

**БЕЛОРУССКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

на правах рукописи

АБУТОФФА АБДУРАХМАН АЛИ

**ФОРМИРОВАНИЕ ОКРАШЕННЫХ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ЗОН
НА ЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ СОРБЕНТАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ
ПОЛЯРНЫМИ ОСАДКАМИ**

02.00.04 - физическая химия и

02.00.02 - аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

*Диссертации на соискание ученой степени кандидата
химических наук*

Минск 1993г.

544
543

Работа выполнена в Белорусском государственном университете



00330589 (S)

Научные руководители:

кандидат химических наук,
доцент **МЕЧКОВСКИЙ С. А.**
кандидат химических наук,
доцент **ОВСЯНКО Л. М.**

Официальные оппоненты:

доктор химических наук,
профессор **ПЕТРУХИН О. М.**
кандидат химических наук,
старший научный сотрудник
САМУСКЕВИЧ В. В.

Ведущая организация:

Институт проблем использования
природных ресурсов и экологии
АН РБ

Защита состоится "29" июня 1993 года в "10" часов на заседании
специализированного совета Д 056.03.04 при Белорусском
государственном университете (220050, г. Минск пр. Ф. СКОРИНЫ, 4,
Белгосуниверситет, гл. корпус, ауд. 206) .

Автореферат разослан " " 1993 г.

Ученый секретарь
специализированного совета,
доктор химических наук

КРУЛЬ Л. П.

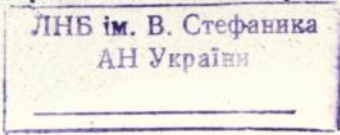
Актуальность темы. Последние достижения в области хроматографического анализа открывают новые возможности для разработки высокочувствительных, экспрессных, селективных и доступных методов определения следовых концентраций тяжелых металлов. Одним из новых, перспективных направлений использования хроматографических процессов можно считать методы титриметрической хроматографии.

По нашим представлениям актуальным является поиск возможностей сочетания методов хроматографического концентрирования и титриметрического определения микроэлементов с использованием приемов твердофазной индикации точки стехиометричности. Титриметрические методы имеют ряд преимуществ: предельную простоту, малые затраты времени, надежность и сравнительно высокую точность определений. Исследованию возможностей такого варианта комбинирования аналитических приемов посвящена настоящая работа. В качестве накопительных приспособлений использованы хроматографические микроколонки с сорбентами, на поверхности гранул которых в процессе концентрирования микроэлементов образуются интенсивно окрашенные продукты. Измеряемой величиной при этом служит объем раствора, требуемый для образования наблюдаемой окрашенной зоны в колонке.

Целью настоящей работы являлась разработка принципиальных основ метода определения следовых концентраций токсичных тяжелых металлов с использованием накопительных микрохроматографических колонок и приемов титриметрического микроанализа в сочетании с твердофазной экстракцией, сопровождающейся образованием окрашенных продуктов.

Достижение поставленной цели основано на решении следующих задач:

1. Установление общих закономерностей формирования окрашенных зон в хроматографических микроколонках с поверхностнослойными сорбентами



- ми, функционирующими по механизму обменного осаждения.
2. Оценка области концентраций микроэлементов, в которой существует взаимосвязь между концентрацией сорбируемого элемента и количеством вещества этого элемента, требуемого для образования наблюдаемой окрашенной зоны.
3. Оценка чувствительности аналитических функций, представляющих собой взаимосвязь между концентрацией исследуемого микроэлемента и объемом раствора, необходимым для образования окрашенной зоны.
4. Определение степени влияния свойств жидкой фазы (рН, комплексообразующие реагенты, органические растворители и др.) на чувствительность и селективность исследуемых аналитических функций.
5. Определение степени влияния свойств сорбента (природа сорбционноактивной фазы, природа носителя) на характеристики аналитических функций.
6. Изучение кинетики и динамики сорбции микроэлементов используемыми сорбентами.
7. Установление возможности использования осадочных сорбентов, активная фаза которых диспергирована на поверхности гранулированного пористого материала, для цели концентрирования и разделения следовых количеств тяжелых металлов и сочетания этих приемов с количественным определением металлов.

Научная новизна. Впервые установлено существование определенной функциональной зависимости между концентрацией микроэлемента в жидкой фазе и объемом раствора, необходимого для образования окрашенной зоны в хроматографической колонке. Предложено уравнение, описывающее характер этой зависимости в пределах концентраций определяемых элементов 10^{-3} - 10^{-9} моль/л. Показана возможность селективного определения микроэлементов с погрешностями порядка 5-15%.

