

вода, однако в системах с его участием проявляются значения $\Delta G_{\text{пол}}^0$, близкие к их значениям в системах с участием полиэлектролита АКЦ, что объясняется очень большим сродством этого полиэлектролита к воде ($K_1 = 11,5$). Наименьший выигрыш $\Delta G_{\text{пол}}^0$ наблюдается в системах с участием полиэлектролита КВ-4п2(H^+), что объясняется ковалентным характером связи фиксированный ион – противоион и сильной дестабилизацией воды.

Следует ожидать, что при переходе к ФАВ, обладающим большей молекулярной массой и большим числом полярных групп по сравнению с АКК, кооперативное взаимодействие в сочетании с многоточечным сшиванием сдвинет значения свободной энергии сорбционных связей в сторону значительно более высокой термодинамической выгоды.

Список литературы

1. Платэ Н. А., Валусев Л. И. // Полимеры в контакте с живым организмом. М., 1987.
2. Платэ Н. А., Васильев А. Е. // Физиологически активные полимеры. М., 1986. С. 5.
3. Торчилин В. П. // Имобилизованные ферменты в медицине. М., 1986. С. 3.
4. Капуцкий Ф. Н., Юркштович Т. Л. // Лекарственные препараты на основе производных целлюлозы. Мн., 1989.
5. Старобинец Г. Л., Борщенская Т. И., Максимова С. Г. // Докл. АН БССР. 1983. Т. 27. № 2. С. 138.
6. Ногаре С. Д., Джувет Р. С. // Газожидкостная хроматография. Л., 1966.
7. Leo A., Hansh C., Elkins D. // Chem. Rev. 1971. V. 71. № 6. P. 525.
8. Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В. // Равновесие между жидкостью и паром. Л., 1966. Кн. 1. С. 277.
9. Butler J. A. V., Thomson D. W., Maclellan W. H. // Journ. Chem. Soc. 1933. P. 674.
10. Гордон Дж. // Органическая химия растворов электролитов. М., 1979. С. 24.
11. Maham J., Freeman G. R. // Journ. Phys. Chem. 1985. V. 89. № 20. P. 434.
12. Varone G., Castagnuolo G., Del Vecchio, Elia V. // Journ. Therm. anal. 1988. V. 34. № 2. P. 431.
13. Фишер Л., Фишер М. // Органическая химия. М., 1970. Т. 1. С. 595.

УДК 541.183.5:543.70

С. А. МЕЧКОВСКИЙ, А. А. АБУГОФФА, Н. В. МУРАВСКАЯ

ОПТИМИЗАЦИЯ СЕЛЕКТИВНОСТИ СОРБЦИОННО-КОЛОРИСТИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СЛЕДОВ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Several methods of direct determination of trace quantities of heavy metals are developed using of microcolumn frontal chromatography on surface-layers sorbents. The effectivity of combining methods chromatographic separation and masking of metals in liquid medio is considered.

В следовом анализе перспективно применение химических методов. Обладая достаточной эффективностью, эти методы не требуют сложного аппаратного оформления, что весьма важно в связи с обострившейся проблемой контроля за загрязнением окружающей среды. Для создания всеобъемлющей системы контроля необходимы доступные высокочувствительные методы. С этой точки зрения особый интерес представляют каталитические [1] и сорбционно-колористические [2, 3] методы. В титриметрическом варианте сорбционно-колористического анализа чувствительность определений в приложении к тяжелым металлам находится на уровне ПДК и более низких концентраций. Воспроизводимость и надежность результатов вполне удовлетворительна.

Ранее нами установлена возможность селективного определения следовых количеств наиболее токсичных металлов путем сочетания сорбционно-колористической титриметрии с разделением компонентов методом элюэнтной микроколоночной хроматографии на поверхностно-слоиных сорбентах [4]. Показана эффективность использования смешанных растворителей для контролируемого изменения чувствительности и рабочей области [5]. В данной работе изучен ряд вариантов прямого определения следов металлов на основе применения высокоселективных сорбентов.

Исследована возможность сочетания селективной сорбции с процессами внутреннего разделения (маскирования), а также фронтального хроматографического отделения мешающих компонентов на микроколонках.

Экспериментальная часть

Для приготовления сорбентов в качестве носителей активной фазы использованы целлюлозные и полистирольные анионообменники, а также оксид алюминия аналитической квалификации. В качестве сорбционно-активных компонентов были применены реагенты селективного действия, иммобилизация которых на носителе осуществлялась путем замещения подвижных ионов анионообменника (обработка ионообменника в Cl^- -форме избытком раствора реагента) или осаждением малорастворимого соединения, содержащего активного компонента. Размер гранул носителей составлял $0,1 - 0,25$ мм.

Индикаторные колонки (стеклянные трубки с диаметром канала 2 мм) заполнялись на высоту 5–10 мм. Через колонки пропускались исследуемые (стандартизированные) растворы со скоростью 1 мл/мин до образования окрашенной зоны на верхнем срезе слоя сорбента. В момент появления окраски фиксировался объем раствора. Отсчет объема снимался по бюретке с ценой деления 0,02 мл.

