

УДК 543.544:543.3

УСТАНОВЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И НЕКОТОРЫЕ УСЛОВИЯ СОРБЦИИ ПРИ ИХ ОПРЕДЕЛЕНИИ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Б.А. ГОГИЧАИШВИЛИ, Е.П. БУАДЗЕ

Государственный университет им. Ак. Церетели

В работе сделана попытка установить оптимальные условия хроматографического концентрирования микроэлементов. С этой целью выведены коэффициенты распределения некоторых микроэлементов из модельных растворов при различных рН и амфолитах. Исследованы также другие условия концентрирования, в частности – условия сорбции микроэлементов при их определении в минеральных водах. Показано, что при определенных рН амфолит АНКБ-2 позволяет с наибольшей полнотой сорбировать микроэлементы из минеральных вод и концентрировать их при этом в 40-120 раз

В настоящее время все больше внимания уделяется определению микроэлементов в различных природных объектах, в том числе и подземных водах, так как установлено, что эти элементы, несмотря на их малое содержание, играют чрезвычайно важную роль в жизни организмов. Несмотря на долгую историю изучения химического состава и физико-химических свойств природных вод, в частности минеральных вод Грузии, вопрос содержания в них микроэлементов недостаточно изучен. Особенно мало сведений имеется о таких элементах, как кобальт, никель, медь и цинк.

По данным работы [1], в природных водах преобладают соединения меди и цинка в виде ионов с отрицательными зарядами. Очевидно, что большинство микроэлементов в природных водах находится в форме различных комплексных соединений, ионами-лигандами которых являются основные анионы природных вод – Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , Br^- , I^- , HCO_3^- и др.

Колебание количественных показателей содержания микроэлементов и их распространенности в природных водах разных типов, из различных горизонтов, зависит от физико-географических, геолого-тектонических и структурно-гидрогеологических условий, создающих сложную и своеобразную геохимическую обстановку.

Одной из наиболее важных задач современной аналитической химии является определение малых и ультрамалых количеств веществ. Эта задача в большинстве случаев усложняется тем, что микроэлементы должны определяться на фоне резко преобладающих количеств макрокомпонентов. Объектом исследований являются и минеральные воды.

Экспериментальная часть

Несмотря на то, что чувствительность инструментальных и химических методов определения малых количеств элементов повышается, требования к чувствительности растут. В связи с этим определение большинства микроэлементов невозможно без их предварительного концентрирования.

Концентрация малых количеств ионов в аналитической химии успешно осуществляется при использовании сорбционных процессов. Хроматография является динамическим методом анализа, а поскольку имеется несколько различных по механизму сорбционных процессов, то существует и несколько видов хроматографии: абсорбционная, распределительная, ионообменная, осадочная. Основным интересом для нас представляют работы, связанные с использованием ионного обмена и ионообменных материалов.

За последние несколько десятилетий начали синтезировать новые типы синтетических ионообменных смол, содержащих одновременно группировки кислотного и основного характера (амфолиты). Соседство кислотных и основных групп в амфолите сообщает ему не только амфолитность, но и способность к образованию комплексных соединений с сорбируемыми ионами. Использование смол, содержащих группировки атомов, способных к комплексообразованию, позволяет успешно решать задачи избирательного концентрирования элементов из растворов сложного состава.

Синтез новых типов сорбентов привел к поиску новых возможностей их использования. Весьма перспективно использование хелатных ионитов для селективного извлечения микрокомпонентов из природных и сточных вод.

Концентрирование микроэлементов является промежуточной задачей на пути количественного определения микроэлементного состава вод. В связи с ростом требований к точности и чувствительности определения микроэлементов не меньшее значение приобретают и методы определения концентраций микрокомпонентов. Существует большое количество физических, физико-химических и химических методов определения малых количеств элементов.

Мы остановились на следующих методах: атомно-абсорбционный анализ (прибор спектрофотометр «Perkin – Elmer»), пламенный спектрофотометр «Сатурн»), колориметрический метод анализа, радиоактивный метод анализа на приборах ПС-100 и приборе «Флокс»

В работе рассмотрены возможности применения метода хроматографического концентрирования для определения микроэлементов железа, кобальта, никеля, меди, хрома, марганца в минеральных источниках.

Результаты и их обсуждение

Для исследования нами были использованы катионит КУ-2, анионит АН-31 и амфолиты АНКБ-2 и АНКБ-10, обладающие различной селективностью по отношению к изучаемым микроэлементам и катионам щелочных и щелочно-земельных элементов.

Селективность поглощения характеризовалась величиной коэффициента распределения $K_d = \frac{g}{c}$, где g и c – концентрации элемента в ионите и растворе [2,3].

