

УДК 543.42

## ВЫБОР ЭФФЕКТИВНОГО СОРБЕНТА ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ ИЗ РАСТВОРОВ

И. А. Ковалев, Н. М. Сорокина, Г. И. Цизин

*(кафедра аналитической химии)*

**Определены равновесные и кинетические параметры сорбции кадмия и меди(II) на трех сорбентах с конформационно подвижными аминокарбоксильными группировками на основе сшитого полистирола, целлюлозы и поливинилхлорида. Показано, что величина максимально достижимой эффективности концентрирования при извлечении металлов на полистирольном сорбенте на порядок превосходит соответствующие значения, характеризующие сорбцию на остальных полимерах. Выбранный сорбент использован для концентрирования металлов из растворов сложного состава.**

Сорбционное концентрирование металлов в динамическом режиме широко используют при определении их низких содержаний в растворах. До недавнего времени теоретические основы сорбционного концентрирования не позволяли осуществить корректный выбор эффективных сорбентов для решения этой задачи. В большинстве опубликованных работ сорбент выбирали эмпирически, с учетом химических свойств функциональной группировки, механических свойств матрицы, констант устойчивости комплексов элементов с мономерными аналогами функциональных группировок сорбента, предварительных исследований сорбции в статических условиях и др. Такой подход не гарантировал эффективности сорбента и требовал объемного и трудоемкого исследования условий извлечения металлов в динамических условиях. В работах нашей группы предложено выбирать эффективные системы для динамического концентрирования на основании расчетного критерия – максимально достижимой в данной системе эффективности концентрирования  $CE_{\max}$  [1].

Наличие в составе сорбента аминокарбоксильной группировки независимо от природы матрицы обеспечивает селективность сорбента по отношению к ряду тяжелых металлов. Однако, как показали проведенные ранее исследования, металлы образуют с аминокарбоксильными группировками комплексы различного состава и устойчивости в зависимости от пространственного расположения гетероатомов в структуре этих группировок [2–4]. Выделен фрагмент аминокарбоксильных группировок, отвечающий за образование наиболее устойчивых комплексов ЭДТА-типа [5]. Эти фрагменты содержатся, например, в составе диэтилентриаминтетраацетатных ДЭТАТА-группировок [6].

Целью настоящей работы были исследование кинетики массопереноса Cd и Cu(II) при сорбции на ряде полимеров с ДЭТАТА-группировкой, расчет максимально достижимых параметров концентрирования и выбор наиболее эффективного сорбента для динамического концентрирования этих металлов.

### Экспериментальная часть

**Сорбенты.** Исследовали сорбцию металлов на полимерах, содержащих функциональные группы диэтилентриаминтетрауксусной кислоты (ДЭТАТА), синтезированных

на основе слабосшитого полистирола (сферические частицы диаметром 40–80 мкм) – Пол-ДЭТАТА, на основе целлюлозы (волокна диаметром 20–100 мкм) – Цел-ДЭТАТА, а также на основе поливинилхлоридного волокна (волокна диаметром 5–15 мкм) – ПВХ-ДЭТАТА [7, 8]. Емкость сорбентов по функциональным группам составляла 1,10; 0,22 и 1,50 ммоль/г соответственно [7, 8].

**Растворы.** Использовали аттестованные растворы кадмия и меди концентрацией 1 мг/мл (ЭАА «Экоаналитика», Москва). Рабочие растворы металлов готовили разбавлением исходных 0,1 М азотной кислотой («ос.ч.») или 0,1 М ацетатным буферным раствором. Для приготовления буферного раствора к 1 М раствору ацетата аммония («ос.ч.») в дистиллированной воде добавляли 1 М раствор уксусной кислоты («ос.ч.») до pH 5,0.

**Исследование сорбции металлов.** Изотермы сорбции металлов получали в статических условиях при 20° (объем раствора 50 мл, масса сорбента 50 мг). Кинетику сорбции металлов исследовали при 20° в 0,1 М растворе ацетата аммония (pH 5,0) методами сорбции из ограниченного объема раствора и динамических выходных кривых [9, 10], определяя изменение концентрации металлов во времени в растворе, находящемся в контакте с сорбентом или прошедшим через колонку. Раствор прокачивали через колонку с сорбентом (объем сорбента в колонке 0,03–0,20 мл; масса сорбента 10–70 мг; скорость пропускания раствора 1,5–12 мл/мин) с помощью перистальтического насоса проточно-инжекционного блока (ООО «КОРТЭК», МИЦ «АКВИТА», Москва).