Практическая значимость. Показано, что разработанный метод пригоден для группового и индивидуального определения следовых количеств ряда тяжелых металлов в жидких средах. Метод характеризуется исключительной простотой, экспрессностью, высокой чувствительностью, а также селективностью. Показана применимость метода для определения токсичных металлов в природных водах.

На защиту выносятся:

1. Закономерности формирования окрашенных хроматографических зон на сорбентах с высокодисперсной активной фазой и градуировочные функции на их основе.
2. Особенности влияния свойств жидкой фазы на формирование хроматографических зон в высокоселективных системах.
3. Роль носителя активной фазы сорбента в процессе формирования хроматографических зон.
4. Особенности кинетики и динамики сорбции тяжелых металлов сорбентами с поверхностным активным слоем.
5. Принципиальные возможности использования микроколоночной хроматографии в целях концентрирования и разделения тяжелых металлов.
6. Метод определения следов токсичных металлов в природных водах.

Апробация работы. Основные результаты работы отражены в 5 статьях, а также в докладе на IV научной конференции по аналитической химии прибалтийских республик, Калининградской области и Белоруссии, сентябрь 1990 г.

Структура и объем работы. Работа состоит из введения, литературного обзора, четырех глав экспериментальной части, выводов и списка литературы (174 наименований). Диссертация изложена на 158 страницах машинописного текста, включая 46 рисунков и 13 таблиц.

В первой главе рассмотрены литературные данные по оптимизации методов синтеза сорбентов, предназначенных для извлечения микроэлементов из жидких сред, исследованию их физико-химических свойств и применению в целях концентрирования, разделения и определения следовых количеств тяжелых металлов.

Во второй главе Приведены характеристики новых разновидностей поверхностнослойных сорбентов, полученных путем осаждения сульфида цинка на гранулированных карбоксиметилцеллюлозе (сорбент С-SZ), диэтиламиноэтилцеллюлозе (ДЭАЭ-С-SZ), полистирольном анионите (АРА-5п-SZ), геле декстрана (Молселект Г-75-SZ) и оксиде алюминия (А-SZ и А-МО).

Описана методика экспериментального установления взаимосвязи между концентрацией микроэлемента в жидкой фазе и количеством вещества этого элемента (объем раствора фиксированной концентрации), требуемого для образования наблюдаемой хроматографической зоны в микроколонке. Приведены методики изучения кинетики и динамики сорбции микроэлементов исследуемыми сорбентами. Описаны методики концентрирования и разделения следов тяжелых металлов (ртуть(II), медь(II), свинец(II), висмут(III), сурьма(III) и др.), и их определения в природных водах.

Третья глава посвящена изучению закономерностей формирования окрашенных хроматографических зон на исследуемых сорбентах в режиме микроколоночной фронтальной хроматографии. В разделе 3.1. рассматриваются общие закономерности формирования зон. Установлено наличие функциональной связи между объемом V прошедшего через колонку раствора до появления наблюдаемых окрашенных зон и концентрацией сорбируемого элемента C_m . В логарифмической форме эта связь выражается

прямой линией (рис. 1) и описывается уравнением :

$$\lg V = \lg V_0 + n \lg \frac{a_{zns}}{a_m}, \quad (1)$$

где V_0 - объем раствора, требуемого для образования окрашенной зоны при концентрации металла 1 моль/л; n - угловой коэффициент; a_{zns} , a_m - активности сульфида цинка и сорбируемого элемента соответственно.

Из этого следует, что процесс, протекающий в колонке, в принципе аналогичен процессам переноса

протона в гомогенных и гетерогенных системах (уравнение Гендерсена - Хассельбаха), а также процессам переноса электронов в обоих типах систем (уравнение Нернста).

Значение угловых коэффициентов уравнения (1) для водных растворов меньше 1 (табл. 1). Это рассматривается как результат существующих в исследуемых системах условий, определяющих уменьшение количества вещества сорбируемого элемента, необходимого для образования окрашенной зоны определенной интенсивности при уменьшении концентрации этого элемента в подвижной фазе.

