Sukhan. *Talanta*, **46**, 1387 (1998)
215. O.A.Zaporozhets, O.M.Gawer, V.V.Sukhan. *Colloids Surf., A*, **147**, 273 (1999)
216. O.A.Zaporozhets, N.Petruniok, V.V.Sukhan. *Talanta*, **50**, 865 (1999)
217. O.A.Zaporozhets, N.Petruniok, O.Bessarabova, V.V.Sukhan. *Talanta*, **49**, 899 (1999)
218. O.A.Zaporozhets, O.Yu.Nadzhafova, A.I.Zubenko, V.V.Sukhan. *Talanta*, **41**, 2067 (1994)
219. В.В.Сухан, О.Ю.Наджафова, О.А.Запорожец, Л.И.Савранский. *Химия и технология воды*, **16**, 139 (1994)
220. В.В.Сухан, Л.И.Савранский, О.А.Запорожец, О.Ю.Наджафова, Г.В.Лантух. *Укр. хим. журн.*, **58**, 990 (1992)
221. В.В.Сухан, О.А.Запорожец, Н.А.Липковская, Л.Б.Погасий, А.А.Чуйко. *Журн. аналит. химии*, **49**, 700 (1994)
222. S.Przeszlakowski, R.Kocjan. *Chromatographia*, **15**, 717 (1988)
223. S.Przeszlakowski, R.Kocjan. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **110**, 1077 (1985)
224. R.Kocjan, S.Przeszlakowski. *Talanta*, **39**, 63 (1992)
225. R.Kocjan. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **117**, 741 (1992)
226. R.Kocjan. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **119**, 1863 (1994)
227. K.Ueda, Y.Koshino, Y.Yamamoto. *Anal. Lett.*, **18**, 2345 (1985)
228. В.М.Иванов, М.Сабри. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **35**, 350 (1994)
229. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 631 (1996)
230. В.М.Иванов, М.Сабри. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **34**, 572 (1993)
231. В.М.Иванов, С.А.Морозко, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **48**, 1389 (1993)
232. В.М.Иванов, С.А.Морозко, С.В.Качин. *Журн. аналит. химии*, **49**, 857 (1994)
233. В.М.Иванов, О.В.Кузнецова. *Журн. аналит. химии*, **50**, 498 (1995)
234. С.А.Морозко, В.М.Иванов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 629 (1995)
235. В.М.Иванов, С.А.Морозко, М.Сабри. *Журн. аналит. химии*, **50**, 1280 (1995)
236. Г.Дж.Кассиди, К.А.Кун. *Окислительно-восстановительные полимеры*. Химия, Ленинград, 1967
237. А.А.Чуйко, А.Г.Кольчинский, Н.А.Липковская. *Докл. АН СССР*, **320**, 143 (1991)
238. Н.А.Липковская, А.Г.Кольчинский, А.А.Чуйко. *Журн. физ. химии*, **65**, 3005 (1991)
239. G.Goodlet, R.Narayanawamy. *Anal. Chim. Acta*, **279**, 335 (1993)
240. Б.Я.Спиваков, О.М.Петрухин, Г.И.Малофеева, Т.В.Данилова. *Журн. аналит. химии*, **47**, 1601 (1992)
241. K.Kimura, H.Narino, E.Nayata, T.Shono. *Anal. Chem.*, **58**, 2233 (1986)
242. В.М.Иванов, Н.А.Бекетова, Е.М.Басова, Т.А.Большова. *Журн. аналит. химии*, **46**, 1512 (1991)
243. M.T.Mogoco, G.P.Newman, A.Syty. *J. Anal. At. Spectrom.*, **5**, 29 (1990)
244. Н.А.Ярошенко, Н.А.Клименко. *Коллоид. журн.*, **53**, 193 (1991)
245. S.-Ch.Pai, Sh.-W.Chung, T.-Y.Ho, Y.-J.Tsau. *Int. J. Environ. Anal. Chem.*, **62**, 175 (1996)
246. Е.И.Моросанова. Дис. д-ра хим. наук. МГУ, Москва, 2001
247. Н.В.Семенова, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов, И.В.Плетнев. *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*, **34**, 390 (1993)
248. Н.В.Семенова, Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 477 (1994)
249. Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, В.Ю.Соловьев, Н.В.Семенова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 676 (1994)
250. E.Morosanova, A.Velikorodny, Yu.Zolotov. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 305 (1998)
251. Yu.A.Zolotov, I.M.Maksimova, E.I.Morosanova, A.A.Velikorodny. *Anal. Chim. Acta*, **308**, 378 (1995)
252. E.I.Morosanova, N.M.Kuz'min, Yu.A.Zolotov. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 853 (1997)
253. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **51**, 398 (1996)
254. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова, А.А.Кухто, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 1210 (1994)
255. Н.В.Семенова, Е.И.Моросанова, И.В.Плетнев, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **47**, 1596 (1992)
