

УДК 541.183

## ОДНОВРЕМЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ МЕДИ(II) И КОБАЛЬТА(II), МЕДИ(II) И МАРГАНЦА(II) В ПИТЬЕВОЙ ВОДЕ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИНДИКАТОРНЫХ ТЕСТ-ТРУБОК НА ОСНОВЕ КАРБОКСИЛЬНЫХ КАТИОНИТОВ

© 2019 г. В. В. Жаркова<sup>1</sup>, \*, Л. А. Бобкова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Национальный исследовательский Томский государственный университет, химический факультет  
634050 Россия, Томск, просп. Ленина, 36

\*E-mail: petrovavalentina2012@mail.ru

Поступила в редакцию 27.11.2017 г.

После доработки 09.11.2018 г.

Принята к публикации 09.11.2018 г.

Исследована возможность определения ионов двух металлов ( $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ) из одной пробы воды с помощью индикаторной тест-трубки, заполненной карбоксильным катионитом макросетчатой (КБ-2Э-10, КБ-2Э-16) или макропористой (Токем-250) структуры. Показано, что в динамических условиях разделение хроматографических зон окрашенных ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  достигается в присутствии макрокомпонентов воды – ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . Для определения неокрашенных ионов  $\text{Mn}^{2+}$  использован аналитический реагент формальдоксим. Определены аналитические характеристики разработанных методик. Наименьший предел обнаружения ионов получен на катионите КБ-2Э-16 и составляет для  $\text{Cu}^{2+}$  – 0.016 мг/л,  $\text{Co}^{2+}$  – 0.045 мг/л и  $\text{Mn}^{2+}$  – 0.003 мг/л. Предложенные методики применили для анализа реальных объектов на содержание  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ . Правильность определения доказана методом введено–найдено.

**Ключевые слова:** карбоксильные катиониты, тест-определение ионов Mn(II), Co(II), Cu(II), индикаторные трубки.

DOI: 10.1134/S004445021905013X

Соединения тяжелых металлов, в частности  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , являются опасными загрязнителями водных источников. Их присутствие в природных водах связано с процессами выщелачивания из руд и почв, разложением организмов и растений, действием техногенных факторов. Наибольшей токсичностью обладают несвязанные (гидратированные) ионы металлов. Предельно допустимая концентрация  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в питьевой воде составляет 0.1 мг/л,  $\text{Cu}^{2+}$  – 1 мг/л [1].

В мониторинге водных объектов широко используют простые и недорогие тест-системы, позволяющие контролировать качество воды на содержание тяжелых металлов во внелабораторных условиях (on-site). Одними из наиболее востребованных тест-методов являются комбинированные методы, основанные на сорбционном концентрировании ионов с последующим их определением в фазе сорбента [2–5].

Разработаны тест-средства для определения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на основе индикаторных бумаг [6–8], порошков [2, 9], силикагелей [10–13], пенополиуретанов, мембран и волокнистых ма-

териалов, наполненных ионитами [14], твердой полиметакрилатной матрицы с иммобилизованными реагентами [15–17]. Отмечено, что материалы с ионитами представляют собой наилучшие наполнители для визуального определения за счет их селективности. В тест-средствах для определения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  используют анионит АН-31 [18], катионит КБ-4П-2 [19], КБ-2Э-7 [20]. Иониты предварительно модифицируют аналитическими реагентами.

Качество работы индикаторных тест-трубок определяется наличием четко выраженных окрашенных хроматографических зон ионов и возможностью определения содержания нескольких ионов в одной пробе воды. В свою очередь, для получения зон с четкими границами необходимо различие в избирательности поглотителя к ряду ионов. В динамическом режиме действие кинетического фактора может заметно влиять на ширину хроматографического фронта и, как следствие, на возможность определения индивидуальных ионов. В связи с этим для разработки индикаторных трубок необходимо детальное исследование