При рассмотрении уравнения (1) в качестве градуировочной функции оцениваются относительно низкие значения n как фактор обуславливающий снижение инструментальной чувствительности определения микроэле-

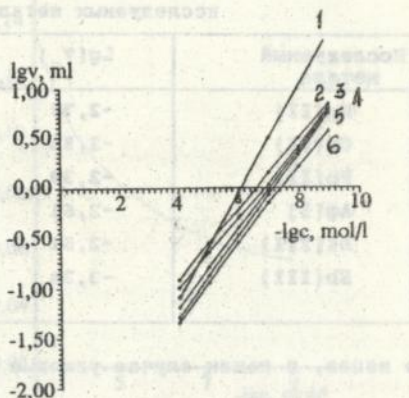


Рис 1. Зависимость логарифма объема фильтруемого раствора от обратного логарифма концентраций ионов: 1 - сурьмы (II); 2 - свинца (II); 3 - меди (II); 4 - ртути (II); 5 - висмута (III); 6 - серебра (I). Сорбент С-SZ.

Таблица 1.

Значения $Lg(V_0)$ и n для водных растворов солей
исследуемых металлов.

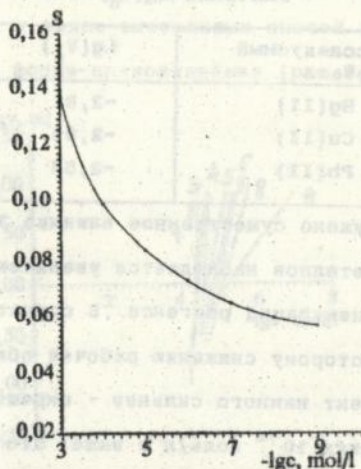
Исследуемый металл	$Lg(V_0)$	n
Hg(II)	-2,78	0,38
Cu(II)	-2,81	0,39
Pb(II)	-2,39	0,36
Ag(I)	-2,61	0,35
Bi(III)	-2,51	0,35
Sb(III)	-3,34	0,54

Тем не менее, в нашем случае угловые коэффициенты функции почти на порядок выше по сравнению с этими величинами в уравнении *Нернста*. В этом смысле нет принципиальных препятствий к использованию рассматриваемых функций в практике химического анализа. Более того, при $n < 1$ создаются благоприятные условия с точки зрения пределов определяемых концентраций, поскольку это позволяет с достаточной точностью измерять объем подвижной фазы в широком интервале изменения концентрации сорбируемого компонента.

Величины lgV_0 имеют большие отрицательные значения. В связи с этим определение высоких концентраций металла на основе рассматриваемой функции затруднено, так как затруднено измерение очень малых объемов. Так, при концентрации определяемого элемента $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л V_0 составляет 0,01 - 0,001 мл, что вызывает практические затруднения. Однако при использовании приемов титриметрического ультрамикрoанализа возможны определения и в этой области концентраций. Как следует из полученных нами данных, наиболее надежные результаты определения находятся в интервале концентраций 10^{-3} - 10^{-9} моль/л. Относительное

стандартное отклонение в этом интервале концентраций составляет 0,06 - 0,09 (рис. 2), что значительно ниже критерия 0,33, принятого в качестве допустимой величины относительного стандартного отклонения в следовом анализе.

Рис. 2. Стандартные отклонения в зависимости от обратного логарифма концентрации ионов ртути (II).



Сорбент С-SZ.

Влияние фонового электролита на характеристики градуировочной функции рассматриваются в разделе 3.2. Растворенные соли (NaCl , MgCl_2) при значительных концентрациях (1 моль/л и выше) обуславливают некоторое снижение угловых коэффициентов и расширение области определяемых концентраций. Сильные кислоты вызывают аналогичный эффект при более низких концентрациях. На фоне 0,01M HCl значения n заметно ниже, а V_0 выше (табл. 2) по сравнению с водными растворами. Последнее рассматривается как результат смещения равновесия в сторону преимущественного поглощения микроэлемента в связи с частичным растворением сульфида цинка под действием ионов водорода. Присутствие аммиака в системе приводит к улучшению четкости наблюдаемого сигнала. Так же, как и в присутствии HCl , наблюдается снижение n и возрастание V_0 , что объясняется связыванием выделяющихся из фазы сорбента ионов цинка в аммиачный комплекс и более интенсивным поглощением микроэлемента.

Таблица 2.

Значения $Lg(V_0)$ и n на фоне $0,01M HCl$

Исследуемый металл	$Lg(V_0)$	n
Hg(II)	-2,81	0,32
Cu(II)	-2,84	0,34
Pb(II)	-2,55	0,30

Обнаружено существенное влияние ЭДТА на градуировочные функции.