Коэффициенты распределения и степень извлечения металлов рассчитывали по их остаточной концентрации в растворе или по их количеству, найденному в концентрате после десорбции. Концентрацию металлов в растворе определяли атомно-абсорбционным методом в пламени пропан – бутан – воздух на атомно-абсорбционном спектрометре «КВАНТ-АФА» (ООО «КОРТЭК», Москва). Низкие концентрации металлов определяли проточным сорбционно-атомно-абсорбционным методом с использованием автоматизированного комплекса оборудования, разработанного МИЦ «АКВИТА» и ООО «КОРТЭК».

**Определение механизма массопереноса и расчет параметров моделей.** Экспериментальные и расчетные ди-

намические выходные или кинетические кривые сорбции совмещали в билогарифмических координатах:  $c/c_0(y)$  – время сорбции ( $X$ ). По степени совпадения кривых делали вывод об адекватности модели массообмена. Расчетные кривые (зависимости относительной концентрации вещества в растворе и в фазе сорбента от времени) были получены авторами [10, 11] численным решением систем дифференциальных уравнений в частных производных, включающих уравнения материального баланса и связи локальных и средних концентраций, уравнений диффузии и уравнений равновесия при заданных начальных и граничных условиях. При переходе к безразмерным переменным совокупность всех кинетических кривых, описывающих изменение концентрации вещества во времени в растворе и в фазе сорбента, зависит только от двух безразмерных параметров  $X$  (или  $g$ ) и  $T$ , имеющих смысл длины слоя сорбента (или соотношения массы сорбента и объема раствора) и времени сорбции [9]:  $X = \beta l/v = \beta/CE$ ;  $T = \beta T/\Gamma$  (внешнедиффузионная динамика);  $X = D\Gamma l/(r^2 v) = D\Gamma/(r^2 CE)$ ,  $T = DT/r^2$  (внутридиффузионная динамика);  $\gamma = (K_d m)/V$ ;  $T = DT/r^2$ ;  $H = (\beta r^2)/(DK_d)$  (сорбция из ограниченного объема раствора при смешаннодиффузионном механизме массопереноса). Здесь  $X$ ,  $l$  и  $T$ ,  $t$  – значения безразмерных и размерных длины слоя сорбента и времени сорбции для совпадающих расчетной и экспериментальной динамических выходных (кинетических) кривых;  $K_d$  (мл/г) и  $\Gamma$  (мл/мл) – коэффициент распределения сорбата (в единицах объема раствора на единицу массы и объема слоя сорбента соответственно);  $\beta$  ( $\text{с}^{-1}$ ) – коэффициент массопереноса сорбата во внешнедиффузионной модели;  $D$  ( $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ) – коэффициент диффузии сорбата внутри гранул сорбента;  $v$  (см/с) – линейная скорость потока раствора;  $r$  (см) – радиус гранул сорбента;  $V$  (мл) – объем раствора;  $m$  (г) – масса сорбента;  $H$  – критерий Био (соотношение масштабов времени внутри- и внешнедиффузионной стадий массопереноса).

### Результаты и их обсуждение

Метод расчета оптимальных условий сорбции и максимально достижимых параметров концентрирования. Кратко изложенный ниже расчетный метод определения максимально достижимой эффективности концентрирования  $CE_{\text{макс}}$  предложен в работах нашей группы [1]. Ранее  $CE$  использовали в качестве характеристики проточных систем анализа, включающих концентрирование; величина  $CE$  отражала увеличение аналитического сигнала при фиксированной производительности анализа [12]. Однако более строго следует, по нашему мнению, характеризовать эффективность только стадии концентрирования независимо от способа дальнейшего детектирования в проточной системе анализа. В этом случае  $CE$  определяется лишь кинетическими и термодинамическими параметрами сорбции, а не особенностями регистрации и обработки аналитического сигнала (постоянной времени детектора, способом интегрирования аналитического сигнала и др.) [1].

