

мації більше  $1200 \text{ с}^{-1}$  напруга зсуву та швидкість деформації знаходяться у лінійній залежності.

**Висновки.** В результаті дослідження реологічних властивостей, побудови кривих плинності модифікованої композиції адгезиву вдалося встановити, що оптимальним вмістом модифікатора БМК-5 при його введенні до севілену є 30 мас. %. При такому вмісті БМК-5 вдається отримати композицію не чутливу до перепадів температури 20 К в діапазоні температур від 373 до 463 К, а отже якість отриманої з неї плівки не буде залежати від місцевих перегрівів, які неодмінно виникають під час проведення процесу екструзії.

**Список літератури:** 1. Фролов К.Ю., Фроимсон Р.Я., Петрусенко Е.В. Современные тенденции развития технологий антикоррозионной изоляции трубопроводов // Газ & Нефть. Энергетический бюллетень. – 2004. – №10. – С. 2 – 5. 2. Крыжановский В.К. Технические свойства полимерных материалов: [Уч.-справоч. пос.] / В.К. Крыжановский, В.В. Бурлов, А.Д. Паниматченко, Ю.В. Крыжановская. – СПб.: Профессия, 2003. – 240 с.: ил., табл... 3. Калинин Э.Л. Саковцев М.Б. Свойства и переработка термопластов. – М.: Химия, 1983. – 288 с. 4. Московский С.Л. Экспресс-метод определения параметров реологического уравнения состояния термопластов // Пластические массы. – 1986. – № 12. – С. 38. 5. Гуль В.Е., Акутин М.С. Основы переработки пластмасс. – М.: Химия, 1985. – 271 с.: ил., табл.. 6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров, 2-е изд., – М.: Химия, 1978. – 536 с.: ил., табл..

*Поступила в редколлегию 4.04.08*

УДК 546.48:543

**С.Н. КОЗУБ**, аспирант, **А.А. ЛАВРЕНКО**, канд. техн. наук,  
**Г.И. ГРИНЬ**, докт. техн. наук, **П.А. КОЗУБ**, канд. тех. наук,  
**Д.Н. ДЕЙНЕКА**, канд. тех. наук, **Л.Н. БОНДАРЕНКО**, НТУ «ХПИ»

## **СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ КАДМИЯ**

В роботі проаналізовано існуючі методи по кількісному визначенню сполук кадмію. Встановлено, що для аналізів розчинів з відносно високими концентраціями задовільними є ваговий або титрометричний методи, для малих концентрацій додатково потрібно використання сорбційних методів. Для повного визначення складу твердої фази необхідним є рентгенофазовий аналіз.

Existing methods of quantitative analysis of cadmium substances has been analyzed. It is shown that for analysis of solutions with relatively high concentration of cadmium can be used gravimetric or titrometric analysis but for small concentration sorption technique is needed. Determination of full composition of solid state samples requires of X-ray structure analysis.

В группе переходных металлов кадмий и его соединения обладают одними из наиболее интересных свойств, в результате чего металлический кадмий и его соли широко применяют в металлургии, атомной, ювелирной, военной, медицинской, стекольной, полупроводниковой, электронно-оптической и других отраслях промышленности. Широко известно применение кадмия при нанесении антикоррозионных покрытий, создании антифрикционных сплавов, фотоэлектрических и электронно-оптических приборов, фотоэлементов и аккумуляторов [1]. При этом ввиду ценности соединений кадмия, незаменимости некоторых его свойств [1], уровень мирового промышленного использования этих соединений имеет тенденцию к увеличению.

Особенностью химии кадмия является то, что его количество в рудах обычно не превышает 0.2 %, а в большинстве готовых изделий его количество также невелико, либо он находится в форме, тяжело поддающейся извлечению. Это привело к ситуации, когда существует дефицит чистых соединений кадмия при одновременном существовании больших количеств кадмий-содержащих отходов: полупроводниковых приборов, вторичных источников питания, пигментов. Поэтому разработка технологий возврата соединений кадмия в технологический цикл является одной из важнейших задач химической промышленности на ближайшие годы.