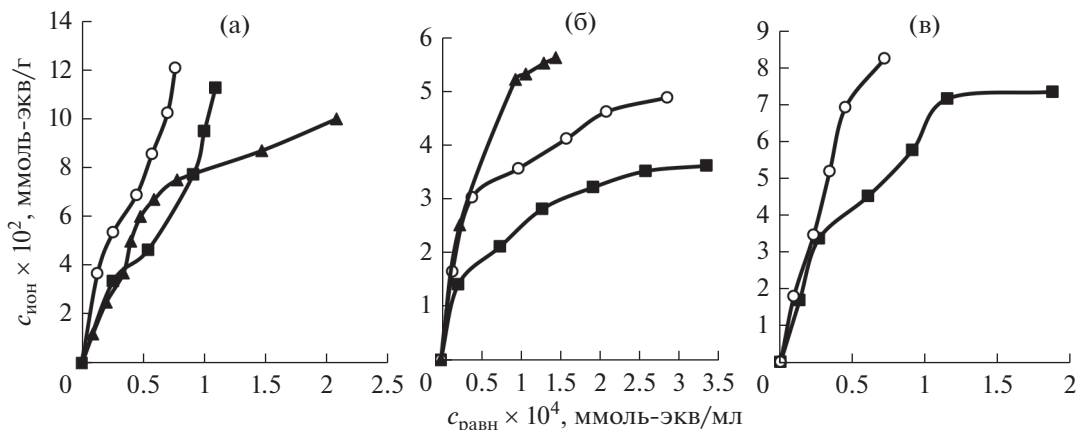


Рис. 1. Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Co}^{2+}$  (б) и  $\text{Mn}^{2+}$  (в) катионитами КБ-2Э-10 (▲), КБ-2Э-16 (○) и Токем-250 (■).

сорбционных свойств катионитов в растворах в статических и динамических условиях.

Эффективными материалами для создания новых тест-средств для определения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  могут быть недостаточно изученные комплексообразующие синтетические сорбенты — сильнощитые катиониты марки Токем и КБ-2Э. Эти сорбенты обладают высокой селективностью к ионам d-металлов, хорошими кинетическими свойствами, механической и химической стабильностью, экономичным процессом регенерации, не окрашены и имеют устойчивый во времени аналитический эффект.

Цель данной работы — создание индикаторных тест-трубок на основе сильнощитых катионитов КБ-2Э и Токем-250 для качественного и полуколичественного визуального определения содержания ионов двух металлов ( $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ) в одной пробе воды.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали карбоксильные катиониты макросетчатой (КБ-2Э) и макропористой (Токем-250) структуры. Катиониты синтезированы в Кемеровском ООО ПО “ТОКЕМ” на основе полиакриловой кислоты и сшивающих агентов: дивинилового эфира диэтиленгликоля (ДВЭДЭГ) в случае КБ-2Э и дивинилбензола (ДВБ) в случае Токем-250. Содержание ДВЭДЭГ в образцах ионитов КБ-2Э составило ~10 и 16%, ДВБ в Токем-250 ~12%.

Сорбционные свойства катионитов в Na-форме изучали в растворах нитратов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , хлорида  $\text{Mn}^{2+}$  при pH ~ 4.5 и ионной силе 0.1 ( $\text{NaNO}_3$ ). Чистота использованных реактивов соответствовала марке ч. д. а.

Поглощение ионов в статических условиях исследовали методом построения изотерм сорбции в интервале концентраций  $(1-6) \times 10^{-3}$  М. Содержание  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в равновесных растворах определяли спектрофотометрически по поглощению комплексов с рубеоноводородной кислотой [21],  $\text{Mn}^{2+}$  — с формальдоксимом [22] на спектрофотометре ПЭ-5400уф “ЭКРОС”.

Динамику сорбции изучали методом построения выходных кривых ионов. Раствор с начальной концентрацией 0.02 М пропускали через колонку внутренним диаметром 0.5 см, заполненную сорбентом с частицами размером 0.025–0.05 см. Скорость фильтрования раствора поддерживали постоянной с помощью перистальтического насоса типа ВТ100-2J “Longerpump”. Фильтрат анализировали на содержание ионов комплексометрически [23]. Выходные кривые представляли в координатах  $c/c_0 = f(V_{\text{ф}})$ , где  $V_{\text{ф}}$  — объем раствора, прошедшего через колонку;  $c/c_0$  — отношение концентраций ионов в объеме фильтрата и исходном растворе. Объемную ширину хроматографического фронта ( $\Delta V_{0.15-0.85}$ ) измеряли между точками  $c/c_0$  0.15 и 0.85.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Сорбция в статических условиях.** Избирательность поглощения ионов  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16 и Токем-250 в равновесных условиях представлена изотермами сорбции  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на рис. 1. В изученном интервале концентраций изотермы имеют выпуклую форму, характерную для избирательного обмена.

