

WATER-SOLUBLE COMPLEXING POLYMERS

E. A. OSIPOVA

The principles of a new effective method of metal ion separation and pre-concentration based on the usage of water-soluble polymers with chelating groups in combination with membrane filtration and the possibilities of its practical application are discussed. Some examples of the considerable increase of the metal ions determination selectivity using polymeric reagents are presented.

Обсуждены принципы нового эффективного метода разделения и концентрирования ионов металлов, основанного на использовании водорастворимых полимеров с хелатообразующими группами в сочетании с мембранной фильтрацией, и возможности его практического применения. Приведены примеры значительного повышения селективности определения ионов металлов с использованием полимерных реагентов.

© Осипова Е.А., 1999

ВОДОРАСТВОРИМЫЕ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИЕ ПОЛИМЕРЫ

Е. А. ОСИПОВА

Московский государственный университет
им. М.В. Ломоносова

ВВЕДЕНИЕ

Водорастворимые полимеры благодаря удачному сочетанию физико-химических свойств высокомолекулярных соединений и электролитов завоевали прочное положение во многих областях науки и техники (медицине, сельском хозяйстве, строительстве, целлюлозно-бумажной и текстильной промышленности). К числу неоспоримых достоинств относится также то, что их применение не вызывает загрязнения окружающей среды и не связано с использованием токсичных, огне- и взрывоопасных растворителей [1, 2]. Наибольшей практической ценностью обладают водорастворимые полимеры с комплексообразующими группами, способные образовывать устойчивые хелатные комплексные соединения с ионами металлов. Структурные формулы важнейших представителей класса водорастворимых комплексообразующих полимеров (полиэтиленимина, полиакриловой кислоты, поливинилового спирта, поли-N-винилпирролидона) и комплекса полиэтиленимина с ионами меди(II) приведены на рис. 1. В последние годы установлено, что применение водорастворимых комплексообразующих полимеров перспективно в химическом анализе. Оформилось и успешно развивается новое направление их практического использования – метод удерживания ионов металлов в виде комплексов с полимерными реагентами при мембранной фильтрации, новый эффективный метод разделения и концентрирования ионов металлов (разделение – операция (процесс), в результате которой компоненты смеси отделяются друг от друга; концентрирование – операция (процесс), в результате которой повышается отношение концентрации (количества) микрокомпонента к концентрации (количеству) макрокомпонента [3]).

МЕСТО РАЗДЕЛЕНИЯ И КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

В наиболее общем случае процесс химического анализа включает следующие стадии: отбор пробы анализируемого материала, ее подготовку к проведению анализа, измерение аналитического сигнала и обработку результатов анализа. Современное развитие приборостроения и компьютерной техники обеспечивает надежное проведение третьей и

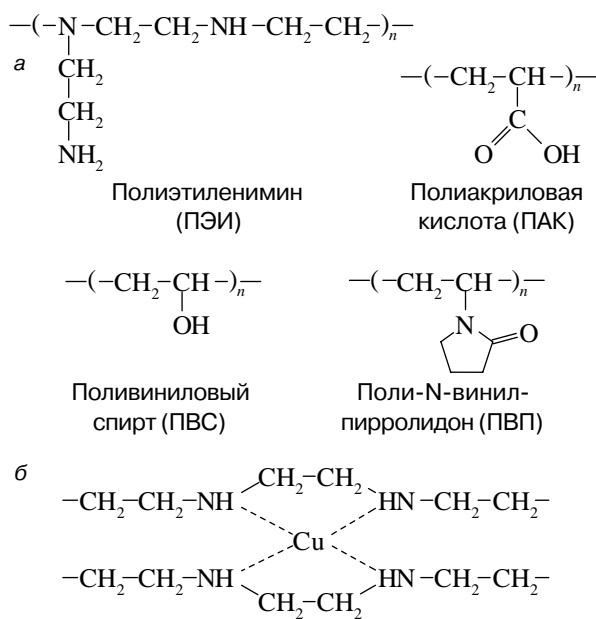


Рис. 1. Структурные формулы важнейших водорастворимых комплексообразующих полимеров (а) и комплекса полиэтиленимина с медью(II) (б)

