

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ  
ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«ТЮМЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ИНСТИТУТ ХИМИИ  
Кафедра органической и экологической химии

РЕКОМЕНДОВАНО К  
ЗАЩИТЕ  
В ГЭК И ПРОВЕРЕНО НА ОБЪЕМ  
ЗАИМСТВОВАНИЯ  
Заведующий кафедрой  
канд. техн. наук, доцент

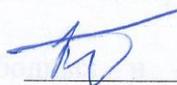
  
Г.Н. Шигабаева  
18 июня 2018 г.

**ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА**  
(магистерская диссертация)

КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПРИРОДНЫХ ВОД  
АРКТИЧЕСКОЙ ЗОНЫ ЯНАО  
04.04.01 Химия

Магистерская программа «Химия нефти и экологическая безопасность»

Выполнил (а) работу  
студентка 2 курса  
очной формы обучения



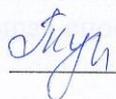
Крапотина Полина  
Викторовна

Научный руководитель  
канд. хим. наук, доцент



Лебедева Наталья  
Николаевна

Рецензент  
доцент кафедры общей и  
специальной химии строительного  
института ФГБОУ ВО «ТИУ»,  
к.х.н.



Турнаева Елена  
Анатольевна

г. Тюмень, 2018

## Оглавление

Введение .....	5
Глава 1. Обзор литературы .....	8
1.1. Основные формы нахождения металлов в природных водах .....	8
1.2. Факторы, влияющие на содержание и формы нахождения металлов в поверхностных водах .....	11
1.2.1. Физико-химические особенности ионов металлов .....	12
1.2.2. Ионные радиусы .....	12
1.2.3. Теория Пирсона .....	14
1.2.4. Ряды активности металлов .....	16
1.3. Ионообменная хроматография как метод разделения сосуществующих форм металлов .....	19
1.4. Методы определения сосуществующих форм металлов в природных водах .....	23
1.4.1. Потенциометрия с ионселективными электродами (ИСЭ) .....	23
1.4.2. Инверсионная вольтамперометрия (ИВ) .....	24
1.4.3. Спектроскопические методы .....	25
Глава 2. Экспериментальная часть .....	26
2.1. Отбор проб воды .....	26
2.2. Методика эксперимента .....	27
2.2.1. Подготовка ионита к работе .....	27
2.3.2. Определение полной динамической обменной емкости ионита .....	27
2.3.3. Методика разделения форм металлов методом ионообменного обмена .....	27
2.3.4. Определение рН .....	28
2.3.5. Определение электропроводности .....	28
2.3.6. Определение содержания органического вещества .....	28
2.3.7. Определение содержания ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии .....	29

2.3.8. Определение содержания ионов меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВМ) .....	29
2.3.9. Определение общего железа методом фотометрии.....	30
2.3.10. Изучение комплексообразующей способности природных вод по отношению к ионам меди. ....	32
2.3.11. Изучение комплексообразующей способности природных вод по отношению к ионам железа.....	34
2.3.12. Гель-хроматографическое фракционирование гуминовых веществ .....	35
Глава 3. Обсуждение результатов.....	36
3.1. Подготовка ионита для разделения свободных и связанных форм металлов .....	37
3.2. Определение кислотности вод .....	42
3.3. Определение электропроводности вод .....	43
3.4. Подбор метода и условий определения свободных и связанных форм металлов в природных водах.....	44
3.5. Изучение комплексообразующей способности природных водах арктической зоны ЯНАО .....	54
3.5.1. Изучение комплексообразующей способности природных вод по отношению к ионам меди и железа. ....	58
3.6. Определение молекулярной массы растворенного органического вещества.....	63
Выводы .....	66
Список литературы.....	67

## Введение

Имеющиеся стандарты допустимого содержания металлов в природных водах главным образом учитывают их токсичность. Потенциальная токсичность тяжелых металлов обуславливается, главным образом, физико-химической формой существования металла. Большинство металлов, входящих в состав прочных комплексов (к примеру, с гуминовыми или фульвокислотами) практически не обладают токсическим эффектом для живых организмов по сравнению с металлами, связанными в слабые комплексы или существующие в свободной ионной форме. Хелатные комплексы металлов и органическими лигандами в менее доступны водным организмам, в отличие от неорганических комплексных соединений и металлов, находящихся в свободной ионной форме, которые имеют высокую проникающую активность [1].

Для характеристики способности вод связывать ионы металлов используют комплексообразующую способность, зависящую от химического состава вод и общего содержания органических и неорганических лигандов, коллоидов различной природы, которые могут образовывать с тяжелыми металлами устойчивые соединения. Исследование распределения металлов среди сосуществующих форм в природных водах и определение комплексообразующей способности - это основная практическая задача, требующаяся для определения буферной емкости по отношению к токсичным металлам, а также для предсказания поведения тяжелых металлов в водных экосистемах.

Непосредственный анализ отдельных форм металлов в природных водных объектах осложняется ограниченной избирательностью, чувствительностью большинства аналитических методов, и сложностью изучаемого объекта и многообразием соединений металлов в водной среде. Именно поэтому необходимо подобрать методику исследования, сочетающую методы разделения и концентрирования отдельных форм металлов с методами

определения их содержания в полученных фракциях. Таких методов существует достаточное количество и каждый из них имеет свои достоинства и недостатки.

В связи с этим *цель работы* состояла в подборе доступной методики, позволяющей разделить свободные и связанные в комплексы с растворенным органическим веществом формы металлов и на ее основе оценить комплексообразующую способность образцов природных вод, отобранных в северо-западной окраине города Ноябрьска Надымского района Ямало-Ненецкого автономного округа, предоставленных для изучения институтом Арктики г.Надыма.

В соответствии с целью *задачи* исследования являлись:

- подготовка ионита для разделения свободных и связанных форм металлов;
- определение его исходной и остаточной обменной емкости;
- подбор методов и условий измерения концентрации форм металлов;
- определение содержания свободных и связанных форм вод арктической зоны ЯНАО;
- оценка комплексообразующей способности по отношению к основным металлам-комплексообразователям.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Основные формы нахождения металлов в природных водах

*Взвешенная форма.* Многие авторы [2, 3] в своих исследованиях указывали на то, что тяжелые металлы чаще всего переносятся поверхностными водами во взвешенной форме. Главными условиями необходимыми для устойчивости взвешенной формы миграции считается высокое рН и присутствие в системе адсорбента при небольших количествах гумусовых веществ [4].

В отличии от растворенной, взвешенная составляющая в воде имеет низкую динамичность и охватывает больше компонентов. Формирование труднорастворимых веществ сильно сужает содержание тяжелых металлов в природных водах [5].

*Коллоидная форма.* Коллоидные системы в природных водах самая малоизученная область, рассматриваемая как переходная между растворенной и взвешенной фазой. Многие исследователи отмечают, что коллоидно-сорбционный процесс поглощения металлов схож с механизмом сорбции.

Зачастую, биохимическим механизмом, который контролирует тяжелые металлы в коллоидных системах, выступают деструкция органического веществ, донных отложений и осаждающиеся взвеси, которая происходит одновременно с переходом ионов металлов в раствор [6]. Кроме того, к коллоидам относятся комплексы металлов с высокомолекулярными органическими веществами гумусовой природы, но по своим химическим свойствам их причисляют к классу истинно растворенных форм [3].

*Растворенная форма.* Включает низкомолекулярные органические и металлоорганические вещества, свободные аква-ионы металлов, ионные пары. Ионные формы металлов более стабильны при невысоких рН и Eh, при присутствии небольшой массы взвесей и большой концентрации гумуса [2]. Как отмечают в [4] на формы тяжелых металлов оказывает влияние также

степень минерализации. Растворенные формы металлов чаще встречаются в водах с минерализацией меньше 1 г/л, а в том случае, если минерализация превышает 1 г/л — взвешенные формы будут доминировать.

Считается, что металлы именно в свободной ионной форме имеют самую большую токсичность в связи с тем, что они являются очень подвижными и реакционноспособными [7-8]. Именно поэтому аномально кислые воды кроме своего непосредственного отрицательного воздействия также переносят в большом объеме большинство ионов металлов. [9, 2]. Повышение pH обычно уменьшает подвижности из-за осаждения. Но если произведение концентраций ионов металлов и гидроксогрупп меньше произведения растворимости, нужного для осаждения, тогда металлы присутствуют главным образом в фазе раствора, в качестве гидроксокомплексов смешанного состава [9].