Коэффициенты распределения и их зависимость от pH раствора определялись в статических и динамических условиях.

В первом случае навески адсорбентов по 0,2 г перемешивались в закрытых колбах с 40мл раствора, содержащего исследуемый элемент. Время контакта адсорбента с раствором определялось экспериментально найденным временем, необходимым для установления равновесия. Для КУ -2 оно

составляло 4 ч, для АН-31 и АНКБ-2 – 3–7 суток. Использовался модельный раствор, подобный по солевому составу Цхалтубской минеральной воде.

Этот раствор, наряду с исследуемыми микроэлементами содержал K^+ -1,42; Na^+ -1,42; Mg^{++} - 2,67; Ca^{++} - 6,33; SO_4^{-2} - 4,50; HCO_3^- -3,86; H_2SiO_3 - 0,022.

Количество сорбированного микроэлемента вычислялось по мг-эквл\л разности исходной и равновесной концентрации его в растворе. В исследуемые растворы вводились Fe^{59} и Co^{60} . Концентрация Fe и Co определялись радиометрически.

При определении коэффициентов распределения в динамических условиях модельный раствор, содержащий один или несколько микроэлементов, пропускаться с постоянной скоростью 0,5–1 см³/мин через колонки, содержащие по 0,2–0,5 г адсорбента. Сечение колонки 0,2–0,6 см². Раствор пропускаться до установления на выходе из колонки концентрации элемента, равной исходной. Для исследования зависимости K_d от концентрации ионов водорода в растворе рН модельного раствора доводился до определенной величины добавлением HCl.

Данные рис.1 и 2 показывают, что коэффициенты распределения всех исследованных микроэлементов зависят от концентрации ионов водорода во внешнем растворе. Это влияние может быть обусловлено как изменением состояния микроэлемента в растворе, так и изменением степени диссоциации ионогенных групп ионита и прочности комплексных соединений, образующихся в фазе ионита, и, наконец, конкурирующим влиянием ионов водорода как противоионов. При выборе оптимальных условий концентрирования используются экспериментальные зависимости $K_d = f(C_n)$, применяемые для различных сорбентов. Так, например, при определении железа в водах минеральных источников, солевой состав которых близок к солевому составу цхалтубской воды, в случае использования для концентрирования катионита КУ-2 рН исходного раствора целесообразно поддерживать около единицы (рис.1), для кобальта оптимальная величина рН при использовании амфолита АНКБ – 2 в Н-форме близка к двум (рис. 2)

Из рис.2 видно также, что коэффициенты распределения одного и того же микроэлемента на различных типах ионитов значительно различаются по величине, наиболее селективным, сорбентом оказался амфолит АНКБ-2. Об этом также свидетельствуют данные о величине объема раствора, пропущенного до проскока микроэлемента через колонку, характеризующие возможную степень концентрирования.

В табл. 1 представлены результаты эксперимента по определению элементов в минеральной воде и их в зависимость от объема пропускаемой через адсорбент АНКБ-2 воды. Этот эксперимент позволил определить объемы воды, которые следует пропустить через адсорбент, чтобы наиболее полно сорбировать микроэлементы и, соответственно, избавиться от макроэлементов. Выяснилось, что в этом случае минерализация воды играет существенную роль. Особенно велико ее значение для воды Цхалтубо ($M=0,8$ г\л), когда можно извлечь микроэлементы из 15 л воды. Оказалось, что объем зависит от концентрации макроэлементов в исследуемой воде и при пропускании большего чем оптимальный объем, по-видимому происходит вытеснение поглощенных микроэлементов макроэлементами.

Какого-либо закономерного влияния гидрохимического типа воды и, следовательно, относительного содержания катионов Na^+ Ca^{2+} Mg^{2+} (также, как и абсолютного количества каждого из них) заметить не удастся, хотя полностью игнорировать этот вопрос нельзя.

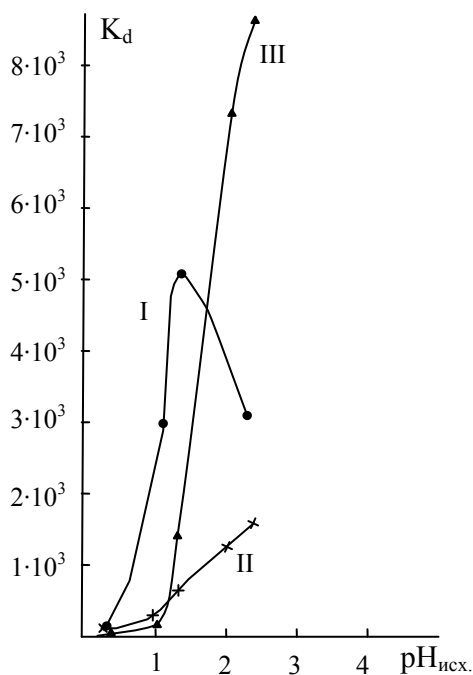


Рис.1 Коэффициенты распределения (k_d) микроколичеств Fe^{+3} (I), Co^{+2} (II), Ni^{+2} (III) на катионите КУ-2 в Н-форме при различных концентрациях ионов водорода в исходном растворе