четвертой стадий анализа, часто осуществляемое в автоматическом режиме. Поэтому для получения правильных результатов анализа в целом особую важность приобретает стадия подготовки пробы, включающая такие этапы, как разделение и концентрирование компонентов анализируемого образца. Проведение предварительного концентрирования в неорганическом анализе, как правило, становится совершенно необходимым при определении следовых количеств ионов металлов, например, при анализе природных и сточных вод и других объектов окружающей среды (термин “следы элемента” означает элемент, содержание которого не превышает 0,01% [3]). Прямое определение элементов при низких содержаниях часто невозможно даже с помощью самых сложных современных приборов, особенно если присутствуют мешающие компоненты. К тому же подобные приборы, как правило, слишком дороги. Намного удобнее и дешевле использовать более простое оборудование в сочетании с предварительным разделением и концентрированием. Для этих целей успешно используют много самых разнообразных методов: экстракцию, сорбцию, ионный обмен, соосаждение и т.д. Во всех этих методах процесс разделения основан на неравномерном распределении веществ между двумя несмешивающимися фазами, обе фазы имеют различную природу. Например, в экстракции это водный раствор и органический растворитель, в сорбции — водный раствор или газовая фаза и твердый сорбент. Поскольку при проведении последующего анализа концентратов чаще предпочтение отдают

водным растворам, которые легче анализировать, чем растворы в органических растворителях или твердые сорбенты, во многих случаях приходится прибегать к дополнительным процедурам: реэкстракции (обратному извлечению проэкстрагированного вещества в водную фазу), десорбции (переведению накопленного на поверхности твердого сорбента вещества в водную фазу) или растворению твердого концентрата. Все это усложняет анализ и может привести к загрязнению образца применяемыми реактивами. С этой точки зрения новые возможности открывает применение методов разделения и концентрирования, основанных на мембранных процессах [3, 4]. В отличие от перечисленных выше методов разделения в мембранных методах вещество может переноситься из одного водного раствора в другой водный раствор, который подвергается анализу, то есть разделение осуществляется в гомогенной водной фазе. Важно также, что мембранные методы легко поддаются автоматизации.

РОЛЬ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ В MEMBRANНЫХ МЕТОДАХ РАЗДЕЛЕНИЯ

Использование водорастворимых комплексообразующих полимеров в сочетании с мембранной фильтрацией придает мембранным методам разделения особую привлекательность, так как позволяет достичь значительно более высокой эффективности и избирательности по сравнению с другими методами. Метод удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации основан на том, что полимерные реагенты образуют с ионами металлов устойчивые, растворимые в воде высокомолекулярные комплексы, которые отделяются от низкомолекулярных веществ с помощью фильтрации с использованием химически инертных твердых мембран. Комплексы металлов с полимерными реагентами удерживаются в водном растворе над мембраной, в то время как не связанные в комплексы неорганические ионы удаляются вместе с фильтратом [5]. Принцип описанного метода мембранного разделения и концентрирования иллюстрирует рис. 2. Из рис. 2, а следует, что исходный раствор, содержащий определяемые и посторонние ионы, поступает в фильтрационную ячейку, в которой находится полимерный реагент. Полимерный реагент образует хелатные комплексы с определяемыми ионами, и они удерживаются на мембране, а мешающие ионы проходят через поры мембраны и поступают в сборник фильтрата. В более общем виде схему процесса можно представить следующим образом (рис. 2, б): для осуществления процесса концентрирования в небольшую по объему ячейку с мембранным фильтром вводят раствор полимера (с концентрацией 1–4 мас. %) и через нее прокачивают большой объем анализируемого раствора из резервуара II. Поскольку мешающие дальнейшему определению компоненты пробы частично остаются

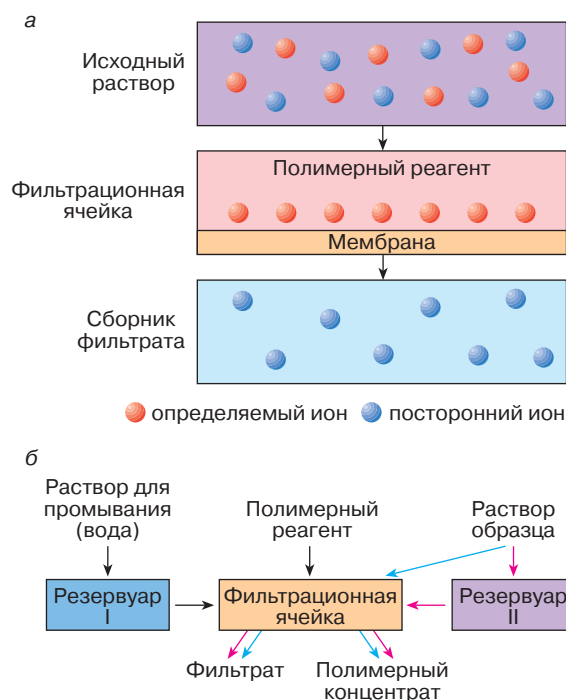


Рис. 2. Принцип (а) и схема (б) метода удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации

в ячейке по окончании фильтрации, даже если они не взаимодействуют с полимерным реагентом, и могут затруднять проведение анализа, фильтрационную ячейку затем промывают водой из резервуара I. При этом достигается как абсолютное концентрирование (то же количество иона металла переходит в меньший объем, то есть концентрация его повышается), так и относительное концентрирование связываемых реагентом ионов (увеличивается соотношение между микрокомпонентами и главными мешающими макрокомпонентами; схема обозначена стрелками красного цвета на рис. 2, б). В случае разделения элементов, содержащихся в пробе малого объема, ее сразу вводят в содержащую полимерную ячейку и промывают раствором с такой кислотностью, при которой одни ионы удерживаются, а другие вымываются (схема показана на рис. 2, б стрелками синего цвета).