На устойчивость комплексов тяжелых металлов с гумусовыми веществами влияет физико-химическая специфика металлов, состав органической части [4], а также молекулярный вес гумусовых веществ [10]

Стронций(II) является щелочноземельным металлом, и хуже всех комплексообразует с фульвокислотами [4]. Согласно [2] стронций по большей части находится в ионной форме в природных водах.

Железо в зависимости от Eh воды может иметь степени окисления +3 и +2 [9]. В природных водах чаще встречаются  $Fe^{3+}$ , поскольку в этой форме оно более термодинамически стабильно. В источниках [2, 7-8] указывается, что железо обычно существует в форме комплексных соединений, причем обычно в высокомолекулярных. Однако в водах озер и водохранилищ железо нередко находится в форме хлоридных и гидроксокомплексов [4] Так как железо(III) является очень гидролизуемым ион, особенно в случае сильной минерализации вод и небольшой концентрации гумуса.

Несмотря на то, что информации о формах существования алюминия(III) в природных водах достаточно мало, известно, что для него свойственно образование комплексов с гумусовыми веществами сравнимые по устойчивости с комплексами железа(III) [2, 7-8, 11].

Цинк(II) склонен к гидролизу в природных водах, вследствие чего образуется несколько моноядерных гидроксокомплексов. Имеющаяся информация о взаимодействии цинка(II) с органическими веществами вод неоднозначно, но в целом, как и для всех ионов металлов в природных водах при больших концентрациях гумуса комплексообразующая способность металлов возрастает [4]. Описано, что при концентрации гумусовых веществ до 20 мг/л степень связанности ионов составляет не более 30%. Как отмечают И. А. Линник, Б. И. Набиванец и др. [12, 13], гуматные комплексы цинка(II) менее устойчивы, чем соответствующие фульватные. Самые благоприятные условия для максимальной устойчивости комплексов цинка (II) с гуминовыми и фульвокислотами при наименьшей концентрации иона металла и pH=7 [2, 12].

Медь(II) в водных объектах с низкой концентрацией органических лиганд находится в форме гидроксокомплексов. Если органических лигандов >15 мг/л, то до 90% меди комплексообразуется, если содержание гумуса в воде низкое и присутствует большое конкурентное влияние, то связывание не превышает 5-10% [4].

Для ионов кобальта (II), как и для многих других металлов, свойственен гидролиз и комплексообразование с неорганическими анионами [4]. Ученые [14] отмечают, что степень его связывания с гумусом не превышает 60%. Лучше всего кобальт (II) связывается с низкомолекулярными фракциями.

Марганец (II) присутствует в природных водах главным образом в ионной форме [14]. Процессы образования комплексов происходят с гумусовыми веществами с молекулярной массой от 2000 до 10000 Да. Как установлено в

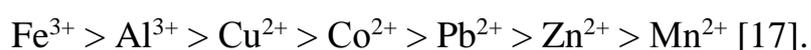
[4], при высокой цветности и небольшом содержании других конкурирующих металлов марганец(II) может образовывать комплексы с гумусом до 60%.

## **1.2. Факторы, влияющие на содержание и формы нахождения металлов в поверхностных водах**

На комплексообразование металлов с органическими лигандами, включая фульво- и гуминовые кислоты влияет рН, молекулярная масса органических соединений, а также количество лигандов и металлов [15].

При изучении никеля и меди с гумусовыми кислотам, в их структуре выявлено 2 типа центров комплексообразования, при связывании с которыми металлы образуют соединений различной прочности [16]. При этом комплексообразование с увеличением рН возрастает, молекулярная масса фульвокислот поверхностных вод зависит от рН, и при изменении рН от 4 до 6 число комплексообразующих центров практически возрастает в 4 раза.

Константы устойчивости металлов с с фульвокислотами ниже, чем гуминовыми, а в сильноокислой среде ниже, чем в слабо-кислой и нейтральной. В кислотной среде ряд констант устойчивости металлов с фульвокислотами выглядит следующим образом:



Согласно литературным данным, зависимость устойчивости комплексных соединений от рН можно оценить по значениями рК комплексов металлов связанных с фульвокислотами: кадмий 3,04 и 3,64 (рН 5 и 6), ртуть 4,86 и 5,08 (при рН 3 и 4), кальций 3,72 и 4,35 (рН 4 и 5), железо трехвалентное 5,1 и 7,0 (рН 4 и 5), марганец двухвалентный 2,7 и 3,31 4,0 (рН 4 и 5) [32]. Согласно исследованиям И. С., Кучерова и др. [17] растворимые в воде органические соединения формируют с металлами ряд комплексов, рК которых закономерно изменяются: 2-3, 5-7, 20-23, 27-28. Прочность комплексных соединений увеличивается с увеличением молекулярных масс органических веществ.

Вещественный состав природных вод играет существенную роль и имеет важное экологическое значение, т. к. формы соединений химических элементов различаются по своему токсичному воздействию на живые организмы. Токсичность химических веществ определяется их способностью блокировать активные центры клеточных мембран [18]. К примеру, свободные ионы алюминия являются более токсичными для живых организмов, чем ионы  $Al(OH)^{2+}$  и  $Al(OH)_2^+$ ; ионы  $Cu(OH)^+$  и  $Cu(OH)_2$  менее токсичны, чем  $Cu^{2+}$ , а метилртуть очень опасна для живых организмов, в отличие от ртути, находящейся в свободной форме.

### **1.2.1. Физико-химические особенности ионов металлов**

В настоящее время сильно возрос выброс соединений металлов в природные воды, увеличилось их токсичное воздействие на природные воды [8]. Известно, что большинство металлов именно в ионной форме имеют наиболее выраженный токсический эффект, в то время как при образовании комплексов с гуминовыми веществами токсическое воздействие большинства ионов металлов значительно снижается [2].

Все вышеназванные ионы металлов могут образовывать комплексы с гуминовым веществом природных вод, что обуславливает их миграцию и оказывает влияние на уровень токсичности. От физико-химических особенностей ионов металлов зависят от формы нахождения металлов в воде и способность к образованию комплексов.

### **1.2.2. Ионные радиусы**

В таблице 1.1 представлены ионные радиусы описанных выше металлов. Принято, что слабую способность к комплексообразованию имеют катионы металлов с маленькими ионными радиусами имеющие высокую степень поляризуемости, низкую степень окисления и невысокую электроотрицательность [4]. Вследствие существенной разницы в энергии при

перекрывании атомных орбиталей металлов с орбиталями атомов азота и кислорода образующаяся связь неустойчива.

В работе [19], приводится ряд химической активности металлов, в основе которого сведения о формах существования металлов в природных водах:



Полученные данные авторы объясняют сравнением радиусов изучаемых ионов.

Однако следует принять во внимание, что теория, основанная только на ионных радиусах, не учитывает многие факторы, которые оказывают влияние на процесс комплексообразования, а именно: тип лиганда и его воздействие на электростатическое поле катиона, концентрации веществ, вступающих в реакцию, а также наличие множества металлов в системе.

Тем не менее, размеров ионов необходимо учитывать при описании комплексообразующей способности металлов. Так, например, ион трехвалентного железа активнее образует связи с гумусом [3, 6, 14], чем ионы стронция или хрома. Одной из причин этого факта, как предполагают авторы [36], могут быть выгодные стерические условия - благодаря меньшему размеру ион железа может проникать во внутреннюю сферу гуминовых и фульвокислот.

Таблица 1.1

Ионные радиусы металлов 1.1

Ион	Радиус $r \cdot 10, \text{нм}$			
	МХ	Г	П	Б
$\text{Al}^{3+}$	0,55	0,57	0,50	0,57
$\text{Ca}^{2+}$	1,05	0,99	0,99	1,04
$\text{Cd}^{2+}$	0,99	0,97	-	0,99
$\text{Co}^{3+}$	0,65	0,63	-	0,64
$\text{Co}^{2+}$	0,78	0,72	-	0,78
$\text{Cr}^{6+}$	-	0,57	-	0,35
$\text{Cr}^{3+}$	0,65	0,63	-	0,64
$\text{Cr}^{2+}$	-	-	-	0,83
$\text{Cu}^{2+}$	0,43	0,72	-	0,80
$\text{Cu}^{+}$	-	0,96	-	0,98
$\text{Fe}^{3+}$	0,67	0,64	-	0,67
$\text{Fe}^{2+}$	0,80	0,71	-	0,80
$\text{Mg}^{2+}$	0,78	0,66	0,65	0,74
$\text{Mn}^{7+}$	1,28	0,46	-	0,46
$\text{Mn}^{4+}$	1,28	0,60	-	0,52
$\text{Mn}^{2+}$	1,28	0,80	-	0,91
$\text{Ni}^{2+}$	1,28	0,69	-	0,74
$\text{Pb}^{4+}$	1,28	0,84	-	0,86
$\text{Pb}^{2+}$	1,28	1,20	-	1,25
$\text{Sr}^{2+}$	1,18	1,12	1,30	1,20
$\text{Zn}^{2+}$	0,56	0,74	-	0,83

### 1.2.3. Теория Пирсона

По теории Пирсона, вакантные и заполненные электронами внешние орбитали обуславливают комплексообразующую способность ионов металлов [4]. Исходя из этой теории кислоты - ионы металлов (катионы) и основания - функциональные группы (анионы), являются активными центрами гумусовых веществ, с помощью которых образуется связь [20]. Теория «жестких и мягких кислот и оснований» Пирсона принимает во внимание электронное строение иона металла при образовании связей с анионами [4]. Исходя из этой теории, жесткие кислоты легче связываются с жесткими основаниями, мягкие кислоты с мягкими основаниями, что можно использовать для исследования природных объектов. Пример жесткой кислоты - ион трехвалентного железа.