При сорбционном концентрировании в динамическом режиме максимальный коэффициент концентрирования (без учета стадии десорбции) достигается в состоянии

равновесия раствора пробы с концентрацией извлекаемого вещества  $c_0$  со слоем сорбента:  $K_{\text{конц, макс}} = \rho_n(a_0/c_0) = \rho_n K_d = \Gamma$  ( $\rho_n$  – насыпная плотность сорбента,  $a_0$  – равновесная концентрация извлекаемого вещества в твердой фазе). В реальных условиях за время концентрирования расходуется только доля емкости сорбента:  $\eta = a/a_0 = K_{\text{конц}}/K_{\text{конц, макс}} = K_{\text{конц}}/\Gamma < 1$ . Степень извлечения  $R$  определяется количеством вещества, удерживаемым в слое сорбента длиной  $l$  за время  $t_{\text{конц}}$ , отнесенным к количеству вещества, вошедшему в слой сорбента за это же время. Расчетные значения доли использованной емкости сорбента  $\eta$  и степени извлечения  $R$  получены при численном решении моделей динамики сорбции в виде зависимостей от безразмерных параметров  $X$  и  $T$ :  $\eta = \eta(X, T)$ ;  $R = R(X, T)$  авторами [9, 10].

При сорбции в оптимальном режиме по достижении заданного коэффициента концентрирования степень извлечения точно равна минимально допустимой  $R_{\text{мин}}$ . Функции  $\eta(X, T)$  и  $R(X, T)$  позволяют определить значения безразмерных параметров  $X_{\text{опт}}$  и  $T_{\text{опт}}$  в оптимальных условиях, например графически, для чего строят эти функции в координатах  $X$ – $T$  (для различных значений  $\eta$  и  $R$ ) на одном графике. Точка пересечения кривых, соответствующих заданному  $\eta$  ( $K_{\text{конц, макс}}$  и  $\Gamma$ ) и  $R_{\text{мин}}$ , дает значения  $X_{\text{опт}}$  и  $T_{\text{опт}}$ . Размерные значения эффективности концентрирования  $CE_{\text{макс}}$  и времени сорбции  $t_{\text{конц, опт}}$  рассчитывают с использованием известных значений параметров модели ( $K_d$  ( $\Gamma$ ),  $\beta$ ,  $D$ ,  $r$ ) по приведенным формулам.

Таким образом, предложенный подход предполагает построение изотермы сорбции (с целью определения коэффициентов распределения и области линейности изотермы сорбции для проведения динамического эксперимента); в выбранных условиях – построение динамической выходной кривой, выбор адекватной модели массообмена (внешне- или внутридиффузионной) и расчет ее параметров сопоставлением полученной кривой с семействами расчетных кривых. С использованием параметров модели рассчитывают значение  $CE_{\text{макс}}$ .

Кинетика массопереноса кадмия и меди(II) при сорбции на ДЭТАТА-полимерах. Динамические выходные

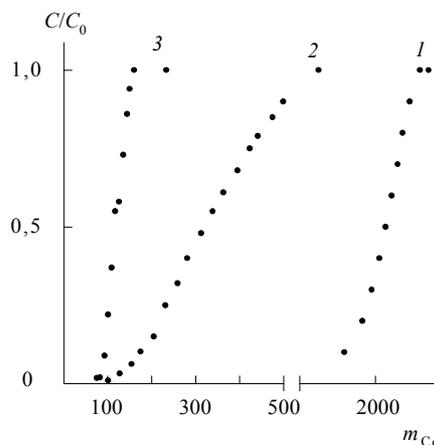


Рис. 1. Динамические выходные кривые кадмия на ДЭТАТА-сорбентах: Пол-ДЭТАТА (1), ПВХ-ДЭТАТА (2), Цел-ДЭТАТА (3) ( $c_{\text{Cd}} = 0,5$  мкг/мл; pH 5,0;  $m_{\text{сорб}} = 10$  мг;  $v = 3,0$  мл/мин)