ПОЛИМЕРНЫЕ РЕАГЕНТЫ И ИХ КОМПЛЕКСЫ С ИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

В представленном методе мембранного разделения и концентрирования могут быть использованы полимерные реагенты, удовлетворяющие следующим требованиям: значительная степень гидрофильности структурных повторяющихся звеньев, которая обеспечивает растворимость в воде полимерных комплексов, большое число комплексоб-

разующих функциональных групп в молекуле полимера, сравнительно высокая молекулярная масса, обеспечивающая легкость отделения макромолекул от не связанных с полимером ионов металлов. Наиболее предпочтительны для этих целей полимеры с молекулярной массой от 10 000 до 40 000. Полимеры с молекулярной массой меньше 10 000 использовать нельзя, так как они проходят через мембрану.

Из представленных на рис. 1 формул наиболее часто используемых полимерных реагентов видно, что в их молекулах присутствует большое число гидрофильных групп (амино-, окси-, карбоксильных, иминогрупп), обеспечивающих растворимость в воде как самих реагентов, так и их комплексов.

Комплексы водорастворимых полимерных реагентов с ионами тяжелых и переходных металлов представляют собой хелаты. Устойчивость комплексов и характер связи между ионом металла и макромолекулой определяются многими факторами: строением полимерной цепи, природой боковых функциональных групп, длиной макромолекулы, величиной pH раствора, степенью окисления и размерами иона металла, температурой, концентрацией низкомолекулярного электролита. Например, ионы многих металлов образуют наиболее устойчивые комплексы с полимерами, содержащими в составе функциональной группы атомы азота и серы (полиэтиленимином, его производным с тиомочевинной группировкой). Комплексы с полимерами, содержащими карбоксильные группы, занимают по устойчивости среднее положение (полиакриловая кислота), а комплексы с полимерами с гидроксильными функциональными группами (поливиниловый спирт) обладают наименьшей устойчивостью. Наиболее прочны, как правило, комплексы с ионами Cu(II). Для большинства полимеров (например, поли-N-винилпирролидона, полиэтиленимином) реализуется следующий ряд устойчивости комплексов: Cu(II) > Ni(II) > Zn(II) > Co(II) > Pb(II) > Mn(II). Величины логарифмов констант устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Cu(II) и Ni(II) с полиэтиленимином равны 16,6 и 15,8 соответственно (мерой прочности связывания иона металла M полимерным реагентом L является константа устойчивости комплекса — β -константа равновесия реакции образования комплекса ML: $M + L = ML$, $\beta = \frac{[ML]}{[M][L]}$). Для полиакриловой кислоты ряд устойчивости комплексов металлов почти противоположен: Pb(II) > Cu(II) > Cd(II) > Zn(II) > Co(II) > Ni(II). Величины логарифмов констант устойчивости ($\lg \beta$) комплексов Pb(II) и Cu(II) с полиакриловой кислотой равны 9,0 и 7,8 соответственно.

Наибольшей устойчивостью комплексы тяжелых и переходных металлов с полимерными реагентами обладают в слабощелочных и слабощелочных средах (pH 5–8), так как в сильноокислых растворах донорные атомы полимеров протонируются, а в

сильнощелочных растворах ионы металлов склонны к образованию гидроксокомплексов и гидроксидов. Введение небольшого количества низкомолекулярного электролита способствует разворачиванию макромолекулярного клубка и повышению устойчивости полимерных комплексов. При увеличении температуры раствора устойчивость комплексов падает.

ПРИМЕРЫ РАЗДЕЛЕНИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ РЕАГЕНТОВ

В методе удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации лучше других зарекомендовали себя полиэтиленимин, полиакриловая кислота, поли-N-винилпирролидон, а также их производные, содержащие хелатообразующие группировки (например, группы 8-оксихинолина, карбоксильные группы), нейтральные группы типа тиомочевины, положительно заряженные группы типа четвертичного аммония. Это позволяет концентрировать в фильтрационной ячейке катионы и кислородсодержащие анионы металлов различной природы. В статье рассмотрены только некоторые, наиболее характерные примеры разделения ионов металлов с использованием водорастворимых полимерных реагентов, демонстрирующие возможности метода и перспективы его дальнейшего развития.