В качестве примера мягких кислот можно привести ионы серебра и одновалентной меди.

Мягкие основания, имеют высокую поляризуемость, большой размер, невысокую электроотрицательность и отрицательный заряд. Внешние орбитали обладают низкой энергией. Пример – алкильные группы. А жесткие кислоты наоборот.

Исходя из изложенного, ионы металлов считающиеся кислотами в данной теории и функциональные группы, представленные активными центрами гумусовых веществ – основания образуют комплексы с различной степенью стабильности. [21, 22].

Металлы в ионной форме имеют разное сродством к функциональным группам лигандов гумусовых кислот [4]. Например, медь(I) и свинец(II) кадмий(II) и лучше связываются с серосодержащими группами; а никель(II) медь(II) и кобальт(II) с азотсодержащими группами; магний и кальций - с кислородсодержащими группами [9,12]. Теория Пирсона использовалась для того, чтобы пояснить почему ионов металлов образуют комплексы с фульво-гуминовыми и кислотами в [5], кроме того, приводится основной механизм образования связи, осуществляющейся благодаря жестким центрам — кислородным функциональным группам фульво- гуминовых кислот. Кроме того, теорию Пирсона, можно использовать для предсказания комплексообразования ионов металлов с гумусом.

**Трехвалентное железо** является типичной жесткой кислотой по Пирсону. Оно имеет маленький радиусом менее 0.66 нм по Полингу [23] и большой положительным заряд. Железо может образовывать октаэдрические и тетраэдрические комплексы. Fe(III) будет крепче связываться с жесткими центрами Пирсона, такими как атомы азота и кислорода. В водоемах при pH около 7 ион железа образует аквакомплексы с помощью кислородных мостиков [12], связываясь с 4 или 6 молекулами воды. Связывание через

серосодержащие группы и алкильные фрагменты гумусовых веществ для Fe(III) практически не происходит [12].

**Двухвалентное железо** в этой последовательности стоит в переходном положении; если для иона Fe(III) характерна ионная связь, то Fe(II) образует, главным образом, связь ковалентного типа [23].

Так как **двухвалентная медь** находится в первой побочной подгруппе периодической системы, она может образовывать соединения первой и второй степенями окисления, что сильно влияет на комплексообразование с гумусовыми веществами [12, 23]. В отличие от одновалентной меди, которая является по большей части мягкой кислотой с невысокой электроотрицательностью и связывается ковалентно, двухвалентная является акцептором промежуточного типа.

**Свинец, никель, кобальт и цинк** можно назвать переходными акцепторами между мягкими и жесткими кислотами, что позволяет им прочно связываться с множеством разных функциональных групп.

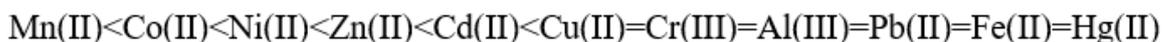
**Двухвалентный марганец** проявляет свойства жесткой кислоты по Пирсону [23], похож по свойствам на трехвалентный хром. Вместе с тем, для марганца свойственны окислительно-восстановительные реакции и он может образовать манганат- и перманганат -ионы в зависимости от pH среды.

#### 1.2.4. Ряды активности металлов

Ряды активности металлов представляют собой сравнение ионов по металлов комплексообразующей способности с гумусовыми веществами или фракциями в определенных условиях. Они составляются на основе исследования конкретных водных объектов или модельных экспериментов и математических расчетов. Чаще всего ученые [4, 13] сравнивают ряды в которых лигандом служат как гумусовые вещества, так и фульвокислоты или гуминовые кислоты, объясняя возможность сравнения сходимостью результатов или преобладанием фракции в структуре гумуса. Однако,

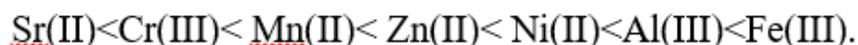
необходимо принимать во внимание особенности методов получения констант устойчивости комплексов. Два одинаковых ряда, которые описывают комплексообразующую способность ионов металлов найти почти невозможно.

В статье Ж. Н Кудряшевой и Е. В. Веницианова представлен следующий ряд, на основании их экспериментальных данных:



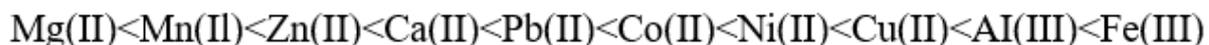
В этом ряду степень связывания хрома приравнивается к меди, алюминию, трехвалентному железу и ртути, а кобальт и никель занимают промежуточное положение после цинка.

В статье под авторством Моисеенко, Родюшкина и др. (8) представлен другой ряд по степени связывания металлов:



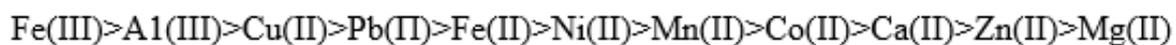
Хром (III) в этом ряду обладает меньшей комплексообразующей способностью, чем железо (III), алюминий (III), медь( II) и стронций (II), так как является представителем щелочноземельных металлов и поэтому хуже образует комплексы с гумусовым веществом, что также соответствует исследованиям других авторов [12].

Исследования в статьях [3, 8] подтверждают данные о константах устойчивости комплексов ионов с фульвокислотами в статье [24]:



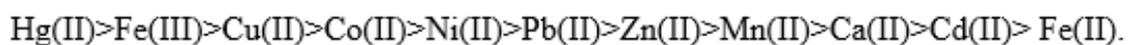
Однако в данном ряду ионы кальция(II) в лучшем случае способны к комплексообразованию, чем цинка(II), что не соответствует таблице 2.2.

M. Schinitzer [25] предложил другой ряд:



В данном ряду цинк(II) находится в промежутке между ионами щелочноземельных металлов, что не свойственно для ионов цинка(II) и в работах других ученых также не подтверждается [8, 10, 12]. На необычной позиции находятся ионы марганца(II), способность к комплексообразованию получилась больше, чем у ионов цинка(II) и кобальта(II). Однако в таблице 2.2 константы устойчивости комплексов ионов цинка(II) и кобальта(II) с фульвокислотами несколько больше, чем для ионов марганца.

Г.М. Варшал [5] предложил необычный ряд активности металлов с гумусовыми веществами в природных водах:



Согласно этим данным свинец(II) и цинк(II) находятся до никеля(II) и кобальта(II), а кадмий(II) располагается после Ca(II).

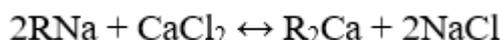
В работах, посвященных изучению комплексообразующей способности ионов металлов с гумусовыми веществами и фракциями, по большей части не учитываются структурные особенности металлов. Разница в константах устойчивости комплексов ионов одного и того же металла с фульвокислотами и гуминовыми кислотами разнообразных водных объектов доходит до нескольких порядков ( $>10^3$ ), что возможно объясняется качественными особенностями гумуса в конкретных природных объектах. Отличия рядов могут также определяться разницей в концентрациях ионов металлов и анионов неорганической и органической природы, которые содействуют протеканию большого количества параллельных процессов.

### 1.3. Ионообменная хроматография как метод разделения сосуществующих форм металлов

Как правило метод ионообменной хроматографии (ИОХ) применяется при необходимости фракционирования органических веществ при изучении природных вод [26]. Также существует возможность его использования вместе с высокочувствительными методами определения различных форм металлов и исследовании лабильности комплексов с металлами [27]. Обычно для этого используют коммерчески доступные ионообменные смолы, например, Chelex, Dowex, XAD, Amberlite, а также целлюлозные ионообменники. Важным преимуществом метода является возможность концентрирования различных форм металлов в процессе фракционирования.