Коэффициенты распределения ионов, рассчитанные по наклону линейных участков изотерм, имеют значения  $\sim 10^3$  и увеличиваются в ряду

$\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  (табл. 1), что соответствует повышению избирательности сорбции в данном направлении. Катионит КБ-2Э-16 макросетчатой структуры обладает наибольшим сродством к изученным ионам, максимальные значения  $D$  достигаются для  $\text{Cu}^{2+}$ . На макропористом сорбенте Токем-250 коэффициенты распределения ионов ниже в 1.5–2 раза.

Избирательность сорбции связана со структурой катионитов, размерами гидратированных ионов, склонностью их к гидролизу, устойчивостью ионитных комплексов. Подвижная макросетчатая структура катионитов КБ-2Э по сравнению с макропористой Токем-250 способствует образованию более устойчивых ионитных комплексов. Увеличение избирательности от  $\text{Co}^{2+}$  к  $\text{Cu}^{2+}$  согласуется с рядом Ирвинга–Уильямса [24]. Комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  имеют сильно искаженную геометрию, что обуславливает их наибольшую устойчивость в фазе сорбента. В ряду  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  увеличивается кристаллографический радиус ионов, Å: 0.78, 0.80, 0.91 соответственно, а размеры гидратированных ионов уменьшаются в этом направлении. Согласно данным Измайлова [25], ионы  $\text{Mn}^{2+}$  в данном ряду имеют наименьшую энергию гидратации, что в совокупности с небольшим радиусом гидратированных ионов обуславливает высокую избирательность их поглощения по сравнению с  $\text{Co}^{2+}$ .

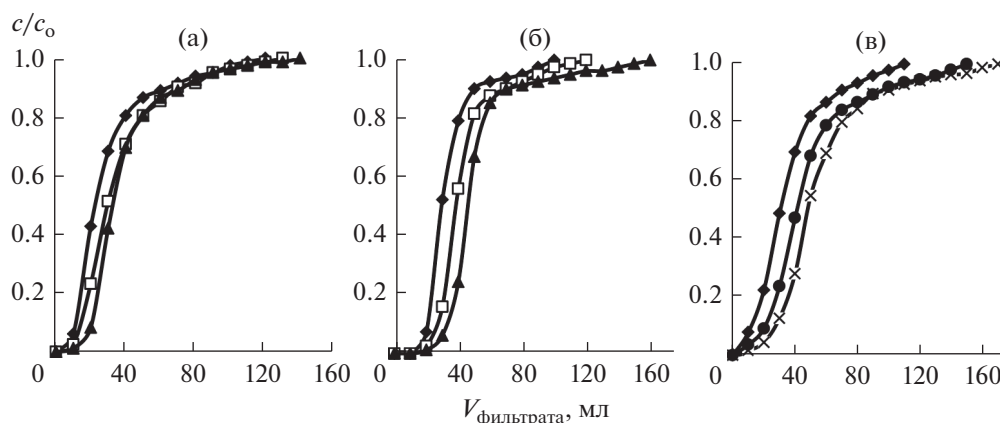
**Сорбция в динамических условиях.** Высоту слоя катионитов Токем-250 и КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, на которой формируется стационарный хроматографический фронт сорбции  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  в динамических условиях, определяли по выходным кривым сорбции ионов в колонках различной длины. Ход кривых на примере катионита КБ-2Э-16 показан на рис. 2. Динамические характеристики сорбции ионов приведены в табл. 2.

