

УДК 541.183.123.2

Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов

Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А.,

*Учреждение Российской академии наук Институт геохимии и аналитической химии
им. В.И. Вернадского (ГЕОХИ РАН), Москва*

Подгорная Е.Б.

Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург

Дурнайкин В.А.

*Институт естествознания Тамбовского государственного университета (ТГУ)
им. Г.Р. Державина, Тамбов*

Поступила в редакцию 2.09.2010 г.

Аннотация

На примерах разделения двухкомпонентных смесей: азотная кислота – нитрат металла, на нитратной форме анионита АВ-17 изучено влияние природы катиона металла на удерживание кислоты и сорбцию самой соли. Показано, что сорбционная емкость анионита по кислоте в существенной степени зависит от природы присутствующего в растворе ("сопутствующего") катиона. Установлено, что при прочих равных условиях, положительное влияние сопутствующего катиона металла на сорбционную емкость по кислоте тем сильнее, чем выше его заряд. Для катионов с одинаковым зарядом количество сорбированной кислоты увеличивается с уменьшением ионных радиусов металлов: $Q_H(Li) > Q_H(Na) > Q_H(Rb) > Q_H(Cs)$; $Q_H(Mg) > Q_H(Ca) > Q_H(Sr)$; $Q_H(Al) > Q_H(La)$.

Ключевые слова: электролиты, сорбция, разделение смесей

The influence of the type of metal cation on acid retardation and salt sorption is studied by the examples of separation of binary mixes: nitric acid - nitrate of metal, on the nitric form of anion-exchanger AV-17. The sorption capacity of anionic resin toward acid is shown to be essentially dependent on the nature of the "concomitant" cation presenting in solution. At other equal conditions, as it is established, the higher is the charge of a concomitant cation, the stronger is its positive impact on the capacity for acid. For cations with the same charge, the amount of sorbed acid increases with decreasing the ionic radii of metals: $Q_H(Li) > Q_H(Na) > Q_H(Rb) > Q_H(Cs)$; $Q_H(Mg) > Q_H(Ca) > Q_H(Sr)$; $Q_H(Al) > Q_H(La)$.

Keywords: electrolytes, sorption, separation of mixes

Введение

Открытый много лет назад способ разделения смешанных концентрированных растворов кислот и их солей на анионите в форме одноименного

с электролитами аниона - так называемый метод "удерживания кислоты (Acid Retardation)" [1] до сих пор представляется интригующим, малопонятным и вызывает интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения. Процессы на основе этого способа весьма просты, не требуют каких-либо реагентов помимо чистой воды для регенерации сорбентов и осуществления повторяющихся рабочих циклов. Эти процессы могут применяться для переработки сильноокислых технологических растворов и сточных вод в металлургической и химической промышленности, а также перспективны для пробоподготовки в аналитической химии [2-5]. Для разработки таких процессов и выбора рациональных условий их проведения необходимо иметь возможность их количественного описания на основе информации о природе и концентрации компонентов перерабатываемых растворов. Однако, несмотря на большой объем представленных в литературе данных по разделению низкомолекулярных электролитов методом удерживания кислоты [1-8], общая точка зрения на механизм этого процесса отсутствует. В [1] эффект необменной сорбции электролитов ионитом связывали с образованием в условиях высококонцентрированных растворов недиссоциированных ионных пар, проникающих в сорбент с водой при ее набухании.