Иониты можно разделить на аниониты, катиониты и амфолиты. Катиониты — это особые кислоты и соли, объединенные общими свойствами их анионов, которые определяются их многовалентностью и неподвижностью вследствие большого объема их структуры.

Общая схема катионного обмена может быть представлена в следующем виде:

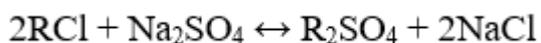


где R – неподвижный макромолекулярный ион.

Большую популярность имеют искусственные органические катионообменные смолы, в состав которых входит водород, который может замещаться на другие катионы, например,  $COOH^-$ ,  $-NH_3OH$ ,  $OH^-$ ,  $HSO_3^-$ ,  $HPO_3^-$ . Для обмена катионами в кислой, нейтральной и щелочной средах используют сильнокислотные катиониты, а слабокислотные могут обмениваться только в щелочной.

В состав катионита могут входить больше одной функциональной группы. В случае если эти группы однотипные, то катионит называют монофункциональным, а если несколько – полуфункциональным [28].

Аниониты – это особые основания и соли, у которых катионы являются многовалентными и неподвижными. Общая схема катионного обмена может быть представлена в следующем виде:



где R – неподвижный макромолекулярный ион.

В состав слабоосновных анионитов входят первичные, вторичные и третичные аминогруппы, а в сильноосновные - четвертичные соли оснований, например, фосфониевые, пиридиниевые, аммониевые, сульфониевые. Слабоосновные используют лишь в кислой среде, в то время как сильноосновные обмениваются в любой. В реакциях ионного обмена аниониты, содержащие аминогруппы, похожи на низкомолекулярными аминами [29].

Полиамфолиты, стоят в промежуточной позиции между анионитами и катионитами. В их структуре имеются как кислотные, так и основные ионогенные группы. И они могут вести себя и как аниониты так и как катиониты в зависимости от условий.

Методы ионного обмена используют для разделения свободных ионов металлов и комплексов с гумусовым веществом в природной воде. В работе [30] описана методика, в которой используют полимерные иониты для изучения комплексообразующей способности Al с гумусовыми веществами. Для этого использовали катионит Chelex3 с иминодиацетатными функциональными группами [31].

Чтобы выделить хром(III) применялся [32] катионообменная смола Zerolite Decalso на основе алюмосиликата натрия, Dowex 50Wx8 и оксид алюминия. Для выделения хрома(VI) применяли анионит Dowex 1x8 и активированный оксид алюминия. Определено, что ионообменные смолы марки Dowex в этом случае являются более эффективными.

Большинство ионитов DOWEX имеют в своем составе полистирол, сополимеризованный с дивинилбензолом (ДВБ). Именно полимерная структура стирол/ДВБ чаще всего используется для матриц ионитов, так как она гарантирует значительную ёмкость и стабильность. Тем не менее, существуют смолы DOWEX, которые обладают полимерную структурой другого типа, что позволяет использовать преимущества и особые свойства таких матриц. Иониты DOWEX бывают как гелевые (или микропористые), так и макропористые. При правильном использовании иониты обоих видов могут иметь свои преимущества. Макропористые смолы лучше использовать при работе в агрессивных средах, где структура с более высокой степенью сшивки имеет больше преимуществ.

Аниониты, в состав которых входит сополимеры дивинилбензола и стирола, находят применение для изучения комплексов металлов с гуминовыми веществами [26]. Они позволяют разделять металлы, находящиеся в комплексах и свободные формы в условиях не изменяя кислотность исследуемых природных вод. При этом сорбция свободных ионов металлов при не происходит.

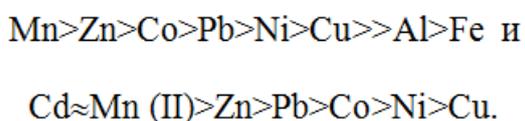
Для отделения хрома(VI) и хрома (III) использовалась анионит, при этом хрома(VI) был сначала переведен в анионный комплекс с этилендиаминтетрауксусной кислотой [33].

В [26] описано использование системы двух поочередно связанных колонок с катионитом и анионитом, которые использовались для разделения свободных и связанных в комплексы с гумусовыми веществами форм металлов. Первая система состояла из катионита Chelex 100 с иминодиацетатными функциональными группами и слабоосновного анионита DEAE Sephadex A-25 на основе гидрофильной макропористой структуры. Вторая система колонок включала катионит Chelamine Metalfix, являющийся органическим полимером с 1,4,7,10,13-пентаазотридекановыми группами, и сильноосновный анионит Dowex 1x8 с четвертично-аммониевыми

функциональными группами. В результате, вторая система показала неудовлетворительный результат: анионит Dowex 1x8 продемонстрировал низкую емкость и необратимое удерживание гумусового вещества, а катионит, показал низкую воспроизводимость результатов и оказался менее эффективным для извлечения катионов металлов.

Ионообменник Chelex-100 нашел применение в изучении лабильности сосуществующих форм металлов, в том числе комплексных соединений с растворенными органическими веществами. Скорость и степень извлечения комплексных соединений металла из ионита является количественной характеристикой лабильности. По степени лабильности различают инертные, медленно лабильные, среднелабильные и очень лабильные формы металлов. Очень лабильные формы определяются методом АИВ в пробах воды без предварительной подготовки [34].

Для определения лабильности металлов в слабосвязанных комплексах (металлов из состава внешней сферы макромолекул гумусовых веществ) оказались более эффективными иониты с функциональными группами ГИФАН-целлюлозы. Применение таких ионообменников в динамических и статических условиях позволило составить ряды лабильности комплексных соединений металлов с гумусовыми веществами. Например, для ТЕТПА и ГИФАН-целлюлоз их можно представить следующем виде:



Поскольку, смолы Fe(III)-Chelex и Fe(III)-ГИФАН необратимо взаимодействуют с гумусовыми веществами, метод имеет используется редко, однако, он находит применение для получения информации о термодинамической и кинетической устойчивости комплексных соединений.

## **1.4. Методы определения сосуществующих форм металлов в природных водах**

Способы детектирования различных форм металлов делят на две группы. В первую входят методы, в которых предварительное разделение не проводят, например, потенциометрия с ионселективными электродами, инверсионная вольтамперометрия и каталитические методы. Этими способами можно изучать “свободные” ионы металлов и лабильные их формы. К второй группе относят методы, в которых предварительное разделение различных форм металлов необходимо. Из таких методов чаще всего применяют атомную и молекулярную спектроскопию, масс-спектрометрию, и радиохимический анализ.

### **1.4.1. Потенциометрия с ионселективными электродами (ИСЭ)**

С помощью потенциометрии можно изучать содержание “свободных” ионов металлов в растворах. Чаще всего в этом методе используют ионселективные электроды. В работах [35] отражено применение ионселективных электродов для подсчета констант устойчивости комплексов металлов с фракциями гумусовых веществ. Изучено комплексообразование ионов магния(II), меди(II), кадмия(II) с фульвокислотами почв и вод.

Недостатками метода являются низкая чувствительность ( $10^{-5}$ – $10^{-7}$  моль/л) ионселективных электродов, и мешающее влияние некоторых органических веществ поверхностных вод. Достоинства: экспрессность, простота оборудования, непрерывность измерения, возможность анализировать пробы непосредственно на месте отбора.

### **1.4.2. Инверсионная вольтамперометрия (ИВ)**

Инверсионная вольтамперометрия считается самым оптимальным методом анализа различных форм металлов в водных объектах природного происхождения поскольку является экспрессным, имеет достаточно высокую чувствительность ( $10^{-8}$ – $10^{-10}$  моль/л), избирательность, относительно

большую разрешающую способность, приемлимую воспроизводимость результатов, возможность автоматизации, простая пробоподготовка, которая в большинстве случаев не требует концентрирования и отделения мешающих анализу веществ, и имеет возможность осуществлять анализ в полевых условиях прямо на месте от бора проб [26]. В большинстве случаев для определения свободных ионов металлов формы применяют анодная инверсионная вольтамперометрия (АИВ). Хотя, этот метод позволяет определять ограниченное количество металлов: медь, свинец, кадмий и цинка. Для определения остальных металлов, например, железа, никеле, кобальта, олова, урана можно применять адсорбционную катодную инверсионную вольтамперометрией (АКИВ).