На рис. 3 приведены данные по удерживанию ряда двухвалентных катионов полиэтиленимином при разных значениях pH раствора (удерживание — отношение концентрации иона металла в полимерном концентрате к его исходной концентрации. Это

отношение равно 1 (удерживание составляет 100%) в том случае, если ион металла полностью связывается в комплекс с полимерным реагентом и остается в растворе над мембраной). Видно, что величина удерживания иона металла полимерным реагентом зависит от природы иона металла (устойчивости комплекса металла с полимером), а также от величины pH раствора. Например, полное удерживание ионов Cu(II), образующих наиболее устойчивые комплексы с полиэтиленимином, достигается уже при pH 3,2, а остальные ионы металлов в этих условиях удаляются в фильтрат. При более высоких pH полностью удерживаются в растворе над мембраной также ионы Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) и могут быть отделены от ионов других элементов, которые не образуют комплексов с полиэтиленимином и полностью переходят в фильтрат при любых значениях pH, например от ионов Mg(II) и Na(I). Учитывая, что полиэтиленимин полностью удерживает ионы Cu(II) при pH ≥ 3 , ионы Ni(II), Co(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II) при pH ≥ 5 , ионы Mn(II) при pH ≥ 8 , появляется возможность проведения как селективного, так и группового концентрирования. В последнем случае в раствор над мембраной одновременно выделяют несколько ионов металлов (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Mn(II), Co(II), Ni(II)) при pH 6–7. Достоинством мембранного концентрирования является то, что таким способом достигается полное выделение иона Mn(II), поскольку экстракция его из водных растворов является достаточно сложной проблемой.

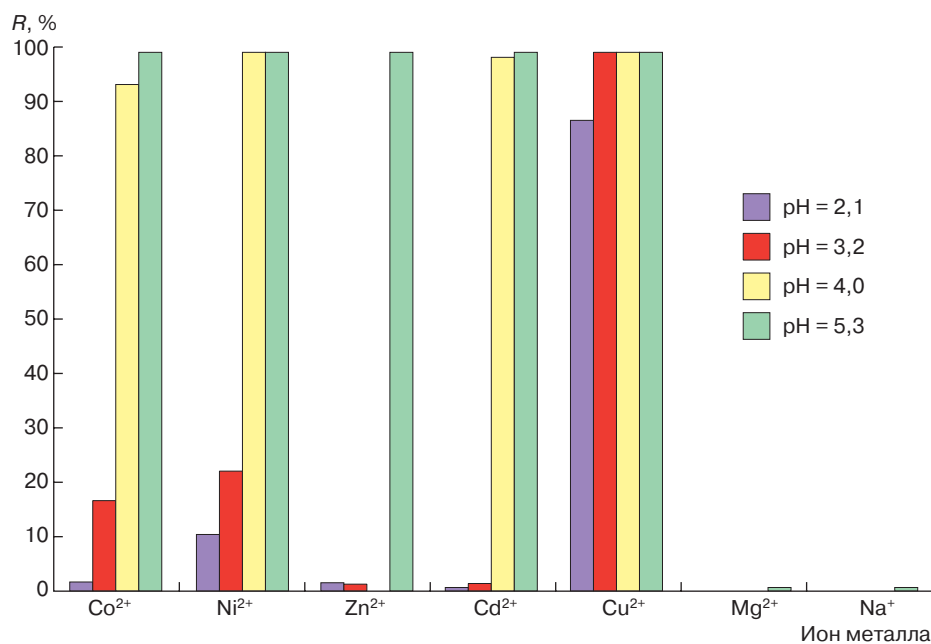


Рис. 3. Диаграммы удерживания (R) ионов металлов полиэтиленимином при разных значениях pH

Важным фактором, влияющим на удерживание ионов металлов, является природа самого полимерного реагента. На рис. 4 приведены данные по удерживанию ионов Cu(II), Zn(II), Co(II), Ni(II), Cd(II) и Pb(II) разными водорастворимыми полимерными реагентами: полиэтиленимином, поливиниловым спиртом, поли-N-винилпирролидоном и полиакриловой кислотой – при pH 7. Видно, что максимальная эффективность удерживания для большинства ионов металлов в этих условиях достигается при использовании полиэтиленимина, то есть он может служить групповым реагентом. В то же время поли-N-винилпирролидон и полиакриловая кислота являются более селективными реагентами и позволяют отделить ионы Cu(II), Pb(II) и Zn(II), Co(II) соответственно от ионов остальных переходных металлов, а поливиниловый спирт избирательно выделяет только ионы Cu(II).