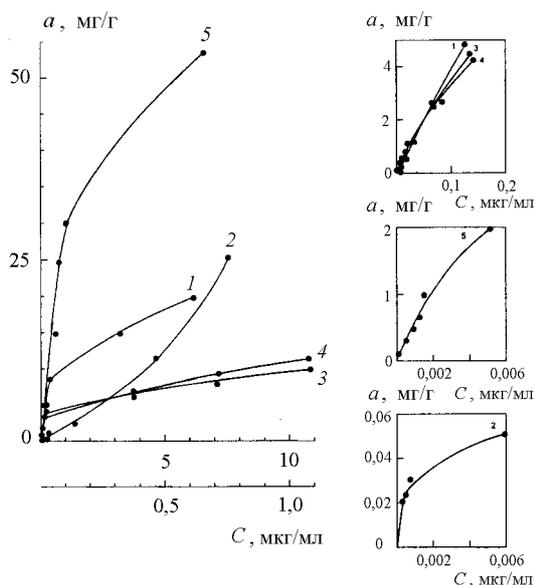


Рис. 2. Изотермы сорбции меди(II) (1,2) и кадмия (3–5) на сорбентах Цел-ДЭТАТА (1,3), Пол-ДЭТАТА (2,5) и ПВХ-ДЭТАТА (4) ( $m_{\text{сорб}} = 10$  (1, 2) и 50 (3–5) мг;  $V_{\text{раств}} = 50$  мл;  $20^\circ$ ; pH 5,0)

кривые, полученные при извлечении кадмия ДЭТАТА-сорбентами при одинаковых массе сорбента и скорости пропускания раствора, приведены на рис. 1. Значения динамической емкости до момента «проскока» (степень извлечения 95%) составляют (Цел-ДЭТАТА, ПВХ-ДЭТАТА и Пол-ДЭТАТА): 7, 14, 140 мг/г соответственно. Обращает на себя внимание тот факт, что динамическая емкость сорбента на основе слабосшитого полистирола (мелкие гранулы) почти на порядок превышает емкость волокнистых сорбентов. Однако на основании только этих данных невозможно сделать однозначное заключение о преимуществах одного сорбента перед другими, поскольку не-

возможно сказать, являются ли выбранные произвольным образом условия оптимальными для каждой системы.

Изотермы сорбции Cu(II) и Cd на волокнистых сорбентах Цел-ДЭТАТА и ПВХ-ДЭТАТА (рис. 2) являются изотермами Ленгмюровского типа. Они имеют участок, близкий к линейному, при равновесных концентрациях металлов в растворе меньше 0,15 мкг/мл. Коэффициенты распределения меди и кадмия в этой области достигают  $8 \cdot 10^4$  мл/г (табл. 1). Изотерма сорбции Cu(II) на Пол-ДЭТАТА имеет более сложный характер, чем в случае сорбции Cd (рис. 2). При равновесной концентрации металлов в растворе, не превышающей 0,1 мкг/мл, обе изотермы близки к линейным. Коэффициенты распределения металлов в этой области составляют  $(5-6) \cdot 10^4$  мл/г (табл. 1). Однако при малых степенях заполнения сорбента (равновесные концентрации металлов в растворе меньше 0,005 мкг/мл) коэффициенты распределения достигают  $(5-9) \cdot 10^5$  мл/г. Эти значения согласуются с данными, полученными ранее методом радиоактивных индикаторов [5]. Таким образом, использование линейных моделей динамики сорбции для описания процессов динамического концентрирования Cu(II) и Cd на ДЭТАТА-сорбентах правомочно, если концентрации металлов в растворе, поступающем в колонку с сорбентом, не превышают (0,15 мкг/мл (волокнистые сорбенты) и 0,005 мкг/мл (сорбент на основе полистирола).

Динамические выходные кривые металлов, полученные при сорбции на волокнистых сорбентах на основе целлюлозы и ПВХ, адекватно описываются внешнедиффузионной моделью (рис. 3). Даже при высокой скорости пропускания раствора (80–200 объемов слоя сорбента в 1 мин) не наблюдается вклада диффузии ионов металлов в гранулы сорбента. Это указывает на преимущественно поверхностное расположение функциональных группировок на волокнах обоих типов. Рассчитанные значения параметров модели приведены в табл. 1. Хорошее совпадение значений коэффициентов распределения,

Таблица 1

**Значения параметров моделей кинетики массопереноса в системах с ДЭТАТА-сорбентами**  
 ( $c_{\text{Me}} = 0,1$  мкг/мл,  $*c_{\text{Me}} = 0,005$  мкг/мл,  $**c_{\text{Cu}} = 1,0$  мкг/мл)

Сорбент	$K_d \cdot 10^4, \text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$			$D \cdot 10^{-10}, \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ ( $\beta, \text{с}^{-1}$ )	
	1	2	3	2	3
Cu(II)					
Пол-ДЭТАТА	60±2*	94±1*	7,9±0,2	0,34±0,05	3,48±0,08
Цел-ДЭТАТА**	–	–	0,648±0,003	–	(122±3)
Цел-ДЭТАТА	3,7±0,3	–	6,7±0,1	–	(40±2)
Cd					
Пол-ДЭТАТА	51±9*	–	8,0±0,3	–	9,1±0,1
Цел-ДЭТАТА	5,3±1,1	–	3,5±0,1	–	(5,2±0,8)
ПВХ-ДЭТАТА	5,3±0,9	–	4,4±0,1	–	(4,0±0,4)

Примечание. Параметры рассчитывали: 1 – по изотерме сорбции; 2 – по данным сорбции из ограниченного объема раствора; 3 – по динамическим выходным кривым.