В цикле работ Н.Б.Ферапонтова и соавторов [6-14], посвященных изучению взаимодействия низкомолекулярных электролитов с ионитами и другими полимерами, впервые было показано, что эффекты разделения наблюдаются не только на анионитах, но и на катионитах (в системах с общим катионом) [6,8,10], а также на нейтральных сорбентах, в том числе, сверхсшитых полимерах [9-13]. В этих же работах, в связи с расширением ассортимента удерживаемых компонентов в процессах разделения на ионитах, было предложено более общее название - "метод ионитной экстракции". Была также предложена гетерофазная модель набухшего сшитого полиэлектролита [14], в которой ионит представляется состоящим из двух фаз: раствора электролита, идентичного внешнему раствору, и раствора полиэлектролита, компонентами которого являются вода, фиксированные ионы полиэлектролита, противоионы, компенсирующие заряд фиксированных ионов, и ионы низкомолекулярных электролитов. Структура воды (свободной и связанной) и содержание низкомолекулярного электролита в этих фазах предполагаются различными. Модель оказалась полезной для понимания концепции автора, связанной также с межмолекулярным взаимодействием полиэлектролита с гидратированными ионными парами. Количественное описание процессов, развитое в указанных работах, позволяет рассчитывать состав систем и равновесные параметры на основании экспериментальных данных о сорбции воды и удельных количествах низкомолекулярных электролитов в растворе полиэлектролита. Несмотря на то, что предсказательной силы теории это описание еще не имеет, Н.Б.Ферапонтовым были сделаны некоторые обобщения о зависимости сорбции низкомолекулярного электролита (НМЭ) от его природы - катиона и аниона. В частности, было сказано, что "можно говорить об увеличении удельной сорбции НМЭ с увеличением ионных радиусов и величин зарядов ионов" [15]. Возможность взаимного влияния низкомолекулярных электролитов в процессе их сорбционного разделения из бинарных и других смесей в упомянутых работах не обсуждалась.

В работах последних лет, проведенных В. А. Даванковым с сотрудниками [16-23], подробно исследованы процессы необменной сорбции минеральных солей и кислот на созданных ими сверхсшитых сорбентах, в том числе, на промышленно выпускаемом нейтральном полимерном материале - нанопористом полистирольном сорбенте NanoNet-381 ("Purolite International Ltd", Великобритания) с порами, соизмеримыми по размерам с гидратированными ионами металлов. В этих работах

был предложен и на качественном уровне обоснован ион-эксклюзионный механизм разделения низкомолекулярных электролитов, основанный на том, что часть ионных компонентов не может из-за больших размеров проникать в нанопоры сорбента. При этом необходимость соблюдения электронейтральности и равенства осмотических давлений внутри и за пределами нанопор "провоцирует" дополнительную сорбцию ионных компонентов, способных проникать в такие поры, например, ионов гидроксония и гидратированных анионов с небольшими размерами. Ион-эксклюзионный механизм с очевидностью предусматривает взаимное влияние ионов в ходе их сорбционного разделения, такой механизм является наиболее простым предположением, который следует учитывать, однако остается неясным, обеспечивает ли этот механизм достигаемые в реальных процессах эффекты разделения, является ли он единственным или даже наиболее существенным для процессов на сильно набухающих ионитах.

Для более глубокого понимания механизмов процессов, которое позволило бы прийти к единой точке зрения, а также для создания соответствующей теории необходимы количественные данные систематических исследований, позволяющие однозначно говорить о влиянии тех или иных факторов на разделение. В настоящей работе еще не ставится задача развития теоретических представлений, в ней сделан лишь первый шаг: изложены результаты аккуратных количественных измерений, проведенных в ходе систематических исследований влияния природы катиона, присутствующего в бинарных смесях, на разделение кислот и их солей в растворах в методе удерживания кислоты.