В работе [26] с помощью метода АКИВ проводили исследования сосуществующих форм железа в природной воде. В методе используется реакция образование комплекса между 1-нитрозо-2-нафтолом и железом, которого в последствии адсорбируют на ртутном капельном электроде. По величине аналитического сигнала определяют в свободной или в связанной в гидрокомплекс с гуминовой кислотой форме находилось железо. Пика на вольтамперограмме свободного иона дает максимальную высоту. Величина пика с гидроксокомплексом железа была значительно меньше и росла постепенно с течением времени, в связи с образованием коллоидного железа с 1-нитрозо-2- нафтолом. Железо в комплексе с гуминовой кислотой сдвигало потенциал пика в более электроотрицательную область, поскольку образовывался смешанный комплекс железа с гуминовой кислотой и с 1-нитрозо-2-нафтолом. В данном случае величина пика сперва практически не менялась, но с течением времени увеличилась в следствие конкуренции 1-нитрозо-2-нафтола с гуминовой кислотой за образование комплекса с железом.

### 1.4.3. Спектроскопические методы

При изучении разных форм металлов используют методы как атомной, так молекулярной спектроскопии. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) нашел широкое применение для определения общей концентрации металлов. На чувствительность метода оказывает сильное влияние природа анализируемого элемента, способ атомизации и матрица пробы. Хотя метод обеспечивает высокую стабильность работы, пламенный источник атомизации не может обеспечить достаточную чувствительность для точного определения отдельных форм металлов при незначительных концентрациях [36]. Тем не менее, есть возможность устранить низкую чувствительность, если применять методы концентрирования. Чтобы увеличить эффективность атомизации используют электротермические атомизаторы. Однако электротермическую атомизацию используют не часто, в отличие от пламенного, поскольку пламенный позволяет использовать различные комбинации с хроматографическими системами [26].

*Атомно-эмиссионная спектроскопия* позволяет анализировать совместно большое количество металлов, хотя данный метод менее чувствительный. Такие источники не имеют достаточной чувствительности для анализа металлов в природных водах [26]. Для того, чтобы увеличить чувствительность используют дорогостоящее оборудования, например, индуктивно-связанную плазму для атомизации.

Для таких достаточно простых анализов больше подходят по стоимости спектрофотометрические методы. Кроме того, спектрофотометрия для обеспечения необходимой чувствительности метода обязательно проводить концентрирование анализируемых металлов. В этом случае чаще всего используют экстракцию [26].

## Глава 2. Экспериментальная часть.

### 2.1. Отбор проб воды

В данной работе исследованы пробы вод северо-западной окраины города Ноябрьска Надымского района Ямало-Ненецкого автономного округа. Вода была отобрана согласно ГОСТ Р 51592-2000 [37]. На рис. 2.1 представлены места отбора проб воды, а в таблице 2.1. данные о местах отбора проб.

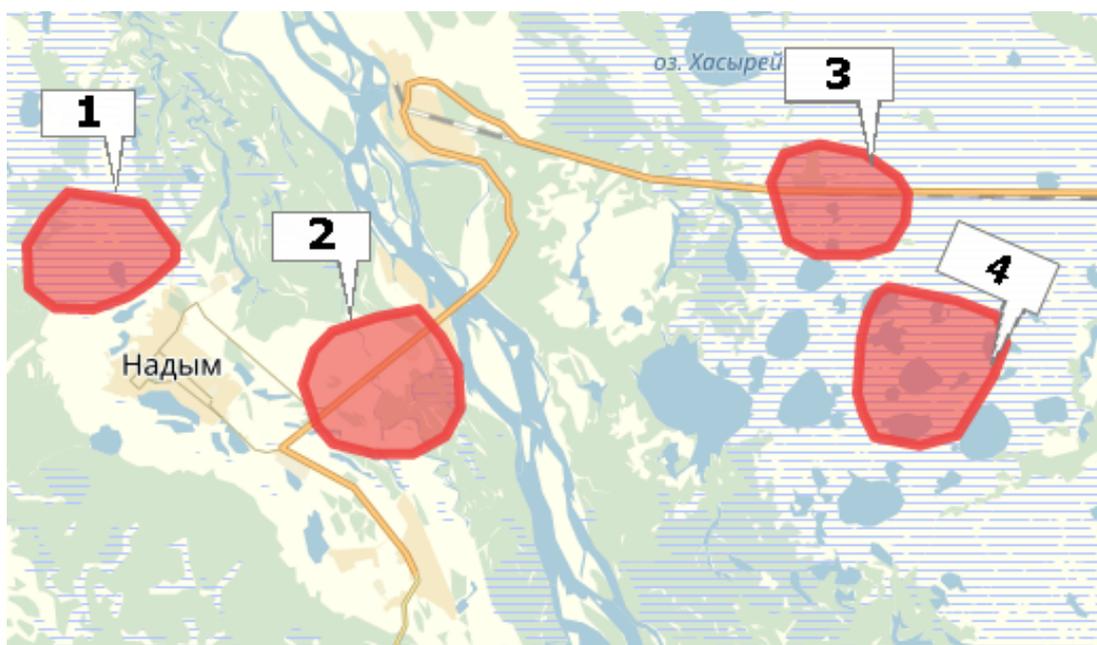


Рис. 2.1. Карта районов отбора проб озерной воды: 1 – антропогенное (карьерное) озеро; 2 – старичное озеро; 3 – болотистое озеро; 4 – термокастровое озеро.

Таблица 2.1.

Данные о месте отбора проб.

№ Пробы	Дата отбора	t, °C	Координаты (N)	Координаты (E)	Номер озера	Тип озера
1	31.08.2017	13,8	65°34'13,9"	073°04'21,1"	№1	Болотное озеро
2	03.09.2016	15,3	65°34'59,5"	072°54'46,3"	№6	Болотное озеро
3	03.09.2016	15,8	65°36'18,1"	072°43'14,8"	№7	Антропогенное озеро, карьерное

4	03.09.2016	16,7	65°30'50,5"	072°34'43,4"	№10	Старичное озеро
5	04.09.2017	15,7	65°32'39,8"	072°30'07,3"	№11	Карьерное озеро
6	14.09.2017	6,6	64°56'25.63"	77°38'59.29"	-	река пур
7	06.09.2017	6,5	65°26'49.9"	73°34'42.8"	т1п	р. Правая хетта 1
8	13.09.2017	7	63°13'42,3"	75°25'56,6"	1	о. Ханто

## 2.2. Методика эксперимента

### 2.2.1. Подготовка ионита к работе

В работе применялись катионнообменные смолы марок Dowex и КУ-2-8 Н-форме подготовка ионита проводилась по методике ГОСТ 10896-78 (Прил. 1)

### 2.3.2. Определение полной динамической обменной емкости ионита

Полную динамическую обменную емкость ионитов Dowex и КУ-2-8 определяли по методике, описанной в ГОСТ-20255 (прил. 2).

### 2.3.3. Методика разделения форм металлов методом ионообменного обмена.

Пробы объемам 100 мл пропускали через колонку, заполненную катионитом в натриевой форме. Скорость фильтрации составляла 1,6 см<sup>3</sup>/мин. Ионообменник промывали после каждой пробы 200 мл дистиллированной воды.

### 2.3.4. Определение рН

Кислотность вод (рН) определяли с помощью иономера И-130М. Подготовка рН-метра, измерительного и вспомогательного электродов к работе проводили в соответствии с инструкцией эксплуатации приборов и паспортами на электроды.

Электроды ополаскивали дистиллированной водой и убирали ее остатки фильтровальной бумагой. Затем помещали электроды в анализируемую пробу, включали мешалку и через одну минуту снимали показания прибора. За величину рН принимали 2 последних значения прибора, отличающихся не более чем на величину его погрешности.

### **2.3.5. Определение электропроводности.**

Определение электропроводности проводилось на основе ПНД Ф 14.1:2:3:4, 121-97 [38] на кондуктометре Анион 7000.

Измерительную ячейку и датчик ополаскивают дистиллированной водой. Датчик просушивают фильтровальной бумагой, а ячейку промывают анализируемой пробой. После выполняют измерение электропроводности. После каждого измерения ячейку с электродами промывают дистиллированной водой и пробой.

### **2.3.6. Определение содержания органического вещества**

Содержание общего органического углерода определяли при помощи элементного анализа при помощи анализатора элементного состава vario Totalorganiccarbon Elementar.