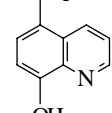
При необходимости разделения смесей двух- и поливалентных ионов эффективным приемом оказывается введение в молекулы полимерных реагентов специальных функциональных групп, то есть химическое модифицирование макромолекул. Так, реагент, полученный при введении групп 8-оксихинолина в молекулу полиэтиленимина (табл. 1), позволяет отделить Zr(IV), Nb(V), W(VI) и Bi(III), образующие устойчивые комплексы с данным реагентом, от ионов переходных, щелочноземельных и щелочных элементов при pH 1.

Введение тиомочевинной группы в молекулу полиэтиленимина (табл. 1) приводит к получению реагента, эффективно отделяющего в кислой среде

(pH 1) ионы Hg(II) и ионы благородных металлов – Ag(I), Au(III), Pd(II), Pt(IV) – не только от ионов щелочных металлов – K(I), Na(I), Cs(I), но и от ионов переходных металлов – Co(II), Zn(II), Cd(II), In(III), Cr(VI).

Полимерный реагент на основе полиэтиленимина с группой триметиламмония (табл. 1) обеспечивает практически полное отделение Cr(VI) при pH 5 от катионов Cu(II), Co(II) и Zn(II), а при pH 8,5 – от анионов F⁻, SeO₃²⁻ и HAsO₄²⁻.

Таблица 1. Полимерные реагенты на основе полиэтиленимина с разными функциональными группами

| R = $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH})_n-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{X})_m-$ | | |
|--|-------------------------|----------------------|
| Реагент | Группа | Обозначение реагента |
| R-NH ₂ | Амино | ПЭИ |
| R-NH-C(=S)-NH-CH ₃ | Метилтиомочевина | ПЭИ-ТМ |
| R-N ⁺ (CH ₃) ₃ | Триметиламмоний | ПЭИ-ТМА |
| R-NH-SO ₂ -  | 8-Оксихинолин | ПЭИ-ОХ |
| R-N(CH ₂ COOH) ₂ | Иминодиуксусная кислота | ПЭИ-ИДУ |

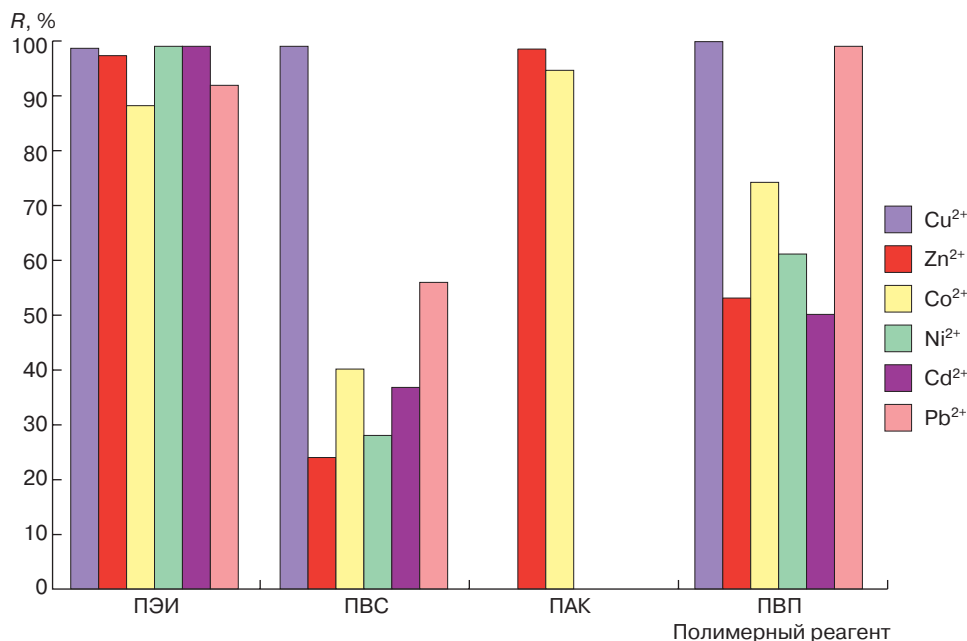


Рис. 4. Диаграммы удерживания (R) ионов металлов разными полимерными реагентами при pH 7,0

Заметного повышения избирательности разделения ионов Cu(II), Cd(II), Hg(II), Ni(II), Co(II) и Zn(II) удается достичь при использовании полимерного реагента, полученного при введении функциональных групп тиомочевины в молекулу поли-N-винилпирролидона. При pH 5 этим реагентом полностью удерживаются ионы Cu(II), Cd(II) и Hg(II), лишь частично удерживаются ионы Ni(II) и Zn(II), не удерживаются и полностью вымываются в фильтрат ионы Co(II). Таким образом, высокотоксичные ионы ртути и кадмия могут быть отделены от остальных катионов переходных элементов.