Таблица 2

Расчетные значения максимально достижимой эффективности концентрирования и соответствующего ему времени сорбции для ряда сорбционных систем  
(рН 5,0;  $K_{\text{конц}} = 1 \cdot 10^3$ ;  $R = 95\%$ )

Сорбент	$K_d \cdot 10^4$ , мл·г <sup>-1</sup>	$D \cdot 10^{-10}$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup> ( $\beta$ , с <sup>-1</sup> )	$CE_{\text{макс}}$ , мин <sup>-1</sup>	$t$ , мин	Литература
Cu(II)					
Пол-ДЭТАТА	94,0	0,34	> 4600	< 0,27	
Цел-ДЭТАТА	6,7	(40)	674	1,47	
ЦАГ (целлюлоза с гидроксамовыми группировками)	2,0	(0,03)	0,03	35000	[12]
АН-31 (полиаминный анионит)	7,0	3,0	43	31	[13]
ПА-12	7,0	2,0	41	46	[13]
ПОЛИОРГС XI-H (наполненное волокно с группами бензимидазола)	0,4	23	29	49	[14]
АМОХ (анионит с амидоксимными группами)	9,5	1,0	19	61	[13]
КБ-4	4,0	1,5	6,3	161	[13]
АНКБ-50	2,8	1,8	3,4	314	[13]
АНКБ-2	0,7	5,5	0,6	1960	[13]
АНКФ-1	1,9	0,3	0,2	5800	[13]
Клиноптилолит (природный цеолит)	0,2	160	0,1	23000	[15]
Cd					
Пол-ДЭТАТА	8,0±0,3	9,1±0,1	> 4700	< 0,3	
Цел-ДЭТАТА	3,5±0,1	(5,2±0,8)	60	16,5	
ПВХ-ДЭТАТА	4,4±0,1	(4,0±0,4)	98	7,9	

рассчитанных по данным статического и динамического экспериментов, также свидетельствует об адекватности выбранной модели. При построении динамических выходных кривых сорбции Cu(II) и кадмия на Пол-ДЭТАТА из-за низкой остаточной концентрации металлов в растворе для получения достоверных результатов мы были вынуждены использовать относительно высокие исходные концентрации металлов, соответствующие коэффициентам распределения  $(5-6) \cdot 10^4$  мл/г. Несмотря на это, кривые удовлетворительно соответствуют внутридиффузионной кинетике массопереноса – лимитирующей стадией сорбции является диффузия ионов металлов в фазе сорбента. Рассчитанные параметры модели приведены в табл. 1. Различие значений коэффициентов распределения меди, определенных по изотерме сорбции и по выходным кривым, обусловлено значительным отличием изотермы сорбции от линейной при использованной концентрации металла (рис. 2). Поэтому корректное исследование кинетики сорбции Cu(II) на Пол-ДЭТАТА было выполнено методом сорбции из ограниченного объема раствора.

В условиях сорбции меди(II) из ограниченного объема раствора реализуется смешаннодиффузионный механизм с  $H = 7$ . Удовлетворительное совпадение значений коэффициентов распределения, полученных из статических и динамических данных (табл. 1), свидетельствует об адекватности выбранной модели. Систематическое отклонение

экспериментальных кинетических кривых от теоретических при высокой степени заполнения сорбента также обусловлено нелинейностью изотермы сорбции при высокой концентрации меди.