Анализируемый образец вводили в печь прибора, в котором соединения углерода окисляются до  $\text{CO}_2$ . Используя детектор инфракрасного излучения устанавливается содержание полученного  $\text{CO}_2$ . Для того, чтобы определить общий углерод анализируемую пробу помещали в трубку для сжигания. Чтобы определить общий неорганический углерод сначала добавляли 1%-ую  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , а потом исследуемую пробу. Неорганический углерод выделяется в виде  $\text{CO}_2$  и анализируется с помощью ИК-детектора.

Чтобы узнать количество общего органического углерода, необходимо вычесть из количества общего углерода неорганический углерод.

### **2.3.7. Определение содержания ионов металлов методом атомно-абсорбционной спектрометрии.**

Определение концентрации ионов меди, марганца и алюминия проводили методом атомно-абсорбционной спектрометрии на спектрометре AnalytikJenacontrAA 700 в электротермической печи по методике ПНД Ф 14.1:2:4.134-98 (прил. 3)

### **2.3.8. Определение содержания ионов меди методом инверсионной вольтамперометрии (ИВМ).**

Для определения концентрации кадмия, меди, алюминия и цинка использовали прибор ТА-LAB с программным обеспечением ТА-LAB на основе ПНД Ф 14.1:2:4. 69-96 (прил. 4).

#### **2.3.8.1. Определение влияния времени облучения УФ на определение металлов методом ИВМ.**

С целью разрушить комплексные соединения металлов с органикой при выполнении анализа методом ИВМ, образцы воды подвергаются воздействию ультрафиолетового излучения. Для того, чтобы определить подходящее время облучения, при котором все органические комплексы разрушаются определяли содержание металлов при различном времени воздействия ультрафиолета: 5, 10, 15 мин. Для этого 10 мл пробы помещали в тонкие кварцевые кюветы и при постоянном перемешивании устанавливали необходимое время облучения на приборе ТА-LAB.

#### **2.3.8.2. Выпаривание с азотной кислотой**

Для подтверждения выбранной нами методики по разрушению органических комплексов УФ-облучением была проведена серия опытов где в качестве метода пробоподготовки использовали выпаривание с концентрированной азотной кислотой. Метод позволяет полностью исключить мешающее влияние органического вещества на результаты определений.

Для этого пробу объемом 100 см<sup>3</sup> помещали в термостойкий стакан, вносили 1 - 2 см<sup>3</sup> концентрированной HNO<sub>3</sub> и упаривали раствор до влажных солей. Осадок растворяли в 100 см<sup>3</sup> дистиллированной воды. Затем анализировали пробы методом ИВМ.

### 2.3.9. Определение общего железа методом фотометрии

#### *Установление градуировочной характеристики*

Для определения железа использовали фотометр КФК-3 «ЗОМЗ». Для построения градуировочного графика готовили образцы с массовой концентрацией железа от 0,1 до 10,0 мг/дм<sup>3</sup>. Состав и количество образцов для градуировочного графика представлены в табл. 2.2 Погрешность при приготовлении растворов составляет не более 2,5%.

К отмеренным объемам стандартного раствора железа добавляли по 0,5 мл концентрированной HNO<sub>3</sub> выпаривали растворы до одной трети от первоначального объема. Затем растворы нейтрализовали раствором NH<sub>4</sub>OH до pH равной около семи или восьми, проверяя pH по индикаторной бумаге. Добавляли по 2,0 см<sup>3</sup> сульфосалициловой кислоты, после доводили до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивали и оставляли на пять минут до полного развития окраски. Затем измеряли на фотометре содержание железа. В результате получили градуировочные графики представленные на рис. 2.2-2.3

Табл.2.2. Состав и количество образцов для градуировки при анализе железа

№ п/п	Массовая концентрация железа в градуировочных растворах, мг/дм <sup>3</sup>	Аликвотная часть растворов (см <sup>3</sup> ), помещённых в мерную колбу на 100 см <sup>3</sup>		Оптическая плотность	
		Рабочий раствор с концентрацией 10 мг/дм <sup>3</sup> График 1 (кювета 50 мм)	Рабочий раствор с концентрацией 100 мг/дм <sup>3</sup> График 2	График 1 (кювета 50 мм)	График 2 (кювета 10 мм)

			(кювета 10 мм)		
1	0	0			
2	0,1	1		0,065	
3	0,25	2,5		0,129	
4	0,5	5		0,228	
5	0,75	7,5		0,318	
6	1	10	1	0,456	0,112
7	2,5		2,5		0,232
8	5		5		0,488
9	7,5		7,5		0,655
10	10		10		0,932

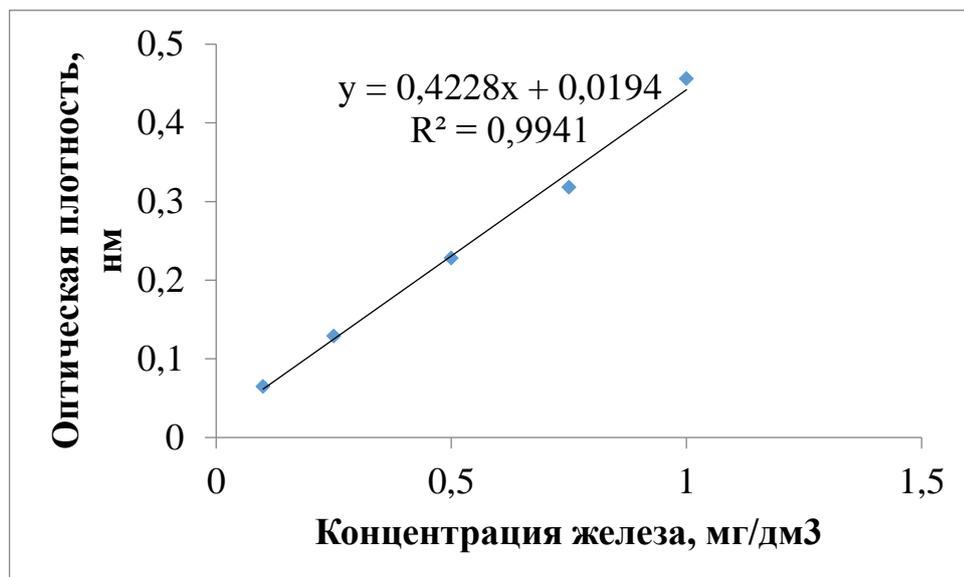


Рис.2.2 Градуировочный график 1  $C(Fe) = 0,10-1,00$  мг/дм³ (кювета 50 мм)

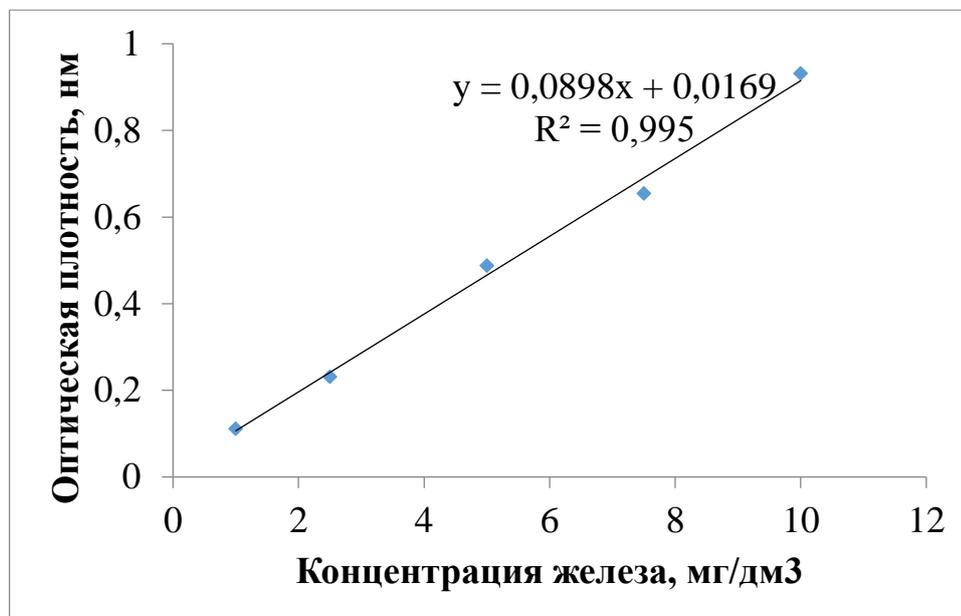


Рис.2.3. Градуировочный график 2  $C(\text{Fe}) = 1,00 - 10,00 \text{ мг/дм}^3$  (кювета 50 мм)

#### *Выполнение измерений*

Для определения общего железа ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) отбирали  $100 \text{ см}^3$  пробы и добавляли  $0,5 \text{ см}^3$  концентрированной  $\text{HNO}_3$  и упаривали раствор до  $1/3$  объема.