**Таблица 1.** Коэффициенты распределения ( $D \times 10^{-3}$ , мл/г) ионов  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  на катионитах

Катионит	$\text{Cu}^{2+}$	$\text{Co}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$
КБ-2Э-16	2.87	1.12	1.94
КБ-2Э-10	1.33	1.04	–
Токем-250	1.31	0.97	1.27

Согласно данным эксперимента, стационарный фронт сорбции формируется на небольшой высоте слоя катионитов ~3–4 см. Этот вывод подтверждается незначительностью различия объемной ширины ( $\Delta V_{0.15-0.85}$ ) и скорости движения средней точки фронта ( $\omega_{0.5}$ ) в колонках различной высоты (табл. 2). Расширение хроматографического фронта  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в слое сорбента Токем-250 макропористой структуры может быть связано с увеличением вклада внутренней диффузии ионов из-за большего размера его зерен: ~0.03 см для Токем-250, ~0.02 см для КБ-2Э.

Хотя избирательность поглощения  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в равновесных условиях различается в 2.5–1.4 раза (табл. 1), при сорбции на фоне ионов  $\text{Na}^+$  из одной пробы раствора в динамических условиях их хроматографические зоны фактически перекрываются. Разделение окрашенных зон  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  становится возможным в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$ . На рис. 3 приведены выходные кривые сорбции на катионите КБ-2Э-10. Положение кривых показывает, что хроматографические зоны неокрашенных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  “встраиваются” между зонами  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  и обеспечивают их разделение. Наблюдаемый эффект позволяет одновременно определять  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в слое катионита.



**Рис. 2.** Выходные кривые сорбции ионов  $\text{Cu}^{2+}$  (а),  $\text{Co}^{2+}$  (б) и  $\text{Mn}^{2+}$  (в) при различной высоте слоя катионита КБ-2Э-16.  $h_{\text{слой}}$ , см: (◆) – 2.5, (●) – 3.2, (□) – 3.4, (▲) – 3.8, (×) – 4.1.

**Таблица 2.** Динамические характеристики сорбции ионов  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  катионитами КБ-2Э-10, КБ-2Э-16, Токем-250 при различной высоте слоя (фоновый электролит  $NaNO_3$ ,  $I = 0.1$ , скорость фильтрации раствора 1 мл/мин)

Ионит	$Cu^{2+}$			$Co^{2+}$		$Mn^{2+}$		
	$h_{кол.}$ , см	$\Delta V_{0.15-0.85}$ , мл	$\omega_{0.5}$ , см/мин	$\Delta V_{0.15-0.85}$ , мл	$\omega_{0.5}$ , см/мин	$h_{кол.}$ , см	$\Delta V_{0.15-0.85}$ , мл	$\omega_{0.5}$ , см/мин
КБ-2Э-16	2.5	34	0.10	21	0.09	2.5	49	0.17
	3.4	37	0.11	22	0.09	3.2	52	0.16
	3.8	34	0.10	24	0.08	4.1	56	0.17
Токем-250	3.1	35	0.17	33	0.12	3.7	48	0.24
	3.8	44	0.18	30	0.12	4.5	36	0.21
	4.6	62	0.18	42	0.12	5.4	36	0.23
КБ-2Э-10	2.6	48	0.04	35	0.04	—	—	—
	4.0	50	0.04	38	0.04	—	—	—
	5.7	65	0.04	40	0.04	—	—	—

**Оптимальные условия сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$  и  $Mn^{2+}$  индикаторной трубкой с катионитом КБ-2Э.** Для выбора условий сорбции изучали зависимость величины аналитического сигнала от параметров колонки — ее диаметра и высоты слоя сорбента, скорости пропускания раствора и его объема, pH и содержания целевых и фоновых ионов в растворе.