Для всех металлов наблюдается увеличение угловых коэффициентов с ростом концентрации реагента. В случае ионов ртути(II) это приводит лишь к некоторому снижению рабочей области (рис. 3). Для других металлов эффект намного сильнее - окрашенные зоны появляются лишь при концентрациях 10^{-4} моль/л и выше. Это дает возможность селективно определять ионы ртути (в интервале концентраций 10^{-5} - 10^{-8} моль/л), в присутствии других металлов, образующих окрашенные сульфиды (рис. 4).

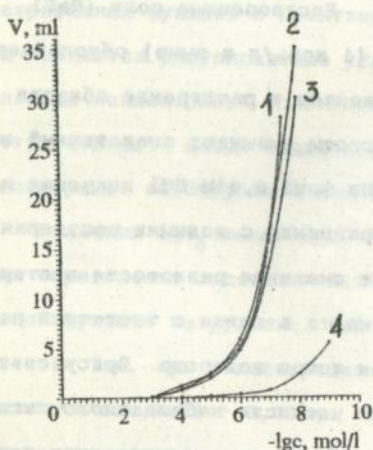


Рис. 3. Зависимость объема фильтруемого раствора от обратного логарифма концентрации ионов ртути(II). 1-0,1M ЭДТА; 2-0,01M ЭДТА; 3-0,001M ЭДТА; 4-вода. Сорбент С-SZ.

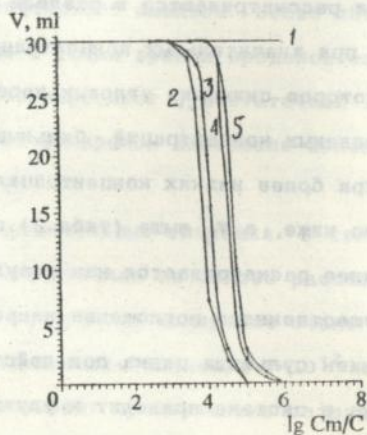


Рис. 4. Зависимость V от соотношения содержаний влияющего (2-висмута, 3-сурьмы, 4-меди, 5-свинца) и определяемого (1-ртути) компонент. Фон - 0,01M ЭДТА.

В разделе 3.3. рассматривается влияние растворителя на характеристики градуировочной функции $V = f(C_m)$. Во всем диапазоне изменения состава водно-пропанольных и водно-ацетоновых смесей взаимосвязь между V и C_m в логарифмической форме — прямолинейная (рис.5). С изменением состава растворителя существенно изменяются угловые коэффициенты и протяженность рабочей области. Величины n , как правило, возрастают с увеличением мольной доли органического компонента X_2 в жидкой фазе. Особенно ин-

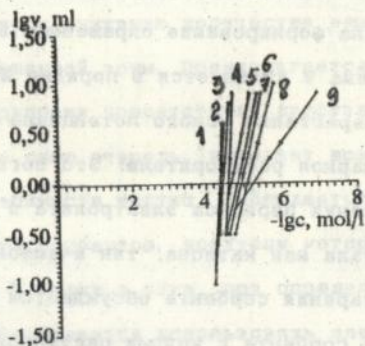


Рис. 5. Зависимость между $\lg V$ и $-\lg C$ для ионов меди(II) при мольных долях пропанола: 0,9 (1), 0,8 (2), 0,6 (3), 0,5 (4), 0,4 (5), 0,3 (6), 0,2 (7), 0,1 (8), 0,00 (9). Сорбент А-SZ.

тенсивное возрастание n наблюдается при переходе от водного раствора к смеси при $X_2 = 0,1$. Абсолютные значения V при фиксированных значениях C_m с ростом мольной доли органического компонента изменяются немонотонно. Это рассматривается как следствие существенного влияния структурных эффектов сольватации на формирование окрашенных зон. Установлено существенное влияние природы носителя, что объясняется изменением степени асимметрии распределения компонентов растворителя между фазами.

Рабочая область определяемых концентраций сужается при увеличении концентрации органического компонента в подвижной фазе. Нижний предел рабочей области смещается в сторону более высоких концентраций в связи с ослаблением четкости сигнала. Объясняется это преимущественной сольватацией входящего в сорбент иона цинка по сравнению

с сорбируемыми ионами. Ограничения, как и в водных растворах, связаны со снижением точности определения объема подвижной фазы.