Актуальность этой темы еще более усиливается, учитывая тот факт, что обладая уникальными технологическими свойствами, соединения кадмия отличаются высокой токсичностью. При этом, поскольку не все соединения кадмия являются токсичными (так, например, металлический кадмий и плохо растворимые соединения кадмия не обладают токсическими свойствами или их токсичность невелика), особенно важно при разработке и совершенствовании технологий, в которых используются соединения кадмия, уделить внимание методам анализа соединений кадмия, как в растворимом, так и в нерастворимом виде.

Именно поэтому целью настоящей работы является выбор методики для определения форм существования кадмия в твердой фазе и его количественного определения как в жидкой, так и в твердой фазах.

Основной из проблем анализа определения кадмия является отсутствие цвета у кадмийсодержащих растворов, что затрудняет визуальный контроль за процессами с одновременным участием соединений никеля, железа, цинка, олова, которые образуют окрашенные соединения и мешают определению кадмия.

В результате изучения литературных источников, начиная с 1967 года, было рассмотрено много методов определения кадмия, которые показали, что среди них можно выделить методы, в которых требуют использования специального оборудования и методы, в которых такое оборудование не используют.

Одним из первых методов, который был применен для количественного определения кадмия в жидкой фазе, был титрометрический. Использование этого метода основано на предварительном выделении труднорастворимых солей кадмия и на образовании им прочных, хорошо растворимых в воде или органических растворителях комплексных соединений. Недостатком титрометрического метода является маленькая точность определяемого компонента и разрушение структуры образца.

В гравиметрическом методе весовыми формами для определения кадмия служат его неорганические соединения, внутрикомплексные соединения с органическими реагентами, тройные комплексы с неорганическими и органическими соединениями и выделенный электролитический металл.

Для массовой работы наиболее пригодны методы, основанные на выделении соединений кадмия различными неорганическими и органическими осадителями, которых известно не менее 30. В качестве наиболее распространенных реагентов используются такие вещества, как п-анизидин, п-(меркаптоацетамидо) фенетол, антранилат натрия, дифенилдитиофосфорная кислота, молибдат аммония, фосфат аммония, тиокапролактан, тиосульфат натрия, фосфат алюминия, хинальдиновая кислота, нитрат серебра, перманганат калия, крахмал и др.. При этом при использовании простых реагентов получается высокая ошибка определения, а достижение большей точности требует менее доступных реагентов.

Поэтому, в настоящее время стали получать распространение методы электрохимического анализа, которые применяются, в основном, для растворов и подразделяются, зачастую, на: использование ионов селективных электродов, либо химически модифицированных методов [2, 3], полярографические методы [4 – 6], дифференциальной импульсной полярографии [7], со-

вместное применение адсорбционных и полярографических методов [8], вольтамперометрическое титрование [9, 10].

В некоторых случаях рекомендуется применение метода инверсионной вольтамперометрии, позволяющего с достаточной степенью точности обнаружить, идентифицировать и количественно определить примесный состав кадмия, свинца, меди и цинка в воде [11 – 13]. Некоторые из этих методов пригодны для определения сразу нескольких металлов [14].

Однако, все эти методы обладают существенными недостатками: требуют специального оборудования, построения калибровочных графиков, настройки на определенный тип ионов; часто  $\text{Cd}^{2+}$  мешают ионы Ni, Zn.

Для определения количества кадмия в твердой фазе используют спектральные методы анализа [15], которые имеют наибольшую популярность за рубежом, где приборы для определения более доступны, чем у нас. Они позволяют быстро определить и разделить кадмий и цинк в присутствии других металлов и дают удовлетворительные результаты по точности определения. Среди таких методов следует отметить: масс-спектрометрический высшего разрешения [16 – 18] и атомно-эмиссионной спектрометрии [19 – 22], атомно-абсорбционной спектрометрии [23 – 25], масс-спектрометрический с индуктивно связанной плазмой [26, 27].