Полученные данные позволили рассчитать максимальные достижимые значения эффективности концентрирования при сорбции Cu(II) и кадмия ДЭТАТА-сорбентами (табл. 2). Расчет выполнен для одинаковых ограничительных параметров концентрирования – коэффициента концентрирования  $K_{\text{конц}} = 1000$  и степени извлечения  $R = 95\%$ . Результаты показывают, что сорбент на основе полистирола Пол-ДЭТАТА значительно эффективнее волокнистых сорбентов на основе целлюлозы и даже ПВХ несмотря на высокое содержание функциональной группировки в последнем полимере. Для сравнения в этой же таблице приведены значения параметров кинетической модели и рассчитанного на их основе значения  $CE_{\text{макс}}$  при сорбции меди по данным ранее опубликованных работ [13–16]. В этих работах медь сорбировали как на коммерческих катионообменниках, так и на некоторых комплексобразующих сорбентах. Как видно из приведенных данных, ДЭТАТА-сорбенты значительно превосходят их по максимальной (расчетной) эффективности концентрирования, что свидетельствует о перспективности их использования для концентрирования металлов в динамических условиях. Так, например, на Пол-ДЭТАТА  $K_{\text{конц}} = 1000$  можно дос-

Таблица 3

Расчетные значения максимально достижимой эффективности концентрирования и соответствующего ему времени сорбции при извлечении кадмия ДЭТАТА-сорбентом в присутствии макрокомпонентов почв и цитрата (рН 5,0;  $K_{\text{конц}} = 1 \cdot 10^3$ ;  $R = 95\%$ )

Раствор	$K_d \cdot 10^4$ , мл·г <sup>-1</sup>	$D \cdot 10^{-10}$ , см <sup>2</sup> ·с <sup>-1</sup>	$CE_{\text{макс}}$ , мин <sup>-1</sup>	$t$ , мин
0,1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	8,0	9,1	> 4700	< 0,32
0,1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ; 0,1 М цитрат	6,2	5,0	1860	0,68
0,1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ; 0,1 М CaCl <sub>2</sub>	4,1	2,4	510	2,5
0,1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ; 0,1 М CaCl <sub>2</sub> ; 0,1 М цитрат	7,7	0,74	360	4,3
0,1 М CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ; 0,1 М FeCl <sub>3</sub> ; 0,1 М цитрат	5,6	4,6	1450	0,81

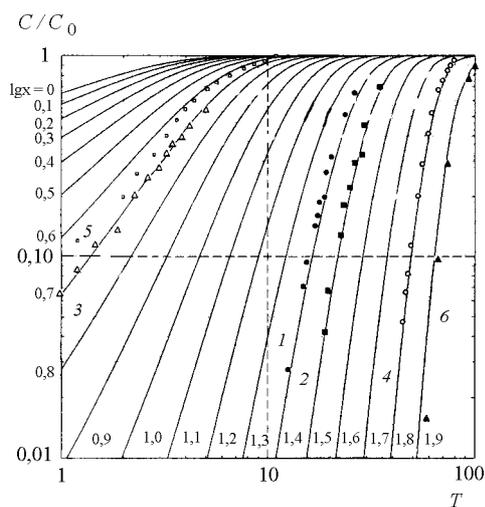


Рис. 3. Динамические выходные кривые Cu(II) (1, 2, 3) и кадмия (4, 5, 6) на сорбентах Цел-ДЭТАТА (1, 2, 3, 4) и ПВХ-ДЭТАТА (5, 6). Теоретические кривые при внешне-диффузионной динамике и линейной изотерме сорбции обозначены сплошными линиями. Экспериментальные данные:  $c_{\text{Cu}} = 0,1$  мг/мл;  $c_{\text{Cd}} = 0,15$  мг/мл; рН раствора 5,0;  $m_{\text{сорб}} = 10$  мг (1, 2, 3), 31,5 мг (4), 13 мг (5), 8,5 мг (6);  $v = 5,1$  (1), 6,2 (2), 3,0 (3), 2,5 (4), 4,0 (5), 2,6 (6) мл/мин