Полученные растворы помещали в мерные колбы на  $100 \text{ см}^3$ , добавляли  $2 \text{ см}^3$  раствора  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $2,0 \text{ см}^3$  сульфосалициловой кислоты и нейтрализовали раствором  $\text{NH}_4\text{Cl}$  до желтой окраски и доводили до метки дистиллированной водой. Тщательно перемешивали и оставляли на пять минут до полного появления окраски. Измеряли оптическую плотность полученных растворов при длине волны  $\lambda = 425 \text{ нм}$ , в кювете с длиной поглощающего слоя 1 или 5 см по холостому раствору, приготовленного таким же образом с дистиллированной водой. Концентрацию определяют по градуировочному графику.

#### **2.3.10. Изучение комплексообразующей способности природных вод по отношению к ионам меди.**

С использованием ГСО меди (фон  $\text{HNO}_3$ ) с концентрацией  $1 \text{ г/дм}^3$  готовили растворы соли меди. Из ампулы отбирали пипеткой  $5 \text{ мл}$  раствора

ГСО и разбавляли в колбе на 50 см<sup>3</sup>, получали раствор с концентрацией 100 мг/дм<sup>3</sup>. Затем путем последовательного разбавления получали раствор с концентрацией ионов меди 0,01 мг/см<sup>3</sup>. Из полученного раствора делали добавки к образцам исследуемой природной воды в количестве пятикратно превышающим исходную концентрацию ионов меди. В таблице 2.3. представлен расчет объема добавки стандартного раствора меди. Отбирали мерным цилиндром 150 мл природной воды в колбу на 250 см<sup>3</sup> и затем добавляли рассчитанный объем добавки стандартного раствора. Колбы с пробами тщательно перемешивали и оставляли на 5 суток для комплексообразования, периодически перемешивая. Затем пробы с добавками пропускали через ионит [2.3.3.] и определяли концентрацию меди методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии до и после колонки.

Таблица 2.3.

Содержание ионов меди в исследуемых растворах

№ пробы	Исходная концентрация меди в мг/дм <sup>3</sup>	Объем добавки ст. р-ра меди С=0,01 мг/дм <sup>3</sup> , мл	Полученная концентрация меди, в мг/дм <sup>3</sup>
Озеро № 10	0,0057	0,49	0,057
Озеро № 7	0,0030	1,37	0,030
Озеро № 11	0,0012	0,21	0,012
Озеро № 6	0,0051	3,85	0,051
Озеро № 1	0,0019	0,57	0,019
Ханто	0,0122	22,47	0,122
Правая хетта	0,0016	0,40	0,016
пур	0,0019	0,57	0,019

### 2.3.11. Изучение комплексообразующей способности природных вод по отношению к ионам железа

С использованием ГСО железа (фон  $\text{HNO}_3$ ) с концентрацией  $10 \text{ г/дм}^3$  готовили растворы соли меди. Из ампулы отбирали пипеткой  $5 \text{ мл}$  раствора ГСО и разбавляли в колбе на  $50 \text{ см}^3$ , получали раствор с концентрацией  $1000 \text{ мг/дм}^3$ . Из полученного раствора делали добавки к образцам исследуемой природной воды в количестве пятикратно превышающим исходную концентрацию ионов меди. В таблице 2.4. представлен расчет объема добавки стандартного раствора железа. Отбирали мерным цилиндром  $150 \text{ мл}$  природной воды в колбу на  $250 \text{ см}^3$  и затем добавляли рассчитанный объем добавки стандартного раствора. Колбы с пробами тщательно перемешивали и оставляли на 5 суток для комплексообразования, периодически перемешивая. Затем пробы с добавками пропускали через ионит [2.3.3.] и определяли концентрацию железа методами атомно-абсорбционной спектроскопии и фотометрии до и после колонки.

Таблица 2.4.

Содержание ионов железа в исследуемых растворах

№ пробы	Исходная концентрация железа, $\text{г/дм}^3$	Объем добавки ст. р-ра железа $C=1000 \text{ мг/дм}^3$ , $\text{мл}$	Концентрация железа после добавки, $\text{мг/дм}^3$
1	0,91	0,6	4,55
2	3,17	6,8	15,87
3	0,59	0,2	2,94
4	6,52	29	32,58
5	1,89	2,4	9,47
6	3,30	7,3	16,49
7	2,24	3,4	11,20
8	0,67	0,3	3,35

### 2.3.12. Гель-хроматографическое фракционирование гуминовых веществ

Для определения молекулярной массы растворенного органического в пробе № 1 вещества использовали метод гель-проникающей хроматографии.

Использовали хроматографическую систему серии 1100 фирмы Agilent (США). Элюент - фосфатный буферный раствор (рН=6,8), состав которого приведен в табл. 2.5. Расчет навесок проводили в соответствии со справочными данными [23].

Таблица 2.5

Состав элюента, использованного в работе

Молярность и состав элюента	$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ , г/л	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ , г/л	$\text{NaCl}$ , г/л
0,03 ФБ +0,1 NaCl = 0,3	3,0	2,5	13,4

Соответствующие навески компонентов элюента растворяли в дистиллированной воде высокой степени очистки. Затем в течение 45 минут дегазировали под вакуумом с помощью водоструйного насоса. NaCl добавляли в элюент после дегазации. Перед проведением анализа пробу растворяли в элюенте.

Проба объемом 1 мл автоматически отбиралась и поступала в систему, затем проходила через колонку и на выходе из нее детектировалась. Аналитический сигнал регистрировали спектрофотометрически при  $\lambda = 220, 240, 260, 280$  нм, чувствительность детектора составляла 0,01 у.е. от полной шкалы. Объемная скорость элюента составляла 0,8 мл/мин.

Для расчета молекулярной массы органического вещества применяли калибровочную зависимость в координатах  $\lg \text{MM}$  от времени элюирования рис. 2.5

Молекулярную массу гуминовых веществ оценивали по калибровочному графику, выполненного для полидекстранов, построенному в координатах  $\lg(\text{ММ}) - T$ , где ММ – молекулярная масса веществ, использованных для калибровки колонки,  $T$  – время удерживания (рис. 2.5).

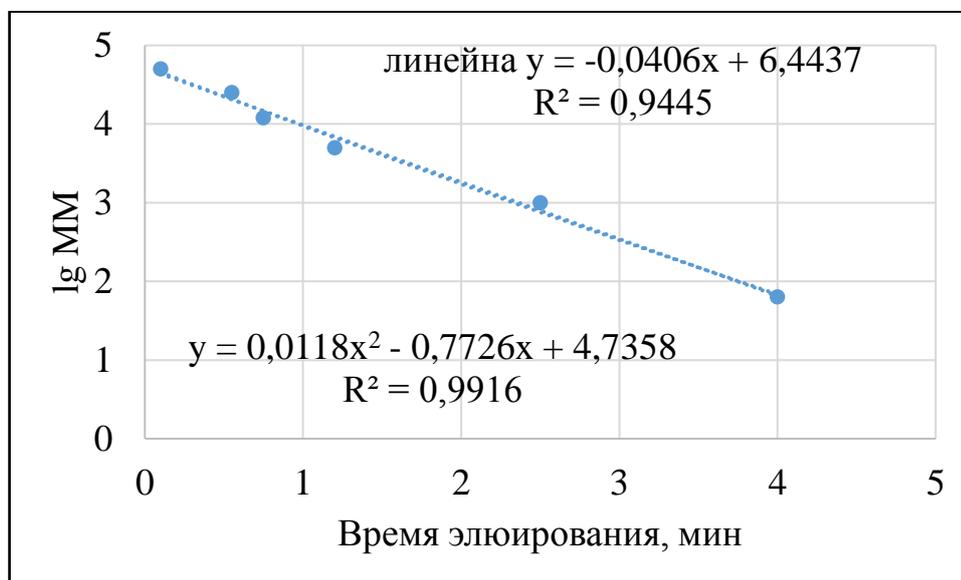


Рис. 2.5 Зависимость  $\lg \text{ММ}$  от времени элюирования для образцов декстранов различной молекулярной массы.

### Глава 3. Обсуждение результатов

Глава изъята автором

## Выводы

1. Приготовлены катиониты марок КУ-2-8 и DOWEX в Na-форме для разделения свободных и связанных форм металлов. Сделана оценка динамической обменной емкости ионитов до и после проведения работы.