Эксперимент

В работе исследовали сорбцию азотной кислоты из индивидуальных растворов и разделение компонентов из растворов бинарных смесей азотной кислоты с нитратами различных металлов на анионите АВ-17 в нитратной форме. Составы исследованных растворов приведены далее в таблицах. Модельные растворы различного состава пропускали через колонку с сечением 6,25 см², содержащую слой анионита, заполненного в исходном состоянии деионизованной водой. Высота слоя анионита в воде в исходном состоянии была равной 27 см. В ходе экспериментов высота слоя уменьшалась до 25-26 см, в зависимости от состава заполняющих его растворов. В ходе прямого фронтального анализа растворы подавали в колонку в направлении снизу вверх со скоростью 1 мл/мин. Во избежание потери ионита слой сверху защищали прокладкой из поролон. В порциях фильтратов определяли концентрации кислоты и соли, используя методы ацидиметрического и комплексометрического титрования, а также атомной эмиссии. Аналогичным образом контролировали состав фильтратов на стадии регенерации анионита (обратного фронтального анализа). Указанную стадию проводили до полного удаления кислоты с использованием деионизованной воды, подаваемой в колонку сверху вниз так же скоростью 1 мл/мин. По полученным данным строили выходные кривые и рассчитывали количество поглощенных веществ на единицу загрузки анионита. Относительные погрешности указанных аналитических методик в условиях их использования в работе составили: для титриметрии - не более 1-1,5 %, для атомно-эмиссионного анализа на приборе ААС1 - не более 5-7 %.

Количество сорбированной кислоты (емкость по кислоте, в моль/л слоя ионита) на стадии прямого фронтального анализа определяли по данным сорбции с помощью формулы:

$$Q_{H,S} = \frac{(V_{n,s} - V_0)c_{H,0} - \sum_{i=1}^{n_s} c_{H,i}v_i}{\omega_{n,s}} \quad (1)$$

где: i - номер анализируемой фракции выходящего из колонки раствора, v_i - объем этой фракции (л) и $c_{H,i}$ - концентрация в ней кислоты (моль/л); n_s - номер последней фракции, выбираемой так, что ее состав является заведомо равновесным и соответствует составу исходного раствора, $c_{H,0}$ - концентрация кислоты в исходном растворе; $V_{n,s}$ - суммарный объем вышедшего из колонки раствора (л); $\omega_{n,s}$ - объем слоя ионита после завершения стадии сорбции (л): $V_0 = \omega_0\varepsilon + V_{0,c}$ - свободный объем колонки (л), включая объем порозного пространства ($\omega_0\varepsilon$) и исходный суммарный объем воды под слоем и над слоем ионита ($V_{0,c}$), где ω_0 - объем слоя ионита в деионизованной воде (до начала опыта по прямому фронтальному анализу), а $\varepsilon = 0,38$ - порозность слоя анионита, которую также определяли независимым методом [24, стр. 53] для исходного слоя, заполненного водой.

Емкость по кислоте на стадии обратного фронтального анализа определяли по данным десорбции по формуле:

$$Q_{H,D} = \frac{\sum_{j=1}^{n_D} c_{H,j}v_j - V_{0,D}c_{H,0}}{\omega_{n,s}} \quad (2)$$

где: j - номер анализируемой фракции выходящего из колонки раствора, начиная с $j=1$ и заканчивая последней фракцией $j=n_D$, в которой содержание кислоты пренебрежимо мало. $V_{0,D} = \omega_{n,s}\varepsilon + V_{0,c}$ - свободный объем колонки (л), до начала опыта по обратному фронтальному анализу (В выражении (2) в знаменателе по-прежнему стоит значение $\omega_{n,s}$, так как в конце опыта по десорбции слой возвращается в исходное состояние, заполненное водой, т.е.: $\omega_{n,D} = \omega_0$). Для интерпретации результатов различных опытов использовали среднее значение из полученных величин: $\langle Q \rangle_k = (Q_{H,S} + Q_{H,D})_k / 2$, где k - номер опыта.

С учетом погрешностей использованных аналитических методик максимальные относительные ошибки (систематические ошибки методов) определения $Q_{H,S}$ и $Q_{H,D}$, оцененные по правилам вычисления предельных погрешностей для функций нескольких переменных (при дифференцировании соотношений (2) и (3)), не превышали 3-4%.