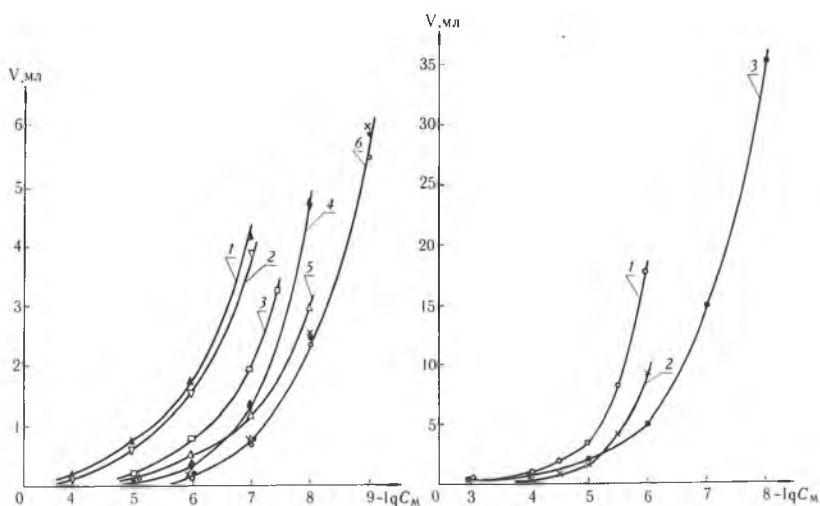


Рис. 1. Зависимость объема подвижной фазы от отрицательного логарифма концентрации металла:

1, 3— Co(II) ; 2— Ni(II) ; 4— Bi(III) ; 5— Cu(II) на фоне $0,01\text{M NaF}$; 6— Cu(II) , Pb(II) , Hg(II) . Сорбенты: А-SM (1, 2); АС-НС (3); D-1 (4); D-ТК (5); С-SZ (6)

Рис. 2. Зависимость объема подвижной фазы от отрицательного логарифма концентрации металла:

1— Cr(VI) ; 2— Fe(III) ; 3— Hg(II) на фоне $0,01$ М ЭДТА. Сорбенты: D-ДФА (1); А-FCN (2); С-SZ (3)

Стандартные растворы солей (нитраты или хлориды) исследуемых металлов приготовлены на воде, очищенной от следов тяжелых металлов сорбционным методом. С этой целью дистиллированная вода пропускалась через колонку диаметром 5 мм и высотой 15 мм, заполненную сорбентом, селективным к целевому металлу. В тех случаях, когда градуировочная функция изучалась на фоне электролита (кислота или комплексообразующий реагент), последний очищался аналогичным образом.

Результаты и их обсуждение

Функциональная зависимость между объемом подвижной фазы V , отвечающим образованию окрашенной зоны, и концентрацией иона металла C_m для исследованных систем представлена на рис. 1 и 2. Определенность функций, как видно, охватывает широкую область значений C_m . Величины предельно допустимых концентраций для природных вод [6], как правило, находятся внутри этой области.

Графики $V = f(C_m)$ могут быть использованы в качестве градуировочных как в полулогарифмической [4], так и в логарифмической [5] форме. В последнем случае связь между V и C_m прямолинейна. Этот вид функции соблюдается независимо от механизма взаимодействия микроэлемента с сорбционно-активным веществом. Очевидным является сходство графиков при образовании окрашенных зон вследствие процессов обменного осаждения (сорбенты С-SZ, А-SM, А-FCN, D-I), образования хелатных комплексов (D-ТК, АС-НС) и окисления-восстановления (D-ДФА).

Сорбенты для селективного определения следов металлов

Сорбент	Носитель	Активный компонент	Определяемые ионы	Фон	Мешающие ионы
С-SZ	Карбоксиметилцеллюлоза	Сульфид цинка	Hg(II)	0,01M ЭДТА	—
			»	0,001M Na ₂ HPO ₄	Cu(II)
А-SM	Оксид алюминия	Сульфид марганца	Co(II) Ni(II)	—	Bi(III), Cu(II), Hg(II), Pb(II)
АС-НС	Диэтиламиноэтилцеллюлоза	Нитрозо-р-соль	Co(II)	—	Ni(II) (при большом избытке)
D-ТК	Дауэкс-2 × 10	Диэтилдитиокарбаминат-ион	Cu(II)	—	Fe(III)
			»	0,01M NaF	—
D-ДФА	Дауэкс-2 × 10	Дифениламиносульфонат-ион	Cr(VI)	—	—
D-J	Дауэкс-2 × 10	Иодид-ион	Bi(III)	1M HCl	—
А-FCN	Оксид алюминия	Гексацианоферрат (II) кальция	Fe(III)	0,001M HCl	—