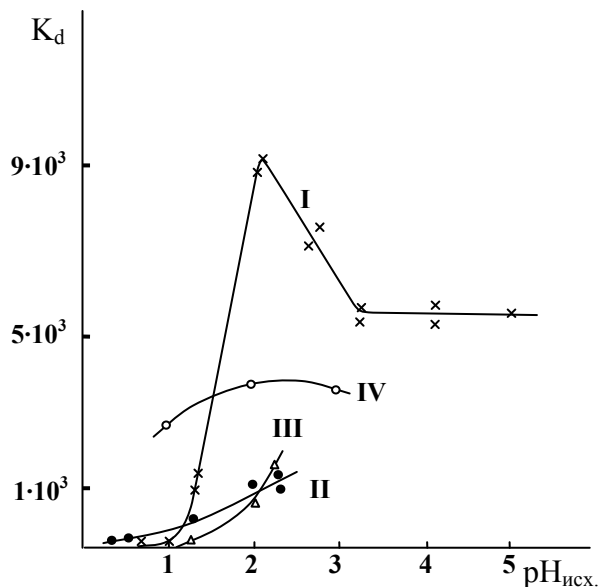


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения Co^{+2} от pH модельного раствора, полученная для ионитов различных типов: I – АНКБ-2; II – КУ-2; III – АН-31; IV – АНКБ-10

Таблица 1. Концентрация элементов в минеральной воде в зависимости от объема пропускаемой через адсорбент воды на амфолите АНКБ-2

Номер по порядку	элементы	Содержание элементов 10^{-6} г/л											
		Цхалтубо						Самтрედия					
		Объем, л/г адсорбента						Объем, л/г адсорбента					
		1	5	10	15	20	25	1	5	10	15	20	25
1	Cu^{2+}	0	1,50	3,50	4,00	2,10	2,00	2,00	4,00	4,50	1,92	1,50	1,00
2	Cr^{3+}	0	0,20	0,20	1,00	0,70	0,50	1,00	6,30	8,33	2,50	2,00	0,70
3	Ni^{2+}	1,00	2,50	6,20	10,10	2,64	1,50	2,30	6,00	8,90	7,32	6,10	4,00
4	Mn^{2+}	0	2,20	3,10	4,80	3,00	2,50	1,80	2,50	2,76	1,80	0,80	0,70
5	Ca^{2+}	0	0,20	5,22	140,0	9,24	9,00	7,50	2,69	3,25	3,90	39,00	54,50
6	Mg^{2+}	0	6,90	7,90	3,60	137,0	140,1	4,00	3,00	2,87	5,49	25,50	55,10

Вслед за экспериментальным определением коэффициентов распределения микроэлементов на ионитах различных типов, что позволило выбрать наиболее селективный и в то же время обеспечивающий наибольшую степень концентрирования адсорбент-амфолит АНКБ-2, встал вопрос о других условиях концентрирования никеля, кобальта, марганца, хрома, цинка и меди из минеральных вод. Исследовалось влияние кислотности проб с целью определения значения pH, при котором достигается максимальное поглощение микроэлементов из пропускаемой через колонку минеральной воды минимальное поглощение макрокомпонентов (катионы натрия, кальция, магния). Кроме того, были

экспериментально определены оптимальные объемы пропускаемой через адсорбент воды для минеральных вод с различной минерализацией.

Кроме винилпиридинового амфолита АНКБ–2, в опытах использовался иминодиацетатный амфолит АНКБ–10.

В качестве объектов исследования были выбраны две пробы минеральных вод Цхалтубо (минерализация $M=0,8\text{г/л}$) и Самтредия ($M=2,8\text{г/л}$), имеющих различную минерализацию, принятую соответственно за низкую, среднюю и высокую. В хроматографические колонки помещали 0,2 г адсорбента Н-форме, рН каждой пробы воды доводили с помощью соляной кислоты до величин 2,3 и 4. Затем вода в количестве 15лг адсорбента пропусклась через колонки с адсорбентами со скоростью 0,7–1,0 см³/мин.

Во втором случае минеральная вода с рН=2–3 пропусклась через колонку с АНКБ –2 в количестве 1–25 л/г адсорбента.

Десорбция проводилась 15–20мл 2N HClO₄ (или 2M HClO₄). Элюент выпаривался, осадок растворялся в дистиллированной воде, раствор переносился в мерную колбу на 25мл и доводился этой водой до метки.