В системах, в которых роль подвижной фазы играет смещенный растворитель, наблюдается существенное влияние аниона, содержащегося в растворе, на формирование окрашенных зон. При фиксированном значении $C_{\text{и}}$ величина V изменяется в порядке $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-}$, что соответствует возрастанию ионного потенциала (отношение заряда к радиусу) аниона в бинарном растворителе. Это согласуется с литературными данными об усилении переноса электролита в гелевую фазу с ростом ионного потенциала как катиона, так и аниона.

Роль старения сорбента обсуждается в разделе 3.4. При длительном контакте сорбента с водным раствором наблюдается снижение величины V по сравнению с этими величинами для свежеприготовленного сорбента. Сказывается изменение поверхности кристаллов ZnS и их структуры, вызванное длительным контактом с маточным раствором. Уменьшение V равнозначно уменьшению количества вещества металла, требуемого для образования окрашенной зоны определенной интенсивности. Причиной этому может быть возрастание доли металла, осаждаемого на поверхности кристаллов в связи с увеличением их размеров. Наблюдается некоторое повышение селективности сорбента вследствие старения. При этом характерно более интенсивное снижение V для более жестких катионов.

В разделе 3.5 приведены данные о влиянии природы носителя на формирование окрашенных зон. Установлено, что при использовании носителей, содержащих аминогруппы, имеет место существенное уменьшение угловых коэффициентов градуировочных функций и, соответственно, расширение области определяемых концентраций за счет нижнего предела. Так на сорбентах ДЭАЭ-С-SZ и АРА-5n-SZ функциональная зависи-

мость между V и C_m соблюдается для ионов ртути(II) вплоть до концентрации 10^{-11} моль/л, т. е. нижний предел определяемых концентраций смещается на два десятичных порядка по сравнению с сорбентом С-SZ. Наблюдаемый эффект объясняется взаимодействием микроэлемента с аминогруппами, что приводит к снижению количества вещества, требуемого для образования окрашенной зоны. Предполагается, что образование комплексов с аминогруппами препятствует диффузии металла внутри кристалла ZnS. Это, в свою очередь, вызывает возрастание доли окрашенного продукта на поверхности частиц. Наблюдается более сильное влияние солевого фона для сорбентов, носители которых содержат комплексообразующие группы. В связи с этим, при определении очень низких концентраций металлов предлагается использовать электролитный фон с концентрацией ионов более высокой, чем в исследуемом растворе.

В четвертой главе исследуется кинетика сорбции микроэлементов на сорбенте С-SZ. Установлено, что скорость сорбции металлов весьма высокая. При концентрации водного раствора 10^{-3} моль/л равновесие практически устанавливается за две минуты. При снижении концентрации сорбируемого элемента, а также в присутствии ЭДТА скорость сорбции несколько снижается. Эффективные коэффициенты диффузии (табл. 3) в 10 - 1000 раз выше по сравнению с этими величинами для органических ионообменников. Высокая скорость обменной сорбции на С-SZ рассматривается как следствие высокой степени дисперсности активной фазы сорбента.

По кинетическим кривым оценивается величина максимальной сорбции A микроэлементов при заданных условиях. Показано, что значение A зависит от концентрации металла в жидкой фазе, кислотности среды, электролитного фона и присутствия комплексообразующего реагента. Все факторы, обуславливающие снижение активности ионов метал-

Таблица 3.

Коэффициенты эффективной диффузии в зависимости от свойств среды и концентрации микроэлемента в жидкой фазе

И	Концентрация элемента моль/л	Коэффициент эффективной диффузии				
		$D_{эф} \cdot 10^{10} \text{ см}^2/\text{с}$				
		Cu	Hg	Pb	Bi	Ag
Вода	10^{-3}	1071,4	900	918,3	----	1000
	$5 \cdot 10^{-4}$	681,8	510	-----	-----	-----
	10^{-4}	576	321	-----	-----	-----
0,01M HCl	10^{-3}	1000	937,5	-----	1125	1000,6
0,01M ЭДТА	10^{-3}	312	-----	-----	-----	-----
0,1M ЭДТА	10^{-3}	115	-----	-----	-----	-----

лов в жидкой фазе, вызывает уменьшение величины A . Это согласуется с традиционными представлениями о сорбции микроэлементов полярными осадками, согласно которым поглощение микроэлемента носит распределительный характер. Установлено наличие корреляции между скоростью установления равновесия и угловыми коэффициентами градуировочных функций.