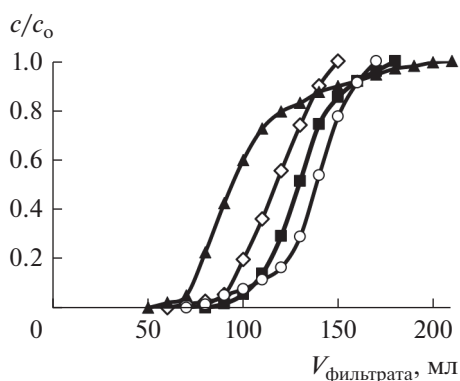
Наиболее четкое разделение зон ионов  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  достигнуто в колонке диаметром 5 мм с массой сорбента ~0.2 г (КБ-2Э-10 — 4 см, КБ-2Э-16 — 3.4 см) при скорости пропускания раствора 1 мл/мин. Содержание  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  в пробах объемом 25 мл должно быть не менее 0.1 мг/л, концентрация ионов  $Na^+$  ~ 1 М,  $Ca^{2+}$  или  $Mg^{2+}$  ~ 0.01 М, pH ~ 4.5. При пропускании такого раствора через индикаторную трубку с катионитом КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16 верхний слой сорбента насыщается ионами  $Cu^{2+}$ , и окрашивается в синий цвет. Нижний слой приобретает розовый цвет за счет

ионов  $Co^{2+}$ . По высоте окрашенного слоя с использованием градуировочных графиков возможна визуальная полуколичественная оценка содержаний  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$ .

Оптимальные условия сорбции  $Cu^{2+}$  и  $Co^{2+}$  использовали для разработки способа определения  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  из одной пробы раствора. Пропускание раствора, содержащего смесь ионов  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ , через индикаторную трубку с катионитом приводит к появлению одного окрашенного в синий цвет слоя ( $Cu^{2+}$ ). По высоте этого слоя с помощью градуировочного графика определяли содержание ионов  $Cu^{2+}$ . Затем сорбент обрабатывали 2–3 каплями раствора формальдоксима и 3–4 каплями 2 М раствора NaOH. Через 5 мин синяя окраска слоя исчезает, и появляется зона, окрашенная в красно-коричневый цвет за счет комплексов  $Mn^{2+}$  с формальдоксимом. Содержание ионов  $Mn^{2+}$  рассчитывали по высоте этого слоя с использованием градуировочного графика.

Для построения градуировочных графиков к 25 мл стандартного раствора  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$  или  $Mn^{2+}$  (pH ~ 4.5) заданной концентрации добавляли 2.125 г  $NaNO_3$  и 0.059 г  $Ca(NO_3)_2$ . Раствор пропускали со скоростью 1 мл/мин через стеклянную трубку, заполненную катионитом КБ-2Э-10 или КБ-2Э-16. После сорбции измеряли высоту окрашенных зон ионов в слое катионита и строили градуировочные графики. Уравнения градуировочных графиков с коэффициентами корреляции  $R^2 = 0.99$  приведены в табл. 3. При совместном присутствии в растворе  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  или  $Mn^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  градуировочные зависимости сохраняются.

Так как диапазон линейности градуировочных графиков для определения  $Co^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  шире на катионите КБ-2Э-16 (табл. 3), градуировочный



**Рис. 3.** Выходные кривые сорбции ионов  $Cu^{2+}$  (▲),  $Ca^{2+}$  (◊),  $Co^{2+}$  (■) и  $Mg^{2+}$  (○) катионитом КБ-2Э-10 ( $h_{слоя} = 4.8$  см).

**Таблица 3.** Аналитические характеристики методик определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  с помощью индикаторных трубок на основе катионитов КБ-2Э ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ )

Катионит	Ионы	Уравнения градуировочных графиков $L = ac + b^*$	ДОС, мг/л	ПО, мг/л
КБ-2Э-10	$\text{Cu}^{2+}$	$L = 4.11c + 1.15$	0.09–1.0	0.03
	$\text{Co}^{2+}$	$L = 2.45c + 0.77$	0.29–2.95	0.06
КБ-2Э-16	$\text{Cu}^{2+}$	$L = 3.30c + 0.56$	0.09–3.18	0.016
	$\text{Co}^{2+}$	$L = 3.45c + 0.88$	0.09–2.95	0.045
	$\text{Mn}^{2+}$	$L = 11.07c + 0.90$	0.03–0.82	0.003

\* $L$  – высота окрашенного слоя ионита, мм;  $c$  – концентрация ионов в растворе, мг/л;  $a$  – коэффициент, л мм/мг;  $b$  – постоянная величина, мм.

график для определения  $\text{Mn}^{2+}$  получали на данном сорбенте.