Определение микро- и макроэлементов проводилось на атомно-абсорбционном пламенном спектрофотометре «Сатурн».

В табл. 2 представлены данные, показывающие, при каком значении рН получены наибольшие концентрации микро- и наименьшее количество макроэлементов, и какой из адсорбентов предпочтительнее в этом отношении.

Анализрезультатов, показывающих зависимость сорбируемости элементов от величины рН, позволяет сделать вывод, что минерализация воды не имеет решающего значения при выборе оптимального значения рН, так как в обоих случаях эксперимент показал сходную картину. Наиболее часто самые высокие концентрации микроэлементов и низкие концентрации катионов натрия, кальция и магния встречаются при рН, лежащем в области 2–3. Имеются отдельные отклонения от этой закономерности (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}), но, по-видимому, в целях унификации методики с этим придется смириться. В такой же мере следует сделать выбор в пользу АНКБ–2, хотя некоторые микроэлементы в ряде случаев эффективнее сорбируются на АНКБ–10 (Cu^{2+} , Cr^{3+} , Ni^{2+}). Выбор АНКБ–2 оправдан, кроме того, и тем, что на АНКБ-10 марганец практически не сорбируется. Тот факт, что в большинстве случаев при значениях рН 2–3 создаются наилучшие условия для сорбции микроэлементов из вод с достаточно разным составом и минерализацией, говорит об особом состоянии используемых амфолитов при данной величине концентрации водородных ионов.

Таблица 2. Концентрация элементов, определяемая в минеральной воде в зависимости от рН пропускаемого через адсорбент раствора

Номер по порядку	Элемент, значение рН	Содержание элементов 10 ⁻⁶ г\л			
		Цхалтубо		Самтредия	
		АНКБ-2	АНКБ-10	АНКБ-2	АНКБ-10
1	Cu^{2+}				
	2	3,36	1,72	1,42	1,49
	3	4,01	2,32	1,92	1,17
	4	2,57	1,51	1,17	2,09

2	Zn ²⁺				
	2	16,13	0,90	21,00	3,15
	3	12,30	1,60	25,60	1,42
3	Cr ³⁺	4	10,70	0,90	18,20
		2	1,0	0,5	2,5
		3	0,7	0,6	0,8
4	Mn ²⁺	4	0,7	0,2	0,2
		2	4,30	0	1,00
		3	4,80	0	1,80
5	Na ⁺	4	2,10	0	1,50
		2	33,5	7,9	24,2
		3	15,1	10,1	22,5
6	Mg ²⁺	4	20,2	11,7	15,0
		2	3,60	18,00	5,49
		3	5,60	22,10	12,50
		4	6,10	23,20	9,45

Выводы

Таким образом, экспериментально полученные коэффициенты распределения Fe, Co, Ni из модельного раствора, солевой состав которого аналогичен солевому составу цхалтубской минеральной воды, при различных рН на Н-форме катионита КУ-2, Н-форме амфолита АНКБ-2 и Н – форме анионита АН-31, а также сравнительные данные относительно степени концентрирования на ионитах КУ-2 и АНКБ-2 могут быть использованы для определения оптимальных условий хроматографического концентрирования названных микроэлементов.

На основании полученных экспериментальных результатов можно констатировать, что амфолит АНКБ-2 при рН анализируемого раствора, равном 2–3, и количестве пропускаемой воды, равном 5–15л на 1г адсорбента (1–3л на 0,2г адсорбента), позволяет с наибольшей полнотой сорбировать микроэлементы Cu²⁺, Zn²⁺, Cr³⁺, Ni²⁺, Mn²⁺, (Co²⁺ не был обнаружен ни в одной воде) из минеральных вод и концентрировать их при этом в 40–120раз.

ЛИТЕРАТУРА

58. Еременко В.Я. Гидрохимические материалы. Т.36. 1964. с. – 125-133
59. Ольшанова К.М., Потапова М.А.Руководство по ионообменной распределительной и осадочной хроматографии. – М.: Химия.1965. 55с.
60. Гогичаишвили Б.А., Буадзе Е.П. Известия Академии наук Грузии, Т.30. 2004, №3-4. – с. 221-225

Надійшла 15.07.2008

УДК 685.31.03:541.185.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА СТРУКТУРИРОВАНИЯ УРЕТАНОВЫХ ПОЛИМЕРОВ С ЛАТЕНТНЫМ ОТВЕРДИТЕЛЕМ

М.М. ШАЛАМБЕРИДЗЕ, Н.З. ЛОМТАДЗЕ, М.Г. ГРДЗЕЛИДЗЕ

Кутаисский государственный университет им. Ак. Церетели