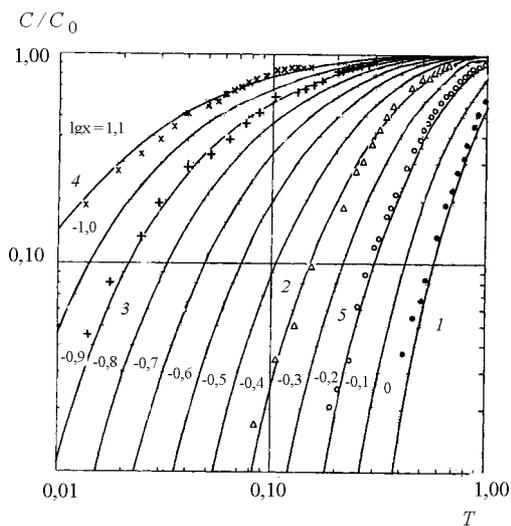


Рис. 4. Динамические выходные кривые сорбции кадмия на сорбенте Пол-ДЭТАТА. Теоретические кривые при внутридиффузионной кинетике и линейной изотерме сорбции обозначены сплошными линиями. Экспериментальные данные, полученные при сорбции кадмия из 0,1 М раствора ацетата аммония (1); 0,1 М раствора цитрата (2); 0,1 М раствора CaCl<sub>2</sub> (3); 0,1 М CaCl<sub>2</sub> и 0,1 М цитрата (4); 0,1 М FeCl<sub>3</sub> и 0,1 М цитрата (5) (рН 5,0;  $v = 4,6$  (2, 3, 4), 4,0 (1) и 2,6 (5) мл/мин;  $c_{\text{Cd}} = 0,15$  мг/мл

сти сорбционной системы, необходимый для количественного извлечения микрокомпонента при изменении условий концентрирования. Для корректного прогнозирования извлечения металлов из растворов сложного состава необходимо исследование кинетики их сорбции в этих условиях. В литературе, как правило, приводят данные о степени извлечения металлов из растворов, содержащих различные концентрации сопутствующих элементов. Однако такой вид данных носит скорее иллюстративный характер и не позволяет сделать заключение ни об извлечении других концентраций металлов, ни о природе подавления сорбции металлов (если оно имеет место), ни о возможном изменении степени извлечения микрокомпонента при изменении режима сорбции. Мы исследовали сорбцию кадмия на Пол-ДЭТАТА из растворов сложного состава методом динамических выходных кривых.

Динамические выходные кривые кадмия в присутствии ряда неорганических макрокомпонентов вод, почвенных вытяжек и растворов, полученных после разложения пищевых продуктов и почв, приведены на рис. 4. На том же рисунке приведена кривая, соответствующая извлечению кадмия из раствора цитрата – макрокомпонента соков и вин, а также потенциального маскирующего агента по отношению к Ca, Mg, Al и Fe. Предварительные эксперименты показали, что равновесная концентрация кадмия 0,15 мг/мл соответствует линейному участку изотерм сорбции металла из растворов, содержащих 0,1 М CaCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub>, ацетата и цитрата аммония. Полученные динамические кривые удовлетворительно описываются внутридиффузионной моделью (совпадают с расчетными кривыми, рис. 4). Из приведенных данных видно, что динамическая емкость до «проскока», а также общая емкость колонки с сорбентом снижаются в присутствии макрокомпонентов растворов, что обусловлено изменением коэффициентов распределения и диффузии. Рассчитанные значения  $K_d$  и  $D$  приведены в табл. 3. Следует отметить, что при изменении состава раствора  $K_d$  кадмия может уменьшаться в 2 раза, тогда как  $D$  – более чем на поря-

тичь при скорости пропускания раствора меди более 4600 объемов сорбента в 1 мин менее чем за 0,27 мин, а при сорбции на АН-31 – за 31 мин со скоростью 43 объема сорбента в 1 мин.

*Извлечение металлов из растворов сложного состава.* Величина максимально достижимой эффективности концентрирования ( $CE_{\text{макс}}$ ) характеризует запас устойчиво-

док. Существенное влияние на диффузию в фазе сорбента оказывает, по-видимому, изменение состава твердой фазы (в присутствии значительных количеств кальция сорбент переходит в кальциевую форму) и формы микрокомпонента в растворе (кадмий образует с цитратом устойчивые комплексы). Более того, уменьшение  $D$  кадмия при наличии в растворе цитрата косвенно указывает на то, что металл перемещается в фазе сорбента также в связанном состоянии. В присутствии 0,1 М кальция  $K_d$  кадмия снижается, однако введение в систему цитрата приводит к практически полному восстановлению значения  $K_d$ , соответствующего извлечению кадмия из «чистого» раствора.