Особенности динамики сорбции рассматриваются в главе 5. Фронтальные кривые (кривые насыщения), полученные на микроколонках с сорбентом C-SZ в водных растворах, а также в растворах на фоне 0,01M HCl и 0,01M NH_3 , имеют участки с нулевой концентрацией металла, т.е. концентрациями не выше 10^{-8} моль/л. Это указывает на глубокое извлечение металлов, несмотря на очень малый объем колонки. Отмечается перспективность применения сорбента C-SZ и его аналогов в целях водоочистки и извлечения ценных металлов из жидких сред.

По форме выходных кривых оцениваются особенности сорбции металлов в зависимости от степени насыщения сорбента. Для изученных систем характерны более пологие начальные участки кривых и более крутые конечные участки. Это свидетельствует об относительно замедленной начальной стадии сорбции и более быстрой конечной. Следовательно, процесс ускоряется по мере насыщения сорбента микроэлементом.

Определены значения обменной емкости ОЕ и коэффициентов распределения К микроэлементов между фазами (табл. 4, 5). Обе величины

Таблица 4.

Динамическая обменная емкость сорбента С-SZ в зависимости от свойств среды и концентраций металлов в жидкой фазе

Среда	Концентрация сорбируемого элемента, моль/л	ОЕ мкмоль/г				
		Hg(II)	Cu(II)	Pb(II)	Bi(III)	Sb(III)
0,01M HCl	10^{-4}	0,014	0,009	0,012	0,011	0,0023
	10^{-5}	0,004	0,0018	-----	-----	-----
	10^{-6}	-----	0,0004	-----	-----	-----
0,001M HCl	10^{-5}	-----	-----	-----	0,011	-----
Вода	10^{-3}	0,106	-----	-----	-----	-----
	10^{-4}	0,029	0,025	0,080	-----	-----
	10^{-5}	0,011	0,015	0,016	-----	-----
0,01M NH ₃	10^{-4}	0,045	0,049	-----	0,033	-----
	10^{-5}	0,014	-----	-----	-----	-----

существенно изменяются в зависимости от концентрации металла в жидкой фазе и от природы и концентрации фонового электролита.

Наблюдается уменьшение ОЕ при разбавлении раствора сорбируемого металла. В наибольшей мере это проявляется в кислой среде, где уменьшение C_m в 10 раз вызывает снижение ОЕ в 3,5 - 5 раз. Для водных и аммиачных растворов ОЕ соответственно уменьшается в 3 раза.

Таблица 5.

Коэффициенты распределения в зависимости от свойств среды
и концентрации металла в жидкой фазе

Среда	Концентрация сорбируемого элемента, моль/л	КОЭФФИЦИЕНТЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ				
		Hg(II)	Cu(II)	Pb(II)	Bi(III)	Sb(III)
0,01M HCl	10^{-4}	140	120	90	110	23
	10^{-5}	400	-----	180	-----	-----
	10^{-6}	-----	-----	400	-----	-----
0,001M HCl	10^{-5}	-----	-----	-----	1100	-----
Вода	10^{-3}	100	-----	-----	-----	-----
	10^{-4}	290	800	250	-----	-----
	10^{-5}	1100	1600	1500	-----	-----
0,01M NH ₃	10^{-4}	450	-----	490	-----	-----
	10^{-5}	1400	-----	-----	-----	-----

Значения коэффициентов распределения металлов между фазами, представляющих отношение молярности металла в фазе сорбента к его молярности в жидкой фазе, возрастают с разбавлением раствора, а также при переходе от кислых сред к нейтральным и щелочным. Это объясняется особенностями изменения соотношения активности микроэлемента в фазе сорбента и жидкой фазе. Предполагается, что наиболее вероятной причиной наблюдаемого эффекта является изменение активности микроэлемента в растворе.

Методы концентрирования и разделения микроэлементов на поверхностнослойных сорбентах, а также определения следовых количеств тяжелых металлов в природных водах рассматриваются в главе 6. Формирование обостренных хроматографических зон в микроколонках является достаточным условием для использования этих колонок в целях аналитического концентрирования следов металлов. Это подтверждается экспе-

Таблица 6.