Ряды удерживания ионов металлов разной природы, полученные при использовании полимерных реагентов на основе полиэтиленimina с различными функциональными группами (табл. 1), представлены ниже.

| Полимерный реагент | Ряд удерживания |
|--------------------|---|
| ПЭИ | $Au^{3+} > UO_2^{2+} \sim Cu^{2+} > Pt^{4+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+}$ |
| ПЭИ-ТМ | $Au^{3+} \sim Pt^{4+} \sim Cu^{2+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+}$ |
| ПЭИ-ИДУ | $UO_2^{2+} > Pt^{4+} > Cu^{2+} \gg Au^{3+} \sim Ni^{2+} > Co^{2+}$ |
| ПЭИ-ОХ | $UO_2^{2+} > Cu^{2+} \sim Pt^{4+} > Ni^{2+} \sim Co^{2+} > Au^{3+}$ |

Видно, что при варьировании природы полимерных реагентов становятся возможными разделение и концентрирование широкого круга элементов — от ионов переходных и благородных металлов до ионов урана. На основании изложенного становится совершенно очевидным, что метод удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации предоставляет богатейшие возможности разделения и концентрирования элементов самой разной природы. Это, несомненно, является его важным преимуществом, когда на практике приходится иметь дело с природными и промышленными объектами сложного состава.

ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ПОЛИМЕРОВ И МЕМБРАННОЙ ФИЛЬТРАЦИИ

Водорастворимые комплексообразующие полимеры широко используются в разных областях техники. Полиэтиленimin и его производные применяются в некоторых технологических процессах в качестве вспомогательных веществ, улучшающих свойства различных материалов, например: для увеличения прочности и улучшения качества бумаги, для повышения механической прочности композиционных материалов, в сельском хозяйстве как структурообразователи почв, в процессах очистки природных и промышленных сточных вод как флокулянты, обеспечивающие быструю коагуляцию и осаждение взвешенных частиц.

Наибольшую известность водорастворимые комплексообразующие полимеры получили в связи с

возможностью осуществлять с их помощью эффективную очистку природных и сточных вод от ионов токсичных элементов, что крайне важно для решения проблемы охраны окружающей среды, рационального использования и защиты природных водоемов от загрязнения вредными для здоровья человека веществами. Полимеры данного типа образуют прочные комплексы с наиболее стойкими химическими загрязнителями вод, к которым относятся ионы Cd(II), Hg(II), Pb(II), Cu(II), Zn(II), Ni(II), AsO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , благодаря чему становятся возможными их улавливание и извлечение из водных сред. Именно поэтому комплексообразующие полимеры традиционно включают в состав синтетических ионообменных материалов (ионитов), применяемых для очистки природных и сточных вод. Иониты представляют собой порошкообразные, гранулированные, волокнистые или твердые вещества, содержащие функциональные группы, способные к обмену ионами с растворами электролитов. Процесс ионного обмена схематично можно представить следующим образом: $R-H + M^+ \rightleftharpoons R-M + H^+$; R-H — катионообменник, то есть полимерный ионит, содержащий ионы водорода, способные обмениваться на катионы металла из раствора. С помощью ионитов проводится глубокая очистка сточных вод от токсичных и вредных примесей, селективная очистка от растворенных примесей при повторном использовании сточных вод для нужд промышленности.

Значительного прогресса в технологии очистки природных и сточных вод можно достичь с привлечением метода удерживания полимерными реагентами при мембранной фильтрации. Представленные данные свидетельствуют о том, что в этом случае возможно успешное решение сразу нескольких задач: 1) удаление ионов тяжелых и токсичных металлов из вод с использованием полиэтиленimina или поли-N-винилпирролидона и их производных с группами тиомочевины (с помощью полиэтиленimina можно полностью очистить воды также от ионов AsO_4^{3-}); 2) концентрирование и извлечение микроэлементов из природных и сточных вод, при этом можно осуществлять их селективное разделение; особую важность решение этой задачи приобретает в случае радиоактивных элементов, например, ионы UO_2^{2+} удается выделить из сточных вод предприятий атомной промышленности с использованием производного полиэтиленimina с иминоацетатными группами, ионы Th(IV) и Pu(IV) — с использованием полиакриловой кислоты; 3) концентрирование и извлечение из природных и сточных вод ионов ценных металлов, например, ионов Au(III) из речной воды или ионов Pd(II) из сточных вод с помощью производных соответственно полиэтиленimina или полиакриловой кислоты с тиомочевинными группами, выделение ионов Pt(IV) и Pd(II) из вод с использованием полиэтиленimina.