Кроме этих упоминаются такие редко используемые методы, как рентгеновской микрофлуоресценции и микроспектроскопии поглощения рентгеновского излучения [28], термоионной масс-спектрометрии [29], спектрофотометрии с использованием различных органических и неорганических веществ [30], как в видимой инфракрасной и ультрафиолетовой областях [15], флуоресцентное микроопределения следовых количеств ионов кадмия [31], спектрофотометрическое определение следовых количеств кадмия [32], спектрофотометрическое определение металлов [33].

Поскольку в твердых средах и жидкостях кадмия содержится очень мало, то перед проведением количественного анализа очень часто требуется обогащение раствора либо извлечение кадмия из твердых сред жидкими средами. Для отделения от элементов, мешающих определению, используют методы осаждения, методы экстракции и хроматографии [34].

Для анализа жидкостей чаще всего используют сорбционно-каталитические методы [35], в основу которых положены реакции на носителях и катализаторах с ингибируемыми ионами металлов, требующими тщательного подбора индикаторных реакций и носителей для анализа. К этим методам

можно отнести сорбционные методы [36], основанные на предварительном извлечении кадмия определенными сорбентами или органическими веществами с последующим определением более концентрированных веществ в твердой фазе и экстракционные методы, отличаются высокой избирательностью. В качестве сорбентов могут быть использованы органические и неорганические вещества [37]. Используемые полимерные хелатные сорбенты позволяют решать задачу установления оптимальных условий концентрирования и выделения кобальта, никеля и кадмия [38] для их отдельного выделения.

Экстракционное выделение кадмия используются при анализе различных объектов как эффективный способ разделения и концентрирования. Кадмий экстрагируется органическими растворителями в виде простых галогенидных комплексов, внутрикислотных соединений или тройных комплексов. Химико-эмиссионное определение кадмия в воде позволяет обнаруживать его концентрацию до 0,01 мг/л, при хемосорбции таких элементов, как цинк, медь, кадмий различными сорбентами и хемосорбционными волокнами, содержащими катионообменные и анионообменные функциональные группы [39]. Отдельно следует отметить жидкостную хроматографию, достаточно удобную при массовых анализах сточных вод.

Рассмотренные выше методы позволяют количественно определить элементный кадмий, и поскольку все они требуют перевода соединений кадмия из твердого состояния в жидкое, они не позволяют сохранять структуру вещества и не дают о нем информации. Поэтому для анализа твердой фазы наиболее часто прибегают к рентгеноструктурному анализу.

Для извлечения из твердых фаз применяют метод выщелачивания [40]. В зависимости от формы соединения, в которой кадмий находится в обрабатываемом материале, в качестве технического растворителя могут являться вода, серная кислота, растворы сернокислых солей цинка и меди. Существует избирательное и коллективное выщелачивание. Для осуществления избирательного выщелачивания используются определенные свойства кадмия и его соединений. При коллективном переводе металлов в раствор в виде сернокислых соединений кадмийсодержащие продукты обрабатываются серной кислотой, концентрация и количество которой обеспечивают возможно полное протекание реакций растворения всех компонентов. Так, например, для отделения кадмия от цинка применяют два метода: гидролитическое осаждение цинка с оставлением кадмия в растворе и цементацию кадмия металли-

ческим цинком с оставлением цинка в растворе. Для удаления твердофазного кадмия существуют различные аппараты, типа адсорберов, где извлечение для анализа основано на принципе диффузии твердыми адсорбентами [41].

Таким образом, анализ существующих источников показал, что анализ кадмийсодержащего сырья из сточных вод и кадмийсодержащего продукта должен включать в себя не один, а целый набор методов физико-химического анализа.

Для анализа технологических растворов, содержащих соединения кадмия с высокими концентрациями возможно применение гравиметрических и титриметрических методов анализа, позволяющих определить соединения кадмия с точностью  $\pm 1$  % даже при наличии сопутствующих ионов железа, цинка, олова.

Для анализа сточных вод, с содержанием кадмия 0,2 мг/л, использование этих методов затруднительно и требуют применения дополнительных сорбционных методов, которые обеспечивают определение концентрации до 10 – 5мг кадмия.