256. Е.И.Моросанова, И.М.Максимова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **47**, 1854 (1992)
257. Е.И.Моросанова, Л.С.Селиверстова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **48**, 617 (1993)
258. И.М.Максимова, А.А.Кухто, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **49**, 695 (1994)
259. И.М.Максимова, Е.И.Моросанова. *Журн. аналит. химии*, **49**, 602 (1994)
260. I.M.Maksimova, E.I.Morosanova, Yu.A.Zolotov. *Mendeleev Commun.*, 146 (1995)
261. N.V.Semenova, E.I.Morosanova, I.V.Pletnev, I.M.Maksimova, Yu.A.Zolotov. *Mikrochim. Acta*, **119**, 81 (1995)
262. И.М.Максимова, Д.Н.Королев, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **50**, 919 (1995)
263. Ю.М.Кесслер, А.Л.Зайцев. *Сольвофобные эффекты. Теория, эксперимент, практика*. Химия, Ленинград, 1989
264. I.V.Plentev, E.I.Morosanova, Yu.A.Zolotov. *Anal. Sci.*, **6**, 863 (1990)
265. А.с. 177792 РФ; *Бюл. изобрет.*, (44) (1992)
266. H.J.Issa, J.Gutierrez. *J. Liq. Chromatogr.*, **11**, 2851 (1988)
267. A.Colmsjo, M.W.Ericsson. *Chromatographia*, **24**, 683 (1987)
268. J.Haginaka, J.Wakai. *J. Chromatogr.*, **596**, 151 (1992)
269. T.R.Floyd, L.W.Ju, R.A.Hartwick. *Chromatographia*, **21**, 402 (1986)
270. H.Narino, K.Kimura, M.Tanaka, T.Shono. *Anal. Sci.*, **8**, 883 (1992)
271. D.J.Pietrzyk, S.M.Senne, D.M.Brown. *J. Chromatogr.*, **546**, 101 (1991)
272. И.И.Войтко, Р.С.Харченко, Н.И.Исаенко, А.И.Бортун. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **34**, 25 (1991)
273. E.I.Morosanova, M.A.Kozlov, Yu.A.Zolotov. In *Abstracts of the 8th International Conference on Flow Analysis*. Warsaw Technical University, Warsaw, 2000. P. 144
274. Д.Ю.Марченко, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 1287 (1997)
275. Д.Ю.Марченко, И.А.Морозкин, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **52**, 1292 (1997)
276. Д.Ю.Марченко, Е.И.Моросанова, Н.М.Кузьмин, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **54**, 519 (1999)
277. Е.И.Моросанова, Д.Ю.Марченко, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **55**, 86 (2000)
278. V.M.Ostrovskaya, Yu.A.Zolotov, E.I.Morosanova, D.Yu.Marchenko. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **361**, 300 (1998)
279. C.J.Brinker, G.W.Sherer. *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. Academic Press, Boston, 1990
280. *Better Ceramic Through Chemistry*. (Eds C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich). North-Holland, NewYork, 1984
281. Y.M.Fahmy. *J. Saudi Chem. Soc.*, **4**, 225 (2000)
282. E.J.A.Pope, J.D.MacKenzie. *J. Non-Cryst. Solids*, **87**, 185 (1986)
283. *Sol-Gel Optics: Processing and Applications*. (Ed. L.C.Klein). Kluwer Academic Publishers, Boston, 1994
284. И.В.Суйковская. *Химические методы получения тонких прозрачных пленок*. Химия, Ленинград, 1971
285. A.Lobnik, I.Oehme, I.Murkovic, O.S.Wolfbeis. *Anal. Chim. Acta*, **367**, 159 (1998)
286. J.Seneviratne, J.A.Cox. *Talanta*, **52**, 801 (2000)
287. O.Lev, M.Tsionsky, L.Rabinovich, V.Glezer, S.Sampath, I.Pankratov, J.Gun. *Anal. Chem.*, **67**, 22A (1995)
288. O.Lev. *Analisis*, **20**, 543 (1992)
289. D.Avnir, D.Levy, R.Reisfeld. *J. Phys. Chem.*, **88**, 5956 (1984)
290. R.Zusman, C.Rottman, M.Ottolenghi, D.Avnir. *J. Non-Cryst. Solids*, **122**, 107 (1990)
291. C.Rottman, M.Ottolenghi, R.Zusman, O.Lev, M.Smith, G.Gong, M.L.Kagan, D.Avnir. *Mater. Lett.*, **13**, 293 (1992)
292. D.Delmarre, R.Meallet-Renault, C.Bied-Charreton, R.F.Pasternack. *Anal. Chim. Acta*, **401**, 125 (1999)
293. L.R.Allain, K.Sorasaene, Z.Xue. *Anal. Chem.*, **69**, 3076 (1997)
294. C.Rottman, G.Grader, Y.De Hazan, Sh.Melchior, D.Avnir. *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 8533 (1999)
295. B.I.Tsionsky, O.Lev. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **118**, 557 (1993)
296. I.Kuselman, O.Lev. *Talanta*, **40**, 749 (1993)