Приведенные примеры дают представление о наиболее перспективных направлениях и возможностях практического применения водорастворимых комплексообразующих полимеров в технике и технологии.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛИМЕРНЫХ РЕАГЕНТОВ

Возможности определения ионов металлов с использованием полимерных реагентов наглядно можно продемонстрировать на одном достаточно ярком примере определения ионов тяжелых металлов (Pb(II), Cd(II), Cu(II)) в водных растворах полиэтиленimina методом инверсионной вольтамперометрии.

Инверсионная вольтамперометрия – высокочувствительный и селективный метод определения малых количеств более 40 элементов [6]. При определении ионов металлов обычно проводят их предварительное электролитическое восстановление до соответствующих металлов и накапливают на поверхности подходящего инертного катода (например, из графита или какого-либо другого углеродного материала) в виде пленки с последующим ее электрохимическим растворением. Электролитическое выделение (электролиз) проводят при контролируемом потенциале катода. Информативной стадией анализа является растворение накопленного в процессе электролиза концентрата при линейно меняющемся напряжении, подаваемом на электрод. При этом регистрируется величина тока растворения соответствующего металла и регистрируемый сигнал, как правило, имеет форму пика (пик растворения металла). Поскольку концентрация определяемого вещества на поверхности электрода во много раз выше, чем в исходном растворе, то ток, протекающий при растворении, значительно выше максимального тока до концентрирования.

Следует отметить, что углерод представляет собой во многих отношениях идеальный электродный материал, обладающий высокой химической и электрохимической устойчивостью, широкой областью рабочих потенциалов, низким электрическим сопротивлением и воспроизводимой структурой поверхности. Одной из серьезных проблем, осложняющих проведение анализа, является то, что одновременное выделение нескольких компонентов из многокомпонентного раствора в металлическую фазу на поверхности электрода приводит к образованию сложного по составу концентрата. При его формировании могут происходить взаимодействия компонентов друг с другом и проявляться их взаимные влияния. Так, в процессе образования электрохимического концентрата в тройной системе Cu(II)–Pb(II)–Cd(II) ее компоненты кадмий и медь образуют интерметаллические соединения, поэтому в присутствии даже небольших количеств

меди сигнал кадмия полностью подавляется. Свинец и медь относятся к металлам, имеющим аналогичные кристаллические решетки и образующим на поверхности электрода твердые растворы, поэтому при увеличении содержания меди в системе пик растворения свинца постепенно исчезает и проявляется дополнительный пик твердого раствора. Определение Cd(II) и Pb(II) в тройной системе Cu(II)–Pb(II)–Cd(II) можно проводить до соотношения концентраций Cd(II) : Cu(II) = 0,3 : 1 и Pb(II) : Cu(II) = 10 : 1 (табл. 2).

Таблица 2. Максимально допустимые соотношения Cu(II) : Me(II) при отсутствии и в присутствии полимерных реагентов

| Me(II) | При отсутствии ПЭИ | В присутствии | |
|--------|--------------------|---------------|---------|
| | | ПЭИ | ПЭИ-ТМ |
| Pb(II) | 10 : 1 | 100 : 1 | 200 : 1 |
| Cd(II) | 0,3 : 1 | 10 : 1 | 50 : 1 |

Замечательной особенностью водорастворимых полимерных реагентов является то, что они значительно ослабляют взаимодействия компонентов в металлической фазе на поверхности электрода, что способствует заметному повышению селективности определения ионов металлов в многокомпонентных системах. Это объясняется разной устойчивостью комплексов металлов с полимерными реагентами. Более подробно отмеченные закономерности можно проиллюстрировать следующим примером [7]. Полиэтиленимин образует с ионами Cu(II), Pb(II) и Cd(II) при pH > 5 прочные хелатные комплексы, являющиеся электроннеактивными, поэтому для получения аналитических сигналов компонентов системы Cu(II)–Pb(II)–Cd(II) необходимо уменьшать pH раствора. На рис. 5 представлены зависимости высот пиков растворения компонентов указанной системы в присутствии полиэтиленimina от величины pH. Видно, что пик растворения свинца появляется при pH 5,5 (что свидетельствует о разрушении комплекса Pb(II) с полиэтиленимином в этих условиях), его высота растет при понижении pH до 4,0 и остается постоянной в интервале 2,8 < pH < 3,8. Пик растворения кадмия наблюдается при pH < 4,5, а его высота практически постоянна в интервале 2,8 < pH < 3,8. Разрушение комплекса Cu(II) с полиэтиленимином (являющимся наиболее прочным по сравнению с остальными) происходит при pH < 3. Высвобождающиеся из комплекса с полимерным реагентом ионы Cu(II) начинают оказывать влияние на высоты пиков растворения свинца и кадмия. В результате пик растворения кадмия исчезает, и на кривой растворения тройной системы при pH 2 можно наблюдать только сигналы меди и свинца и промежуточный пик, характерный для твердого раствора. Из рис. 5 следует, что определение Pb(II) и