Количественное определение кадмия в твердой фазе химическим методом обязательно должно включать в себя стадии извлечения кислыми или щелочными растворами и рационально только при концентрации кадмия в твердой фазе больше 1 %. В противном случае необходимо применение спектральных методов анализа, которые позволяют определить количество вещества до 10 – 6 %. Этот же метод желательно использовать и при определении чистоты конечного продукта.

Для определения фазового состава твердой фазы необходимой для подбора реагентов для селективного извлечения соединений кадмия из твердой фазы наиболее надежным, доступным и простым является рентгенофазовый анализ, который имеет предел чувствительности на уровне 2 %.

Суммарное применение этих методов позволит обеспечить как технологический контроль, так и проведение научных исследований в технологии утилизации кадмиевых отходов.

**Список литературы :** 1. Щербов Д.П., Матвеев М.А. Аналитическая химия кадмия.- М.: Изд-во «Наука», 1973. – 256 с. 2. Zhang Shenghui, Huang Wenshend. Simultaneous determination of Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> using a chemically modified electrode // Anal. Sci. -2001. – 17. № 8. – P. 983 – 985. 3. Иванова А.В., Захарчук Н.Ф., Сараева С.Ю. и др. Толсто пленочные модифицированные графитсодержащие сенсоры для определения токсичных элементов в крови // Шестая международная конференция «Биоантиоксидант». Москва, 16 – 19 апр. 2002; М. 2002, С. 217 – 219. 4. Zhang Wei-Hua, Jin Zhao Dan-Qing, Ma Guo-Chun, Guangru Shiyanshi // Chin. J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19.