2. На основании данных по содержанию органического углерода до и после пропускания через ионит показано, что определение связанных форм металлов можно проводить по их концентрации в пробах после ионита.

3. Подобрано оптимальное время УФ-облучения для анализа содержания связанных форм металлов методом инверсионной вольтамперометрии и с помощью метода выпаривания с азотной кислотой подтверждено, что все органические комплексы при использовании УФ разрушаются.

4. Сопоставлены результаты определения форм кадмия, цинка, меди и свинца методами инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектроскопии, которые обнаруживают в основном хорошую сходимость.

5. Проведено определение форм металлов в образцах воды, предоставленных институтом Арктики г. Надыма – ионов меди, алюминия, кадмия методом атомно-абсорбционной спектроскопии и ионов железа прямой фотометрией. Найдено преобладание свободных форм металлов над связанными.

4. Изучена комплексообразующая способность природных вод по отношению к ионам меди и железа. Максимальная комплексообразующая способность обнаружена для ионов меди, которые вытесняют железо и марганец из органических комплексов.

## Список литературы

1. Папина Т.С. Транспорт и особенности распределения тяжелых металлов в ряду: вода - взвешенное вещество - донные отложения речных экосистем Новосибирск: ГПНТБ СО РАН; ИВЭП СО РАН, 2001. - 58 с.
2. Веницианов Е. А., Кочарян А. Г., Тяжелые металлы в природных водах // Водные ресурсы. 1994 №7 С. 299-326.
3. Третьяков Е. И., Папина Т.С. Особенности распределения тяжелых металлов по компонентам водоемов различной минерализации // Химия в интересах устойчивого развития. 2000 №8 С. 429-438.
4. Дину М. И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на формы нахождения металлов в природных водах: монография. Тюмень: Издательство Тюменского государственного университета, 2012
5. Линник П.Н., Жежеря В.А., Линник Р.П., Игнатенко И.И., Зубенко И.Б. Металлы в поверхностных водах Украины: формы миграции, особенности распределения среди абиотических компонентов водных экосистем, потенциальная биодоступность // Экологическая химия. 2015. Т. 24. № 3. С. 153-175.
6. Шулькин В.М. Тяжелые металлы в речных и прибрежноморских экосистемах. Владивосток: Ивенто, 2007. 40с.
7. Моисеенко Т. И., Кудрявцева Л. П., Гашкина Н. А. Рассеянные элементы в поверхностных водах суши: Технофильность, биоаккумуляция и экотоксикология. М.: Наука, 2006. 261 с.
8. Моисеенко Т. И., Закисление природных вод: Факторы, механизм и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 276 с.
9. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1984. 440 с.
10. Варшал Г.М. Формы миграции фульвокислот и металлов в природных водах: автореф. дис. д. хим. н. М.: Институт геохимии и аналитической химии РАН, 1994.

11. Lee Y-K., Kim D. J . Kim H-J. Hwang T.-S Rafailovic M., Sokolov J Activation energy and curing behavior of resolam novolac-type phenolic resin by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis // J. Appl Polym Sci 2003 Vol. 89 № 25 P. 767-771.

12. Линник И. А., Набиванец Б. И Формы существования тяжелых металлов в иловых растворах как важная характеристика их подвижности в системе «вода — донные отложения» // Материалы республ. семинара. Ереван Изд-во АН АПМ ССР. 1987. С. 139-143.

13. Глубокова М.Н., Катунина Е.Е., Тузилина Н.В. Комплексообразующая способность гуминовых кислот почв Самарской области // Фармацевтическая ботаника: современность и перспективы Сборник материалов. ФГБОУ ВО Самарский государственный медицинский университет Минздрава России; Под редакцией В.А. Куркина. 2017. С. 29-33.

14. Линник П.Н., Жежеря В.А., Жежеря Т.П. Миграция химических элементов в системе “донные отложения-вода” поверхностных водоемов при воздействии различных факторов среды. // Экологическая химия. 2016. Т. 25. № 4. С. 222-240.

15. Мотузова Г. В. Соединение микроэлементов в почвах; Системная организация, экологическое значение, мониторинг. Изд. - 3-е М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2013. - 168 с.

16. Чимитдоржиева Г.Д., Нимбуева А.З., Бодеева Е.А. Тяжелые металлы в системе порода-почва-гумус-растение лугово-черноземной мерзлотной почвы Бурятии // Агрохимия. 2014. № 1. С. 90-96.

17 Schnitzer M., Skinner S. M. Organometallic interactions in soils. 4. Carboxyl and hydroxyl groups in organic matter and metal retention // Soil Sci. 1965. V. 99. N 4.

18 Линник П. Н. Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л.: Гидромет. 1986.

19. Sposito G. Trace metals in contaminated waters // Environ Sci. Technol. 1981 Vol. 15. № 4 P 396-403.

20. Орлов Д. С., Садовников Л. К., Лазановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М.: Высшая школа; 2002. 99 с.

21. Рязанов М. А., Безносиков В. А., Лодыгин Е. Д. Потенциометрический анализ фульвокислот подзолистых почв методом рК-спектроскопии // Почвоведение 2001. №8. С. 934-941.

22. Сика аya Эдмон. Черных Н. А. Тяжелые металлы в почвах и растительности Республики Кот-д-Ивуар. М Агроконсэлт. 2002. 100 с.

23. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии М Химия. 1989. 454 с.

24. Schnitzer M., Khan S. U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides. In: Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker. 1972. P. 203-251

25. Schnitzer M., Khan S. U. Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides. In: Humic substances in the environment. New York: Marcel Dekker. 1972. P. 203-251

26. Линник Р.П., Линник П.Н., Запорожец О.А. Методы исследования сосуществующих форм металлов в природных водах. // Методы и объекты химического анализа – 2006.- №1. - С. 4–26.

27. Линник Р.П., Запорожец О.А. Сравнительная оценка расчетных и экспериментальных данных о сосуществующих формах железа, кобальта, и никеля в пресных поверхностных водах // Экологическая химия. – 2003. – 12, № 2. – С.79–92

28. ГОСТ Р 52407-2005 Вода питьевая. Методы определения жесткости. - М.: ФГУП Стандартиформ, 2007. – 10с.

29. ГОСТ 10896-78 Иониты. Подготовка к испытанию. – М: Издательство стандартов, 1999- 7с.

30. Yamada E., Hiwada T., Inaba T., Tokukura M., Fuse Y. Speciation of aluminium in soil extracts using cation and anion exchangers followed by a flow-injection system with fluorescence detection using lumogallion // *Analyt. Sci.* – 2002. – 18.– P.785–791

31. Болтаев М.А., Холназаров С. Изучение механизма образования производных гидрида алюминия // *Вестник Курган-Тюбинского государственного университета имени Носира Хусрава.* 2013. № 1 (25). С. 25-28.

32. Menendez-Alonso E., Hill S.J., Foulkes M.E., Crighton J.S. Speciation and preconcentration of CrIII and CrVI in waters by retention on ion exchange media and determination by EDXRF// *J. Anal. At. Spectrom.* – 1999. – 14. – P. 187–192.

33. Adriá-Cerezo D. M., Llobat-Estellés M., Maurí-Aucejo A. R. Preconcentration and speciation of chromium in waters using solid-phase extraction and atomic absorption spectrometry // *Talanta.* – 2000. – 51. – P. 531–536

34. Fernandez F.M., Tudino M.B., Troccoli O. Automatic on-line ultratrace determination of Cd species of environmental significance in natural waters by FI-ETAAS // *J. Anal. At. Spectrom.*– 2000. – 15. – P. 687–695.

35. Lubal P., Fetsch D., Siroky D., Lubalova M., Senkyr J., Havel J. Potentiometric and spectroscopic study of uranyl complexation with humic acids // *Talanta.* – 2000. – 51, № 5. – P. 977– 991.

36. Седых Э.М., Старшинова Н.П., Банных Л.Н., Ершова Е.Ю., Веницианов Е.В. Атомно-эмиссионное с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционное с электротермической атомизацией определение тяжелых металлов и форм их нахождения в водах и донных отложениях водохранилищ // *Журн. аналит. химии.* – 2000.– 55, № 4. – С. 385–391.

37. ГОСТ Р 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. - М.: ФГУП Стандартинформ, 2008. - 45с.

38. ПНД Ф 14.1:2:3:4, 121-97 Методические рекомендации по применению методики выполнения измерений рН в водах потенциометрическим методом - М.: Минприроды РФ. 2004 г