Концентрирование микроэлементов на сорбенте С-SZ в динамическом режиме (масса сорбента 50 мг, диаметр колонки 2 мм, высота слоя сорбента 8 - 10 мм, скорость фильтрации 1 мл/мин, объем раствора 1 л)

Элемент	Среда	Введено мкмоль/л	Найдено мкмоль/л	Степень извлечения %
Ртуть	Вода	0,01	0,0095 ± 0,0004	95
	0,01M HCl	0,01	0,0094 ± 0,0005	94
Медь	Вода	0,01	0,0096 ± 0,0004	96
	0,01M HCl	0,01	0,0094 ± 0,0005	94
Свинец	Вода	0,01	0,0086 ± 0,0004	86
	0,01 HCl	0,01	0,0085 ± 0,0005	85
Сурьма	Вода	0,1	0,080 ± 0,006	80

Как показывают приведенные данные, эффективность концентрирования достаточно высокая - при концентрации микроэлемента 10^{-8} моль/л степень извлечения составляет 80-96%. Коэффициенты концентрирования при десорбции царской водкой имеют значения порядка 10^4 . Некоторое снижение коэффициентов концентрирования вызывается необходимостью нейтрализации концентрата раствором щелочи с целью определения металлов сорбционно-колористическим методом.

Показана эффективность хроматографического разделения смеси следовых количеств металлов, дающих сходные аналитические сигналы. Использование в качестве элюентов растворов HCl и HNO₃ и их смеси позволяет разделять на сорбентах С-SZ, А-МОС и А-МО двух-, трех- и четырехкомпонентные системы. При этом объем элюента обычно не превышает 10 мл (рис. 6). Поскольку скорость элюирования составляла 1



мл/мин, время разделения не превышает 10 мин. т. е. скорость разделения примерно такая же, как в газовой хроматографии.

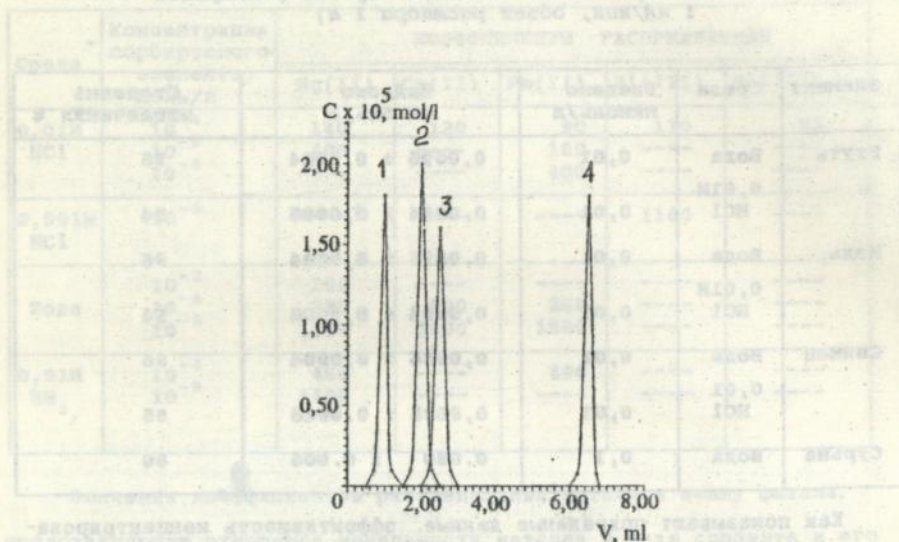


Рис. 6. Выходные кривые для ионов: 1- висмута(III);

2- меди(II); 3- ртути(II); 4- свинца(II),

Сорбент С-SZ. Элюент 1M HCl.

Разработанная методика определения следовых количеств токсичных металлов применена для определения содержания Hg(II), Cu(II), Pb(II) и др. в речной воде (р. Свислочь, пробы в районе пос. Ждановичи, Комсомольского озера, проспекта Машерова, парка им. Горького, Чижовке). Определено суммарное содержание и содержание отдельных компонентов (табл. 7).

Таблица 7.

Определение тяжелых металлов в воде реки Свислочь

№	Место взятия проб	Сумма тяжелых металлов мкмоль/л	Hg(II) мкмоль/л	Cu(II) мкмоль/л	Pb(II) мкмоль/л
1.	Ждановичи	2,10 ± 0,15	--	1,25 ± 0,11	0,85 ± 0,01
2.	Комсомольское озеро	4,20 ± 0,20 4,20 ± 0,20	--	2,90 ± 0,14	1,29 ± 0,12
3.	Проспект Машерова	4,10 ± 0,02 4,10 ± 0,02	--	2,90 ± 2,90	1,19 ± 1,19
4.	Парк Горького	2,30 ± 0,16	--	1,40 ± 0,10	0,90 ± 0,01
5.	Чижовка	7,20 ± 0,45	--	3,72 ± 0,35	3,43 ± 0,35

В В Ы О Д Ы

1. Установлено, что существует определенная функциональная связь между концентрацией микроэлемента в жидкой фазе и объемом раствора, необходимым для образования окрашенной хроматографической зоны, при условии высокой степени диспергирования активной фазы сорбента и высокой селективности сорбции. Предложено общее уравнение, описывающее эту взаимосвязь. Показано, что наблюдаемая зависимость может быть использована в качестве градуировочной функции, пригодной для определения ионов тяжелых металлов в области концентраций 10^{-3} - 10^{-9} моль/л.