Емкость по солям определяли только для стадии обратного фронтального анализа (по данным десорбции) по формуле, аналогичной приведенному выше соотношению:

$$Q_{Me,D} = \frac{\sum_{j=1}^{n_D} c_{Me,j}v_j - V_{0,D}c_{Me,0}}{\omega_{n,s}} \quad (3)$$

где: $c_{Me,j}$ - концентрация соли в выходящих из колонки фракциях (в моль/л), а $c_{Me,0}$ - ее концентрация в исходном растворе.

Максимальные относительные ошибки определения величин емкости по солям сложным образом зависели от самой функции $Q_{Me,D}$, существенно увеличиваясь с ее уменьшением в области малых значений этой функции. Это связано с тем, что численные значения $Q_{Me,D}$ могли быть малы по сравнению с величинами, входящими в формулу (3), по разности которых мы определяем эти значения. В использованных в работе условиях ошибки могли варьировать в диапазоне 5-30% при использовании титриметрических методов и от 10% до 50% при использовании метода атомной эмиссии. Указанные ошибки были учтены при определении погрешностей конечных результатов работы.

Результаты и их обсуждение

На Рис. 1 приведены примеры выходных кривых сорбции – десорбции кислоты и соли, полученные для растворов смесей HNO_3 - $Mg(NO_3)_2$ и HNO_3 - $Ca(NO_3)_2$ практически с одинаковым соотношением компонентов. Как видно из представленных данных, присутствие в исходном растворе катиона магния вместо кальция, при прочих одинаковых условиях, увеличивает в существенной степени удерживание (сорбцию) кислоты и степень разделения компонентов, если судить о ней по объему выходящего из колонки раствора с нейтральной реакцией ($pH > 5$). Выходные кривые на представленных рисунках построены с указанием на оси абсцисс единого (продолжающегося) текущего объема для последовательных стадий процесса.

Данные по сорбции кислоты, полученные для практически одинаковых (по концентрациям) смесей азотной кислоты с нитратами различных металлов, приведены на Рис. 2. На рисунке сопоставлены участки выходных кривых HNO_3 , соответствующие стадии сорбции, полученные в серии экспериментов по необменной сорбции – десорбции, проведенных в идентичных условиях на одной загрузке анионита АВ-17 в NO_3 – форме. В каждом случае после выравнивания концентраций азотной кислоты на входе и выходе колонки сорбированные компоненты – кислота и соль – десорбировались дистиллированной водой (эти участки выходных кривых кислоты, как и выходных кривых солей не приводятся). Из полученных данных видно, что в присутствии сопутствующего катиона заметно изменяется характер выходной кривой сорбции кислоты и ее количество, поглощенное анионитом.

Из данных, приведенных на Рис.1 и Рис. 2 видно, что влияние катиона тем сильнее, чем выше его заряд. Для катионов с одинаковым зарядом наблюдается изменение их влияния на количество сорбированной кислоты в соответствии со следующими рядами: $Q_H(Li) > Q_H(Na) > Q_H(Rb) > Q_H(Cs)$; $Q_H(Mg) > Q_H(Ca) > Q_H(Sr)$; $Q_H(Al) > Q_H(La)$. Таким образом, катионы с меньшими ионными радиусами и с большими зарядами оказывают более сильное влияние на поглощение кислоты анионитом. Для того, чтобы выразить эту зависимость количественно и выделить закономерности, связанные с природой сопутствующего катиона металла, необходимо учесть влияние всех других возможных