**Аналитические характеристики методик** тест-определения  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  из одной пробы раствора – диапазон определяемых содержаний (ДОС) и предел обнаружения (ПО) приведены в табл. 3. Предел обнаружения ионов рассчитывали как отношение утроенного стандартного отклонения, найденного по методу наименьших квадратов для минимально определяемой концентрации, к тангенсу угла наклона градуировочной прямой. Согласно данным табл. 3, предел обнаружения ионов с помощью тест-трубок с катионитом КБ-2Э существенно ниже ПДК в питьевой воде.

**Мешающее влияние посторонних ионов** при определении  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  по предлагаемым методикам иллюстрирует табл. 4. За порог мешающего влияния принимали такую концентрацию постороннего иона, при которой высота окрашенной зоны размывается не более чем на 0.5 мм. Наибольшее мешающее влияние оказывают ионы  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  и железа. Ионы  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  при содержании более 0.05 мг/л необходимо маскировать 0.1 М NaF.

**Таблица 4.** Допустимые молярные соотношения посторонних ионов при определении  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  из одной пробы раствора

Ион	Посторонний ион									
	$\text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Ni}^{2+}$	$\text{Mn}^{2+}$	$\text{Zn}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}$	$\text{Sr}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Fe}_{\text{общ}}$
$\text{Cu}^{2+}$	1 : 2000	1 : 150	1 : 150	1 : 10	–	1 : 10	1 : 20	1 : 20	1 : 3	1 : 1
$\text{Co}^{2+}$	1 : 2000	1 : 100	1 : 100	1 : 3	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 15	1 : 2	1 : 1
$\text{Mn}^{2+}$	1 : 2000	1 : 10	1 : 10	–	–	–	1 : 10	1 : 15	–	1 : 1

Методики определения ионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  индикаторной тест-трубкой с катионитом КБ-2Э апробировали при анализе водопроводной воды г. Томска и минеральных вод. Макрокомпонентный состав анализируемых вод приведен в табл. 5. Правильность результатов анализа устанавливали методом введено–найденно с оценкой значимости расхождения по  $t$ -критерию.

**Выполнение определения.** К 25 мл анализируемой воды добавляли стандартные растворы  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  или  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  и вносили навески фоновых электролитов  $\text{NaNO}_3$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (2.125 г и 0.059 г соответственно). Создавали pH ~ 4.5 добавлением растворов NaOH или  $\text{HNO}_3$  в случае  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$ , и гидроксиламина солянокислого для  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$ . Раствор пропускали через индикаторную трубку.

В процессе сорбции  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в слое катионита формировались хроматографические зоны соответственно синего ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и розового ( $\text{Co}^{2+}$ ) цвета. По высоте окрашенных зон с использованием уравнений градуировочных графиков (табл. 3) рассчитывали содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Co}^{2+}$  в воде.

При поглощении  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Mn}^{2+}$  появлялся один окрашенный в синий цвет слой ( $\text{Cu}^{2+}$ ), по его высоте с помощью уравнения градуировочного графика (табл. 3) определяли содержание ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Затем сорбент обрабатывали 2–3 каплями раствора формальдоксима и 3–4 каплями 2 М раствора NaOH. После исчезновения через 5 мин синей окраски сорбента появлялась хроматографическая зона красно-коричневого цвета за счет комплексов  $\text{Mn}^{2+}$  с формальдоксимом. По высоте этой зоны и уравнению градуировочного графика (табл. 3) рассчитывали содержание ионов  $\text{Mn}^{2+}$ .

Результаты анализа вод представлены в табл. 6 и 7. Согласно полученным данным, разработанные методики анализа с помощью тест-трубок на основе катионита КБ-2Э характеризуются удовлетворительными правильностью и воспроизводимостью и могут быть использованы для тестового и полуколичественного определения ионов

**Таблица 5.** Содержание (мг/л) основных ионов в анализируемых водах

Объект анализа	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup> и K <sup>+</sup>	Гидрокарбонаты
Водопроводная вода г. Томска	18–30	50–70	–	–
Минеральная вода “Дупленская”	8–60	10–60	300–1700	90–450
Минеральная вода “Карачинская”	<50	<25	500–800	800–1100
Минеральная вода “Ессентуки 4”	>100	>150	2000–3000	3400–4800