Для заданных значений  $K_{\text{конц}} = 1000$  и  $R = 95\%$  рассчитаны значения  $CE_{\text{макс}}$  и соответствующего ему времени сорбции при извлечении кадмия в присутствии неорганических макрокомпонентов и цитрата (табл. 3). Результаты расчетов показывают, что, несмотря на уменьшение  $K_d$  и  $D$  в присутствии макрокомпонентов, количественное извлечение кадмия ( $R = 95\%$ ) должно наблюдаться при весьма высоких скоростях пропускания раствора. Так, наи-

меньшее значение  $CE_{\text{макс}} = 360 \text{ мин}^{-1}$  в табл. 3 (извлечение кадмия из раствора 0,1 М  $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + 0,1 \text{ М CaCl}_2 + 0,1 \text{ М цитрат}$ ) соответствует скорости пропускания раствора, равного 360 объемам сорбента в 1 мин, или при объеме колонки 30 мкл – 10,8 мл/мин. Значение  $K_{\text{конц}} = 1 \cdot 10^3$  будет достигнуто в этом случае за 4,3 мин.

Таким образом, интегральный критерий – расчетная величина максимально достижимой эффективности концентрирования ( $CE_{\text{макс}}$ ) – является эффективным инструментом для сравнения сорбционных систем и выбора наилучших из них в условиях динамического концентрирования. Проведенные исследования и расчеты позволили выбрать эффективный сорбент (Пол-ДЭТАТА) для динамического концентрирования микроэлементов из растворов сложного состава и на основе этого сорбента разработать ряд методик определения Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Pb и Zn в различных объектах атомно-абсорбционным, атомно-флуоресцентным, атомно-эмиссионным с ИСП, рентгенофлуоресцентным, вольтамперметрическим методами после динамического сорбционного концентрирования [17–20].

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Веницианов Е.В., Ковалев И.А., Цизин Г.И. / Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1998. Вып. 23. С. 24.
2. Ноек Р.Л., Reedijk J. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1979. **41**. Р. 401.
3. Колосова И.Ф., Тарасова Т.И., Лейкин Ю.А., Маров И.Н., Калининченко Н.Б. // Коорд. химия. 1982. **8**. С. 1193.
4. Кабанов В.А., Молочников Л.С., Ильичев С.А., Бабкин О.Н., Султанов Ю.М., Оруджев Д.Д., Эфендиев А.А. // Высокомолек. соединения. 1986. **28**. С. 2459.
5. Цизин Г.И., Малофеева Г.И., Петрухин О.М., Евтикова Г.А., Соколов Д.П., Маров И.Н., Золотов Ю.А. // ЖНХ. 1988. **33**. С. 2617.
6. Цизин Г.И., Формановский А.А., Михура И.В. // Патент СССР №1702659 от 01.09.1991.
7. Хувинк Р., Ставерман А. Химия и технология полимеров. Л., 1966. Т. 2. С. 754.
8. Волокна с особыми свойствами / Под ред. Л.А.Вольф. М., 1980.
9. Веницианов Е.В., Рубинштейн Р.Н. Динамика сорбции из жидких сред. М., 1983.
10. Веницианов Е.В., Волков Б.И., Иоффе В.П., Колосова Г.М., Рубинштейн Р.Н. // Заводск. лабор. 1971. №5. С. 544.
11. Веницианов Е.В., Левитина И.Г., Навяжский Ф.М., Щукина Н.С. / Вычислительная математика и программирование. М., 1983. С. 56.
12. Fang Z., Ruzicka J., Hansen E.H. // Anal. Chim. Acta. 1984. **164**. Р. 23.
13. Толмачев В.Н., Дробницкая Н.В., Гальбрайт Л.С. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 1975. **18**. С. 198.
14. Сорочан А.М., Кац Э.М., Веницианов Е.В., Гурьянова Л.Н. // ЖФХ. 1987. С. 2121.
15. Швоева О.П., Кучава Г.П., Беляева В.К., Маров И.Н., Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. // ЖНХ. 1986. **31**. С. 2931.
16. Наумова Л.Б., Чащина О.В. // ЖФХ. 1987. **61**. С. 2429.
17. Цизин Г.И., Седых Э.М., Банных Л.Н., Сорокина Н.М., Золотов Ю.А. // ЖАХ. 1995. **50**. С. 166.
18. Богачева Л.В., Сорокина Н.М., Ковалев И.А., Цизин Г.И. // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. 1997. **38**. С. 260.
19. Старшинова Н.П., Седых Э.М., Цизин Г.И., Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. // Заводск. лабор. 1997. **63**. С. 20.
20. Сорокина Н.М., Похлебкина Л.П., Логинов Ю.М., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. // Почвоведение. 1997. №9. С. 1101.

Поступила в редакцию 25.01.2000