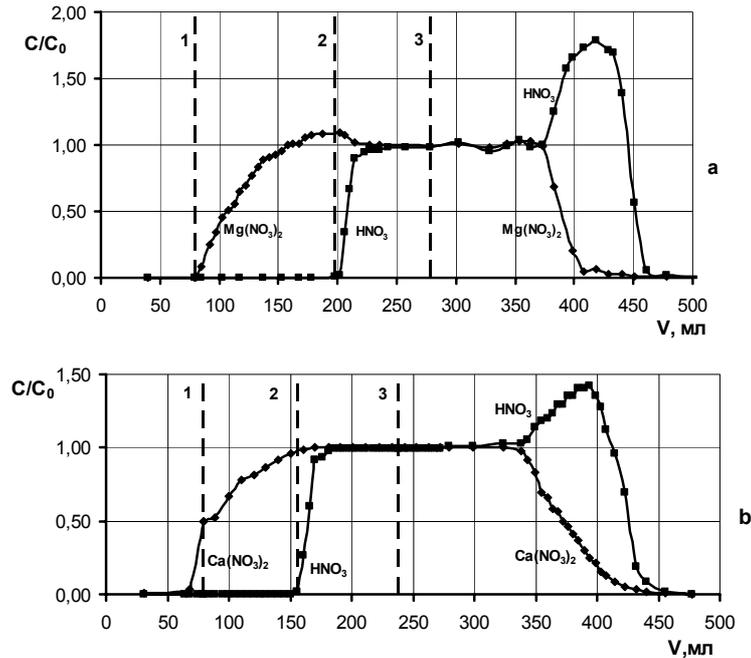


Рис.1. Выходные кривые сорбционного разделения компонентов из бинарных смесей: 1,33 М HNO_3 - 0,99 М $Mg(NO_3)_2$ (а) и 1,4 М HNO_3 - 0,95 М $Ca(NO_3)_2$ (b). Между прямыми (1) и (2) отмечены объемы фильтратов, выходящих из колонки после свободного объема и до появления кислоты. Слева от прямой (3) представлены кривые прямого фронтального анализа, справа - данные обратного фронтального анализа, полученные при десорбции кислоты водой

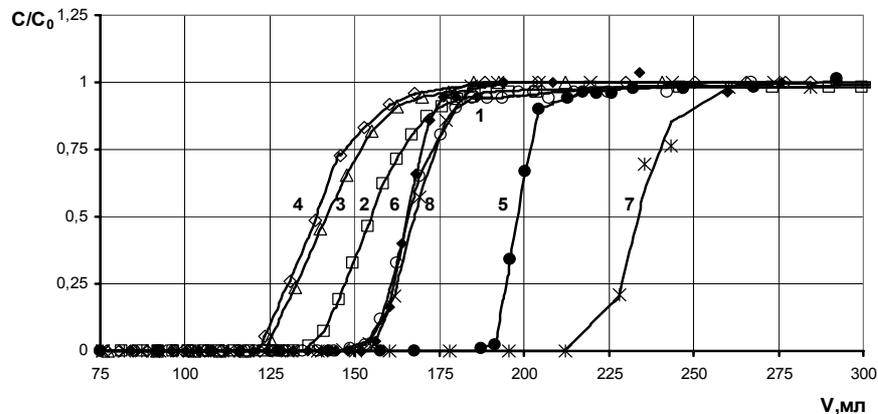


Рис. 2. Выходные кривые сорбции HNO_3 на анионите АВ-17 в NO_3^- - форме в присутствии нитратных солей, образованных различными катионами: 1- Li^+ , 2- Na^+ , 3- Rb^+ , 4- Cs^+ , 5- Mg^{2+} , 6- Sr^{2+} , 7- Al^{3+} , 8- La^{3+} . Участки выходных кривых, соответствующие вытеснению свободного объема колонки, на графиках не приведены.

факторов, например, концентрации кислоты, а также суммарной концентрации растворенных веществ

Очевидно что, сама по себе кислота в однокомпонентном растворе также удерживается анионитом. Поэтому для выявления влияния природы второго компонента - соли металла, в бинарных смесях целесообразно говорить не об общей сорбционной емкости по кислоте, а о дополнительной емкости, возникающей в присутствии различных катионов в исходном растворе. В таблице 1 приведены

данные, отражающие сорбцию из индивидуальных растворов кислоты разной концентрации (приведенные здесь обозначения со звездочками даны, чтобы подчеркнуть, что речь идет об однокомпонентных растворах).