**Таблица 6.** Результаты (мг/л) определения Cu<sup>2+</sup> и Co<sup>2+</sup> с помощью индикаторных трубок с катионитом КБ-2Э (n = 3, P = 0.95)

Объект анализа	Ионы	Введено	Найдено	$s_r = s_x/c_{cp}$
Катионит КБ-2Э-10				
Модельный раствор	Cu <sup>2+</sup>	0.79	0.7 ± 0.2	0.10
	Co <sup>2+</sup>	0.74	0.7 ± 0.2	0.10
Водопроводная вода (г. Томск)	Cu <sup>2+</sup>	0.95	1.0 ± 0.3	0.06
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.8 ± 0.1	0.17
Минеральная вода “Дупленская”	Cu <sup>2+</sup>	0.95	1.1 ± 0.1	0.13
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.7 ± 0.2	0.28
Минеральная вода “Ессентуки 4”	Cu <sup>2+</sup>	0.95	0.9 ± 0.1	0.10
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.9 ± 0.1	0.09
Катионит КБ-2Э-16				
Модельный раствор	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.3 ± 0.1	0.11
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.9 ± 0.2	0.10
Водопроводная вода (г. Томск)	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.34 ± 0.05	0.11
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.9 ± 0.1	0.02
Минеральная вода “Карачинская”	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.4 ± 0.2	0.13
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.9 ± 0.2	0.10
Минеральная вода “Ессентуки 4”	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.3 ± 0.2	0.15
	Co <sup>2+</sup>	0.88	0.9 ± 0.3	0.09

**Таблица 7.** Результаты (мг/л) определения Cu<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> с помощью индикаторной трубки с катионитом КБ-2Э-16 (n = 3, P = 0.95)

Объект анализа	Ионы	Введено	Найдено	$s_r = s_x/c_{cp}$
Модельный раствор	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.3 ± 0.1	0.11
	Mn <sup>2+</sup>	0.27	0.28 ± 0.03	0.04
Водопроводная вода г. Томска	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.4 ± 0.2	0.18
	Mn <sup>2+</sup>	0.27	0.29 ± 0.06	0.07
Минеральная вода “Карачинская”	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.4 ± 0.2	0.18
	Mn <sup>2+</sup>	0.27	0.3 ± 0.1	0.10
Минеральная вода “Ессентуки 4”	Cu <sup>2+</sup>	0.32	0.3 ± 0.2	0.15
	Mn <sup>2+</sup>	0.27	0.3 ± 0.1	0.10

Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> и Mn<sup>2+</sup> в питьевой воде. Методики позволяют определять два иона из одной пробы воды, характеризуются низкими пределами обнаружения ионов – менее 0.01 ПДК, просты в исполнении.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 2.1.4.1074-01 (с изменениями от 7 апреля 2009 г., 25 февраля 2010 г.) Питьевая вода и водоснабжение населенных мест. М., 2011. 128 с.
2. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М.: Наука, 2007. 320 с.
3. Золотов Ю.А. Проблемы аналитической химии. Внелабораторный химический анализ. М.: Наука, 2010. 536 с.
4. Иванов В.М., Моногарова О.В., Осолок К.В. Возможности и перспективы развития цветиметрического метода в аналитической химии // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 10. С. 1011.
5. Khamizov R.Kh., Ivanov V.A., Tikhonov N.A. Dual-temperature methods of separation and concentration of elements in ion-exchange columns // Ion Exchange and Solvent Extraction. 2011. V. 20. P. 182.
6. Гайдук О.В., Панталер Р.П., Гребенюк Н.Н., Островская В.М. Экспрессное определение ионов меди(II) с помощью реактивной индикаторной бумаги // Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 2. С. 216.
7. Егорова Л.С., Чеботарев В.К., Трабер Л.В., Варламова О.В. Тест-определение меди(II) с использованием бумаг, пропитанных комплексами цинка и свинца с диэтилдитиокарбаминатом // Изв. Алтайск. гос. ун-та. 2008. № 3. С. 57.
8. Тихонова Л.П., Писарева Т.С., Сварковская И.П., Закутевский О.И., Шапошникова Т.А., Гоба В.Е., Кобулей О.П., Лысенко А.А. Каталитические реакции на поверхности твердых носителей в аналитических тест-методах // Химия, физика и технология поверхности. 2011. Т. 2. № 3. С. 300.
9. Золотов Ю.А., Иванов В.М., Амелин В.Г. Химические тест-методы анализа М.: Едиториал УРСС, 2002. 304 с.
10. Иванов В.М., Кочелаева Г.А. Сорбционно-цветиметрическое и тест-определение меди в водах // Вестн. Моск. ун-та. Химия. 2001. Т. 42. № 2. С. 103.
11. Лосев В.Н., Дидух С.Л., Мухина А.Н., Трофимчук А.К. Применение кремнезема, модифицированного полигексаметиленгуанидином и Нитрозо-Р-Солью,