2. Показано, что на основные характеристики градуировочной функции существенное влияние оказывают свойства жидкой фазы - pH среды, комплексообразующие реагенты, органические растворители, солевой фон. Это предложено использовать в целях повышения чувствительности и селективности определения следов тяжелых металлов.

3. Константы градуировочной функции в значительной мере зави-

сят от природы носителя поверхностнослойного сорбента. Наличие основных функциональных групп в структуре носителя приводит к снижению угловых коэффициентов и расширению рабочей области определяемых концентраций микроэлементов (в отдельных случаях до 10^{-11} моль/л).

4. Скорость установления сорбционного равновесия на поверхностно-слойных сорбентах, активную фазу которых составляют полярные осадки, способные к обмену катионов, на несколько порядков выше по сравнению с органическими ионообменниками. Это является одним из основных факторов, обуславливающих формирование обостренных фронтов зон сорбируемых микроэлементов.

5. Динамическая обменная емкость исследованных поверхностно-слойных сорбентов уменьшается при снижении концентрации сорбируемого элемента или его активности в жидкой фазе, что согласуется с известными представлениями о распределительном характере ионообменной сорбции микроэлементов полярными осадками. Коэффициенты распределения возрастают при уменьшения концентрации (активности) микроэлемента в растворе. Наблюдаемая закономерность рассматривается как положительный фактор, способствующий расширению рабочей области градуировочных функций.

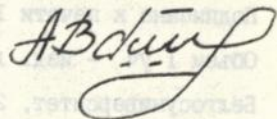
6. Показано, что микроколонки с поверхностнослойными сорбентами, функционирующие по механизму обменного осаждения, могут быть использованы для концентрирования следов тяжелых металлов. Эти же колонки пригодны для разделения микроэлементов. По скорости процесса разделения и разрешающей способности, метод сопоставим с газовой и высокоэффективной жидкостной хроматографией.

7. Пригодность разработанного метода анализа для определения следов тяжелых металлов подтверждена на примерах определения содержания ионов ртути(II), свинца(II) и меди(II) в образцах речной

и грунтовых вод. Метод характеризуется простотой, малой затратой времени, доступностью и хорошей воспроизводимостью результатов.

Основные результаты диссертации отражены в следующих работах:

1. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А. Использование поверхностнослойных сорбентов в следовом анализе // Тез. Докл. VI науч. конф. по аналит. хим. приб. респ. Белорус. ССР и Калинингр. обл. Рига. 1990. С. 109.
2. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Завадская О. О. Сорбционно-колористический метод анализа следов тяжелых металлов // Вест. Белорус. Ун-та. Сер. 2. Хим. Биол. Геогр. 1991. Н. 1. С. 25.
3. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. Эффект растворителя в процессе формирования аналитического сигнала на поверхностнослойных сорбентах // Химия и хим. технология. 1992. Н. 4. С. 32.
4. Мечковский С. А., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. Эффекты комплексообразования в микроколоночной фронтальной хроматографии на поверхностнослойных сорбентах // Химия и хим. технология. В печати.
5. Мечковский С. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. Оптимизация селективности сорбционно-колористического определения следов тяжелых металлов // Вест. Белорус. Ун-та. Сер. 2. Хим. Биол. Геогр. В печати.



Ответственный за выпуск АБУГОМЛА А. А. Формирование окрашенных хроматографических зон на целлюлозных сорбентах, модифицированных полярными осадками.

Подписано к печати 12.05.93г. Формат 60x84/16. Бумага тип. N⁰ 3.

Объем I уч. - изд. л. Тираж 100 экз. Заказ N⁰ 230. Бесплатно.

Белгосуниверситет, 220050, Минск, пр. Ф. Скорины, 4. Отпечатано на ротапринте Белгосуниверситета. (220050, г. Минск, ул. Бобринская, 7).

977021

AB 36.433

1955
MAY 10 1955
LIBRARY