297. I.Kuselman, B.I.Kuyavskaya, O.Lev. *Anal. Chim. Acta*, **256**, 65 (1992)
298. O.Lev, B.I.Kuyavskaya, I.Gigozin, M.Ottolenghi, D.Avnir. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **343**, 370 (1992)
299. B.I.Kuyavskaya, I.Gigozin, M.Ottolenghi, D.Avnir, O.Lev. *J. Non-Cryst. Solids*, **147-148**, 808 (1992)
300. J.D.Wright, S.A.Wallington, T.Labayen, A.Poppe, N.Sommerdijk. *Sens. Actuators, B*, **38**, 48 (1997)
301. R.Reisfeld, M.Zevin, I.Oehme, O.S.Wolfbeis. *Sens. Actuators, B*, **39**, 235 (1997)
302. A.Flamini, A.Panusa. *Sens. Actuators, B*, **42**, 39 (1997)
303. J.M.Barrero, C.Camara, M.C.Pezzer-Conde, S.Jose, L.Fernandez. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **120**, 431 (1995)
304. S.Braun, S.Rappoport, R.Zusman, D.Avnir, M.Ottolenghi. *Mater. Lett.*, **10**, 1 (1990)
305. D.Avnir, S.Braun, O.Lev, M.Ottolenghi. *Chem. Mater.*, **6**, 1605 (1994)
306. B.C.Dave, B.Dunn, J.S.Valentine, J.I.Zink. *Anal. Chem.*, **66**, 1120 (1994)
307. J.W.Aylott, D.J.Richardson, D.A.Russel. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **122**, 77 (1997)
308. C.Gojon, B.Dureault, G.Hovnanian, C.Guizard. *Sens. Actuators, B*, **38**, 154 (1997)
309. C.Preininger, G.J.Wohr. *Anal. Chim. Acta*, **342**, 207 (1997)
310. Q.Chang, Z.Murtaza, J.R.Lakowicz, G.A.Rao. *Anal. Chim. Acta*, **350**, 97 (1997)
311. K.T.V.Grattan, G.E.Badini, A.W.Palmer, A.C.C.Tseung. *Sens. Actuators, A*, **26**, 483 (1991)
312. R.A.Simkus, V.Laurinavicius. *Biologija*, **50**, 44 (1995)
313. R.A.Simkus, V.Laurinavicius, L.Boguslavsky, T.Skothlein, S.W.Tanenbaum. *Anal. Lett.*, **29**, 1907 (1996)
314. S.A.Yamanaka, B.Dunn, J.S.Valentine, J.I.Zink. *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 9095 (1995)
315. B.D.MacGraith, C.M.MacDonald, G.O'Keffe, E.T.Keyes, J.G.Vos, B.O'Kelly, J.F.MacGilp. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **118**, 385 (1993)
316. B.D.MacGraith, G.O'Keffe, A.K.MacEvoy. *Opt. Eng.*, **33**, 3831 (1994)
317. S.Lee, I.Okura. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **122**, 81 (1997)
318. J.Wang. *Anal. Chim. Acta*, **399**, 21 (1999)
319. L.Rabinovich, O.Lev. *Electroanalysis*, **13**, 265 (2001)
320. A.M.Klonkowski, T.Widernik, B.Grobelna. *Mol. Eng.*, **5**, 381 (1995)
321. S.M.Fields. *Anal. Chem.*, **68**, 2709 (1996)
322. M.Cichna, P.Marke, D.Knopp, R.Niessner. *Chem. Mater.*, **9**, 2640 (1997)
323. M.Cichna, D.Knopp, R.Niessner. *Anal. Chim. Acta*, **339**, 241 (1997)
324. Y.Guo, L.A.Colón. *Anal. Chem.*, **67**, 2511 (1995)
325. Y.Guo, L.A.Colón. *Chromatographia*, **43**, 477 (1996)
326. D.Wang, S.L.Chong, A.Malik. *Anal. Chem.*, **69**, 4566 (1997)
327. Ch.Fujimoto. *Trends Anal. Chem.*, **18**, 291 (1999)
328. Sh.Bingham, J.Medlar, A.Kabir, Ch.Shende, A.Alli, A.Malik. *Anal. Chem.*, **74**, 752 (2002)
329. Пат. 2139244 РФ; *Бюл. изобрет.*, (28) (1999)
330. Е.И.Моросанова, А.А.Великородный, Ю.А.Золотов, В.И.Скорняков. *Журн. аналит. химии*, **55**, 1265 (2000)
331. Е.И.Моросанова, А.А.Великородный, И.В.Никулин, Е.А.Пуганова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **55**, 539 (2000)
332. Ж.М.Азарова, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **55**, 714 (2000)
333. Е.И.Моросанова, Ж.М.Азарова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **57**, 499 (2002)