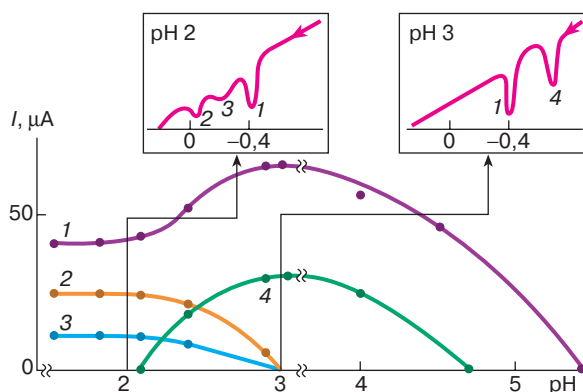


Рис. 5. Влияние pH раствора на высоты пиков растворения компонентов тройной системы кадмий(II)–медь(II)–свинец(II) в присутствии 2% полиэтиленимина (электролиз при потенциале $-1,2$ В в течение 150 с). Аналитические сигналы: 1 – свинца(II), 2 – меди(II), 3 – промежуточного пика, 4 – кадмия(II)

Cd(II) в тройной системе в водных растворах полиэтиленимина возможно при $2,8 < \text{pH} < 3,6$, когда их хелаты с полимерным реагентом уже разрушены, а медь еще не влияет на их пики растворения, так как связана в комплекс с полиэтиленимином. Определение Cu(II) следует проводить при $1,8 < \text{pH} < 2,4$. В описанных условиях можно определять до 7 мкг/л Cu(II), до 6 мкг/л Pb(II) и до 13 мкг/л Cd(II), что позволяет в сочетании с предварительным мембранным концентрированием с использованием полиэтиленимина осуществлять надежный контроль их содержаний в питьевых и природных водах.

При pH 3,0 на кривой растворения тройной системы при отсутствии полиэтиленимина наблюдаются только сигналы Cu(II), Pb(II) и продукта их взаимодействия. Введение уже небольшой добавки полимерного реагента (до 0,25%) полностью подавляет сигнал Cu(II) и приводит к появлению сигнала Cd(II). Ионы Cu(II), таким образом, в данных условиях становятся электрохимически неактивными. В результате появляется возможность определения Pb(II) и Cd(II) в присутствии значительно большего избытка Cu(II), чем при отсутствии полиэтиленимина (табл. 2). Еще более высокая селективность определения Cd(II) и Pb(II) в присутствии Cu(II) достигается при использовании реагента на основе по-

лиэтиленимина с тиомочевинной группой (табл. 2), образующего более прочные комплексы с Cu(II).

Таким образом, использование водорастворимых полимерных реагентов в методе инверсионной вольтамперометрии раздвигает границы аналитических возможностей данного метода, так как позволяет значительно повысить его селективность и делает возможным одновременное определение ионов металлов, которые при отсутствии полимерного реагента не дают отдельных сигналов. Перспективы дальнейших исследований в этой области связаны с подбором полимерных реагентов, максимально соответствующих природе определяемых ионов металлов, и с созданием автоматизированных установок, включающих блоки для последовательного мембранного концентрирования и вольтамперометрического детектирования определяемых компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гембицкий П.А., Жук Д.С., Каргин В.А. Полиэтиленимин. М.: Наука, 1974. 204 с.
2. Куренков В.Ф. Полиакриламидные флокулянты // Соросовский Образовательный Журнал. 1997. № 5. С. 48–53.
3. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988. 268 с.
4. Москвин Л.Н., Царицына Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л.: Химия, 1991. 220 с.
5. Сливаков Б.Я. // Рос. хим. журн. 1994. Т. 38, № 1. С. 7–12.
6. Брайнина Х.З., Нейман Е.Я., Слепушкин В.В. Инверсионные электроаналитические методы. М.: Химия, 1988. 240 с.
7. Осипова Е.А., Каменев А.И., Сладков В.Е., Шкинев В.М. // Журн. анал. химии. 1997. Т. 52, № 3. С. 273–279.

* * *

Елена Андреевна Осипова, кандидат химических наук, доцент химического факультета МГУ. Область научных интересов – аналитическая химия, электрохимические методы анализа. Автор и соавтор более 90 научных трудов, в том числе десяти обзоров, и учебно-методических пособий.