- для концентрирования и определения кобальта // Журн. аналит. химии. 2015. Т. 70. № 6. С. 594.
12. *Лосев В.Н., Дидух С.Л.* Тест-системы для определения Cu, Fe, Co на основе дисперсных кремнезёмов, модифицированных полигексаметиленгуанидином и сульфопроизводными органических реагентов // Журн. Сибирск. федеральн. ун-та. Химия. 2010. № 3. С. 64.
  13. *Островская В.М., Прокопенко О.А., Уткин А.С.* Индикаторная трубка на основе хромогенных дисперсных кремнезёмов. Патент РФ № 2521368 // Б. и. 2012. № 18.
  14. *Саввин С.Б., Дедкова В.П., Швоева О.П.* Сорбционно-спектроскопические и тест-методы определения ионов металлов на твердой фазе ионообменных материалов // Успехи химии. 2000. Т. 69. № 3. С. 203.
  15. *Гавриленко Н.А., Саранчина Н.В., Гавриленко М.А.* Твердофазно-спектрофотометрическое определение меди(II) с использованием неокупроина, иммобилизованного в полиметакрилатной матрице // Аналитика и контроль. 2016. Т. 20. № 4. С. 330.
  16. *Саранчина Н.В., Михеев И.В., Гавриленко Н.А., Проскурнин М.А., Гавриленко М.А.* Определение хрома(VI) с использованием 1,5-дифенилкарбазида, иммобилизованного в полиметакрилатную матрицу // Аналитика и контроль. 2014. Т. 18. № 1. С. 105.
  17. *Кононова О.Н., Федорова Н.В., Колесникова Е.П., Лукьянов А.Н., Калякина О.П., Качин С.В., Холмогоров А.Г.* Индикаторный состав для определения меди(II) в водных растворах. Патент №2223488 РФ // Б. и. 2004. № 13.
  18. *Кононова О.Н., Федорова Н.В., Лукьянов А.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г.* Индикаторный состав для определения марганца(II) в водных растворах. Патент № 2262102 РФ // Б. и. 2005. № 28.
  19. *Калякина О.П., Кононова О.Н., Качин С.В., Холмогоров А.Г.* Индикаторный состав для определения кобальта(II) в водных растворах. Патент № 2267778 РФ // Б. и. 2006. № 1.
  20. *Бобкова Л.А., Односторонцева Т.В., Козик В.В.* Сорбционно-цветометрическое и тест-определение ионов марганца(II), кобальта(II), никеля(II), меди(II) в природных водах. // Ползуновский вестник. 2009. Вып. 3. С. 209.
  21. *Пятницкий И.В.* Аналитическая химия кобальта. М.: Наука, 1965. 265 с.
  22. *Лаврухина А.К., Юкина Л.В.* Аналитическая химия марганца. М.: Наука, 1974. 220 с.
  23. *Шварценбах Г., Флашка Г.* Комплексонометрическое титрование. М.: Химия, 1970. 249 с.
  24. Неорганическая химия. Химия переходных элементов: в 3-х тт. / Под ред. Третьякова Ю.Д. М.: Академия, 2007. Т. 3. Кн. 1. 352 с.
  25. *Измайлов Н.А.* Электрохимия растворов. М.: Химия, 1976. 488 с.