№ 3. – P. 335 – 337. **5.** *Бабич Г.А., Бланк А.Б., Кисиль Е.П.* Использование полярографии как метода фазового анализа шихты и монокристаллов вольфрамата кадмия. Определение несвязанного оксида кадмия // Вісн. Харків. нац. ун-ту. – 2001. – № 532. – С. 96 – 102. **6.** *Николаева Ю., Шишкина М., Зеленкина М., Батуева Д.М., Кузнецова О.С.* Определение ионов меди, цинка и кадмия в сточных водах полярографическим методом // Проблемы экологии и рационального природопользования Дальнего Востока: Материалы четвертой Региональной конференции. – Владивосток: Изд-во ВГУЭиС, 2000. – С. 112 – 113. **7.** *Somer Guler, Guliyeva Gulbeniz, Sendil Olcay.* Simultaneous determination of copper, lead, cadmium, zinc and selenium in cow liver by differential pulse polarography // Can. J. Chem. – 2003. – Vol. 81, № 1. – P. 31 – 36. **8.** *Zhang Ming-Hao, Liang Yi-Zeng.* Rapid and simultaneous determination of copper, cadmium, nickel, and cobalt to zinc electrolyte solutions by complex adsorption wave polarography // College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University. Trace and Microprobe Techn. – 2002. – Vol. 20. № 1. – P. 1 – 14. **9.** *Gandhe Sandhya, Pradhan Alka, Gautan Mangla Dave.* Trace determination of nickel-, cadmium-, copper- and zinc (II) using rhodanire – an amperometric reagent // J. Indian Chem. Soc. – 2003. Vol. 80. № 2. – P. 143 – 144. **10.** *Sawant L.R., Kalsi P.K., Venugopal V.* Determination of Cd in U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> by DRASV // BARC.- 2000. № P/003. – P. 153 – 154. **11.** *Ковалева А.Ю., Утенкова С.Б., Хаханин С.Ю., Сухарев С.А.* Разработка отраслевого стандарта контроля качества высокочистой воды // Микроэлектроника и информатика – 2002: Девятая Всероссийская межвузовская научно-техническая конференция студентов и аспирантов. – Зеленоград, 17 – 18 апр., 2003: М.: Изд-во МИЭТ, 2002. – С. 41. **12.** *Huang Wenshend, Yang Chunhai, Zhang Shenghui.* Fenxi huaxue // Anal. chem. -2002, Vol. 30, № 11, – P. 1367-1370. **13.** *Honeychurch K.C., Hart J.P., Cawell D.S., Arridan D.W.M.* Voltammetric behavior and trace determination of cadmium at a calixarene modified screen – printed carbon electrode // Electroanalysis. – 2002. – Vol. 14. № 3. – P. 177 – 185. **14.** *Zhang Minghao, Zhou Jikai, Cui Hui, Li Xiaoning.* Rapid and simultaneous determination of trace amounts of Cu(II), Pb(II), Cd(II), Ni(II) and Cd(II) in complex sample solutions // Anal. chim. – 2003. –Vol. 93, № 7 – 8. – P. 713 – 718. **15.** *Kooistra L., Wehrens R., Leuven R.S.E.W., Buydens L.M.C.* Possibilities of visible – near – infrared spectroscopy for the assessment of soil contamination in river floodplains // Anal. chim. acta. – 2001. – Vol. 446, № 1 – 2. – P. 97 – 105. **16.** *Zhou Fang-gin, Long Shihua, Yang Xue-gun, Liu Wen-yin, Yan Chang-ting.* Xianglan daxue ziran kexue xuebao // Natur. Sci. J. Xiangtan Univ. -2001. – Vol. 23, № 4, – P. 81 – 83. **17.** *Alvarez – Liamas G., Fernandez de la Campa M.R., Sanz – Medel A.* Metallothionein isoforms separation and cadmium speciation by capillary electrophoresis with ultraviolet and quadrupole – inductively coupled plasma mass spectrometric detection // Anal. chim. Acta. – 2001. – Vol. 1 – 2, – P. 105 – 119. **18.** *Buckley Brian, Agnanat Joann, Johnson Willie, Farkas Andy, Gallo Michael.* Sampling, microwave digestion and ICP MS measurement of metals in human prostate tissue : finding the needles in the haystacks // ICP Inf. Newslett. – 2002. – Vol. 28, № 5. – P. 318. **19.** Пат. 34006 G 01 України, МПК<sup>6</sup> G 01 N 30/00 № 99052661; Спосіб атомно-абсорбційного визначення масової концентрації кадмію у природних і стічних водах / Воробйова І.П., Скоп Л.В., Скляр В.І., Харіков А.М. Заявл. 13.05.1999; Опубл.15.02.2001. **20.** *Chen J.B., You Z.B., Xu B.* Guangpu shiyanshi // Chim.J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19, № 3. – P. 367 – 370. **21.** *Wong Yan, Zhou Chun – shan, Duax Quing – being, Chen Ping.* Simultaneous determination of seven impurities in high – purity cobalt oxide by ICP – AES after matrix separation using 1-nitroso-2 naphthol as a precipitant // J. Cent. S. Univ. Technol. – 2002. – Vol. 9, № 2. – P. 100 – 103. **22.** *Zhang P.* Guanpu shiyanshi //Chin. J. Spectrosc. Lab. – 2002. – Vol. 19, № 3. – P. 338 – 340. **23.** *Hirano Yoshihiro, Nakajima Junichi, Oduma Koichi, Terui Tasuchi* // Anal. Sci. -2001. – Vol. 17, № 2. – P. 1073 – 1077. **24.** *Chen Jianrong, Teo Khay Chuan.* Determination of cadmium, copper, lead and zinc in water samples by flame atomic absorption spectrometry after cloud point extraction // Anal. chim. acta.- 2001. – Vol. 450, № 1 – 2. – P. 215 – 222. **25.** *Басаргин Н.Н., Кутырцев И.М., Гайдуюко-*