334. Е.И.Моросанова, Ж.М.Азарова. In *Abstracts of the International Conference «Functionalized Materials: Synthesis, Properties and Application»*. National Kyiv University, Kyiv, 2002. P. 90
335. М.А.Козлов, М.Г.Козлова, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов»*. ОНТИ ГЕОХИ РАН, Москва, 2000. С. 349
336. Е.И.Моросанова, А.А.Великородный, О.В.Мышлякова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **56**, 320 (2001)
337. А.А.Великородный, Е.И.Моросанова. *Журн. аналит. химии*, **55**, 807 (2000)
338. А.А.Великородный, Е.М.Курильченко, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов»*. ОНТИ ГЕОХИ РАН, Москва, 2000. С. 13
339. Е.И.Моросанова, А.А.Великородный, Е.А.Резникова, Н.М.Кузьмин. *Журн. аналит. химии*, **55**, 423 (2000)
340. Пат. 2139243 РФ; *Бюл. изобрет.*, (28) (1999)
341. Е.И.Моросанова, Е.А.Резникова, А.А.Великородный, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **56**, 195 (2001)
342. А.А.Великородный, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. *Журн. аналит. химии*, **55**, 1105 (2000)
343. Е.И.Моросанова, С.В.Фомина, Ю.А.Золотов. *Завод. лаб.*, **70**, 3 (2004)
344. Е.И.Моросанова, Е.А.Резникова, Э.Т.Гайнуллина, И.В.Рыбальченко, В.Ф.Таранченко. В кн. *Тезисы докладов Всероссийской конференции «Химический анализ веществ и материалов»*. ОНТИ ГЕОХИ РАН, Москва, 2000. С. 106
345. Z.-L.Fang. *Flow Injection Separation and Preconcentration*. VCH, Weinheim, 1993
346. I.M.Maksimova, E.I.Morosanova, N.M.Kuz'min, Yu.A.Zolotov. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **357**, 946 (1997)
347. В.К.Рунов, В.В.Тропина. *Журн. аналит. химии*, **51**, 71 (1996)
348. Г.Д.Брыкина, Д.Ю.Марченко, О.А.Шпигун. *Журн. аналит. химии*, **50**, 484 (1995)
349. Ю.А.Золотов. *Вестн. РАН*, **67**, 508 (1997)
350. Н.И.Щербинина, Г.В.Мясоедова, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **43**, 2117 (1988)
351. Р.Ф.Гурьева, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **52**, 247 (1997)
352. О.П.Швоева, В.П.Дедкова, А.Г.Гитлиц, С.Б.Саввин. *Журн. аналит. химии*, **52**, 89 (1997)
353. Е.Д.Филинская, Т.Н.Козляева, И.Г.Воробихин. *Линейно-колористический метод анализа вредных паров и газов в воздухе промышленных предприятий*. Профиздат, Москва, 1958
354. Пат. 2141115 РФ; *Бюл. изобрет.*, (31) (1999)
355. В.П.Андреев, Н.С.Плисс, Е.И.Моросанова, Ю.А.Золотов. *Научн. приборостроение*, **9**, 116 (1999)
356. V.P.Andreev, G.D.Christian. *Anal. Lett.*, **34**, 1569 (2001)
357. J.Ruzicka. *Analyst (Cambridge, U.K.)*, **125**, 1053 (2000)

SORPTION PRECONCENTRATION OF TRACE COMPONENTS FOR CHEMICAL ANALYSIS

Yu.A.Zolotov, G.I.Tsyzin, E.I.Morosanova, S.G.Dmitrienko

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

Data on the methodology of sorption preconcentration are surveyed and the key concepts and quantitative parameters are given. The approaches to the preconcentration are considered, and various sorbents are characterised. Examples of using cellulose, styrene-divinylbenzene sorbents with grafted complexing groups, polyurethane foams and non-covalently modified silica gels, including those prepared by the sol-gel strategy, for preconcentration of inorganic and organic substances and development of integrated and hybrid methods of analysis are given.

Bibliography — 357 references.

Received 17th April 2003