Как показывают полученные результаты (см. таблицу), прямое определение следовых количеств близких по свойствам металлов обеспечивается, главным образом, выбором высокоселективных подвижных фаз сорбентов. Наряду с этим весьма эффективно применение маскирующих реагентов, вводимых в подвижную фазу. Так, на сорбенте С-SZ, дающем сходные сигналы при поглощении ряда халькофильных ионов, прямое определение ртути осуществляется на фоне 10^{-2} M раствора ЭДТА (см. рис. 2). На том же сорбенте в присутствии 10^{-3} M гидрофосфата натрия определяется суммарное содержание ртути (II) и меди (II). Это позволяет находить концентрацию ртути до 10^{-9} моль/л по разности, используя данные о содержании меди, полученные на сорбенте D-ТК в присутствии фторида натрия. Чтобы определить содержание никеля, необходимо предварительное отделение ионов, образующих окрашенные продукты при взаимодействии с MnS. Для этого исследуемый раствор (15–20 мл) пропускается через колонку с сорбентом С-SZ, который поглощает все халькофильные ионы за исключением никеля (II) и кобальта (II). Суммарное содержание этих ионов определяется в фильтрате с помощью сорбента А-SM по усредненному градуировочному графику (см. рис. 1, кривые 1, 2). Используя данные о концентрации кобальта (определение на сорбенте АС-НС), по разности находим концентрацию никеля. Осложнения могут возникнуть лишь при многократном избытке никеля. Как показано на рис. 3, селективное определение кобальта невозможно, если его концентрация в 1000 и более раз меньше концентрации никеля.

Таким образом, применение микроколонок с селективными поверхностно-слоистыми сорбентами позволяет анализировать сложные смеси металлов при весьма низких их концентрациях, не прибегая к использованию сложного оборудования. Методика проведения анализа сопоставима с традиционными методиками титриметрического микроанализа. Погрешности определений при этом не превышают пределов, допустимых в следовом анализе [4, 7].

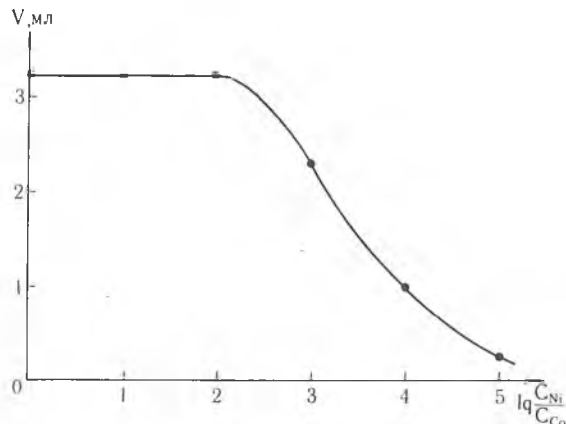


Рис. 3. Значения V в зависимости от логарифма соотношения концентраций Ni(II) и Co(II) при $C_{Co} = 3 \cdot 10^{-8} M$, сорбент АС-НС

Список литературы

1. Мюллер Г., Отто М., Вернер Г. Каталитические методы в анализе следов элементов. М., 1983.
2. Сердюкова М. И., Мягкой О. Н. Теория и практика сорбционных процессов. Воронеж, 1981. № 14. С. 55.
3. Петрова Т. В., Джераян Т. Г., Саввин С. Б. // Журн. аналит. химии. 1990. Т. 45. № 3. С. 579.
4. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Завадская О. С. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1991. № 1. С. 25.
5. Мечковский С. А., Овсянко Л. М., Акинчиц Е. А., Абугоффа А. А., Муравская Н. В. // Химия и хим. технология. 1992. № 4. С. 32.
6. Никаноров А. М. Гидрохимия. Л., 1989. С. 282.
7. Каплан Б. Я., Карпов Ю. А., Филимонов Л. Н. Методы анализа высокочистых веществ. М., 1987. С. 41.

УДК 621.793.3

Н. М. БИРЮКОВА, В. Г. СОКОЛОВ, В. П. БОБРОВСКАЯ

ХИМИЧЕСКОЕ ОСАЖДЕНИЕ НИКЕЛЯ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ПОЛИДИСУЛЬФИДЫ

The possibility of using polydisulphides as modifying agents for nickel deposition have been demonstrated.

Известно, что свойства покрытий (коррозионная стойкость и износостойкость, адгезионная прочность, коэффициент отражения и др.), полученных методом химического осаждения, существенно зависят от природы добавок, вводимых в состав растворов химического осаждения. Известно также, что введение ряда добавок (в частности, поверхностно-активных веществ, серосодержащих соединений, окислителей) в растворы химического осаждения металлов приводит к торможению процесса некаталитического восстановления ионов металлов (меди, никеля, серебра) в объеме раствора. Индукционный период появления твердой фазы существенно зависит от природы вводимых в раствор добавок. Литература по проблеме использования их в растворах химического осаждения металлов довольно обширна, имеется ряд обзорных работ [1 – 3]. Однако