ва Ю.А., Розовский Ю.Г. Групповое концентрирование и атомно-абсорбционное определение марганца, кобальта, кадмия и цинка в питьевых и природных водах // Изв. Вузов. Химия и хим. Технол. – 2003. – Т. 46, № 2. – С. 120 – 122. **26.** *Skrzydlewaka Elzbieta, Balcerzak Maria, Vanhaecke Frank.* Determination of chromium, cadmium and lead in food-packaging materials by axial inductively coupled plasma time of flight mass spectrometry // *Anal. chim. acta.* – 2003. – Vol. 479, № 2. – P.191 – 202. **27.** *Chaney Rufus L., Broun Sally L., Daniels W. Lee, Henry Charles L.* Risk assessment and remediation of soils contaminated by mining and smelting of lead, zinc and cadmium // *Rev. int. contamin. ambient.* – 2000. – Vol. 15, № 4. – P. 175 – 192. **28.** *Pinzani Maria Caterina Camerani, Somogui Andrea, Ansel Stuart.* Direct determination of cadmium speciation in municipal solid waste fly ashes by synchrotron radiation induced m-X-ray fluorescence and m-X ray absorption spectroscopy // *Sci. and Technol.* – 2002. – Vol. 26, № 14. – P. 3165 – 3169. **29.** *Reibe G., Vogl J., Klingbeil P., Pritzkow W., Wermann G.* Hochpräzise Bestimmung von Cadmium and Blei in Sedimentproben im rahmen von CCQM-Ringversuchen // *ICP Inf. Newslett.* – 2001. – Vol. 27, № 4. – P. 274. **30.** *Дрозд А.В., Баскир И.М.* Одновременное определение цинка и кадмия с 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолом в водно-мицеллярной среде по двумерным спектрам поглощения // *Ж. анал. Химии.* – 2002. – Т. 57, № 1. – С. 16 – 19. **31.** *Fan Mei Kun, Huang Cheng Zhi, Li Yuan Fang.* Fluorescent microscopic determination of cadmium in water samples with the self-ordered ring of tetraporphine formed on the solid support of glass slides // *Anal. chim. acta.* – 2002. – Vol. 453, № 1. – P. 97 – 104. **32.** *Zhu Li-Zhi.* Gongyeshui chuli // *Ind. Water Treat.* -2002. – Vol. 22, № 4. – P. 47 – 48. **33.** *Li Yuanqian, Zheng Bo.* Multi-component analysis by flow injection-diode array detection - spectrophotometry using partial least squares calibration model for simultaneous determination of zinc, cadmium and lead // *Anal. chim. acta.* - 2002. – Vol. 461, № 2. – P. 181 – 188. **34.** *Liu Wei, Yang Guangyu, Li Zhong.* Fenxi huaxue // *Chin. J. Anal. Chem.*- 2003. – Vol. 31, № 4. – P. 463 – 466. **35.** *Стоян Т.А.* Сорбционно-каталитический метод определения марганца(II) и кадмия(II): Автореф. дис. ... канд. хим. Наук / МГУ. – М., 2001.– 25 с. **36.** *Гельфман М. И., Шевченко Т.В.* Извлечение ионов меди, кадмия и свинца из водных растворов с использованием модифицированного сорбента // *Изд-во Кемеров. технол. ин-та пищ. пром-ти.*- 2000, – 150 с. **37.** *Say Ridvan, Yilmaz Nalan, Denizli Adil.* Biosorption of cadmium, lead, mercury, and arsenic ions by the fungus *Penicillium purpurogenum* // *Sci. and Technol.* – 2003. – Vol. 38, № 9. – P. 2039 – 2053. **38.** *Салихов В.Д., Басаргин Н.Н., Ковалев Е.А.* Контроль за содержанием кобальта, никеля, кадмия в природных и сточных водах с использованием полимерных хелатных сорбентов // *Экологическая безопасность и здоровье людей в 21 веке : Материалы: статьи, краткие сообщения и тезисы докладов 6 Всероссийской научно-практической конференции.* Белгород, 10 – 12 окт. 2000. – Белгород, 2000. – С. 124 – 125. **39.** *Киселева Е.С., Амар А., Дорофеева Г.И.* Методы определения тяжелых металлов в сточных водах // *38 Всероссийская научная конференция по проблемам математики, информатики, физики, химии. Тезисы докладов.* Москва, 14 – 17 мая 2002. – М.: Изд-во РУДН, 2002. – 25 с. **40.** *Чижигов Д.М.* Кадмий.- М.: Изд-во «Наука», 1967. – 243 С. **41.** *Porter John F., McKay Gordon.* Determination of solid phase loading for the removal of metal ion from effluents using fixed-bed adsorbers // *Sci. and Technol.* – 2001. – Vol. 35, № 13. – P. 2797 – 2803.

Поступила в редколлегию 1.04.08