Таблица 1. Зависимость удерживания азотной кислоты от ее исходной концентрации в однокомпонентных растворах

Концентрация $c_{H,0}^*$, моль/л	Сорбировано кислоты $Q_{H,S}^*$, моль/л	Десорбировано кислоты $Q_{H,D}^*$, моль/л	Среднее значение $\langle Q_H^* \rangle$, моль/л	$\frac{\langle Q_H^* \rangle}{c_{H,0}^*}$
1.40	0.48	0.45	0.47	0.34
2.73	0.85	0.95	0.90	0.33

Следует обратить внимание на последний столбец, где приведена безразмерная величина емкости, нормированная на исходную концентрацию кислоты. Практические одинаковые величины для разных концентраций свидетельствуют о том, что в области изученных концентраций (1,4-2,73 моль/л), сорбция (удерживание) кислоты из однокомпонентного раствора пропорционально ее исходной концентрации, т.е. $Q_H^* \propto c_{H,0}^*$. Из этого автоматически следует не только условие нормирования по концентрации кислоты, но и возможность оценки емкости для других исходных концентраций. Представим себе, что было экспериментально изучено удерживание кислоты из однокомпонентного раствора с концентрацией $c_{H,0}^* = 1.4$ Моль/л и найдена соответствующая величина $Q_H^*|_{1.4M}$. Если при этом какой-то из экспериментов с бинарной смесью был проведен при исходной концентрации кислоты $c_{H,0} \neq 1.4$, то для корректного учета влияния соли на дополнительную сорбцию кислоты необходимо использовать величину:

$$\langle Q_H \rangle = \frac{\langle Q_H^* \rangle|_{1.4M}}{1.4} c_{H,0} \quad (4)$$

В таблице 2 представлены результаты экспериментов по изучению влияния концентрации одной и той же соли, в данном случае, нитрата натрия, присутствующего в бинарной смеси, на сорбцию азотной кислоты анионом. В последнем столбце таблицы 2 представлены результаты по дополнительной сорбции по сравнению с данными удерживания кислоты из ее однокомпонентного 1,4 М раствора. Для корректировки данных здесь учитывается соотношение (4). Кроме того, конечный результат по дополнительной сорбции кислоты, которую можно назвать дополнительной приведенной емкостью, представлен в виде безразмерной величины, нормированной на исходную концентрацию нитрата металла $c_{Me,0}$:

$$\delta q = \frac{\langle Q_H \rangle - \langle Q_H^* \rangle c_{H,0}/1.4}{c_{Me,0}} \quad (5)$$

Видно, что в изученной области величина дополнительной емкости пропорциональна концентрации соли в исходном растворе: $\delta q \propto c_{Me,0}$

Результаты экспериментов для бинарных смесей с катионами различной природы представлены в таблице 3. Как видно, составы разделяемых смесей незначительно различаются, однако следует полагать, что при таких незначительных вариациях описанные выше соотношения для корректировки данных выполняются еще более строго. Конечные результаты, представленные в виде величин

приведенной дополнительной емкости анионита по кислоте, возникающей из-за присутствия в смесях солей, существенно (почти на порядок) различаются для катионов разной природы.

Таблица 2. Зависимость дополнительной емкости по азотной кислоте от концентрации присутствующего в системе нитрата

Смеси азотной кислоты с нитратами металлов			Сорбция $Q_{H,S}$ моль/л	Десорбция $Q_{H,D}$ моль/л	$\langle Q \rangle$, моль/л	$\frac{\langle Q \rangle - \langle Q^* \rangle c_{H,0}/1,4}{c_{Me,0}}$
$c_{H,0}$ моль/л	Соль	$c_{Me,0}$ моль/л				
1.40	-	-	0.48	0.45	0.47	-
1.47	NaNO ₃	1.00	0.62	0.66	0.64	0.15
1.47	NaNO ₃	2.53	0.85	0.90	0.88	0.15
1.22	NaNO ₃	2.96	0.89	0.87	0.88	0.16

Таблица 3. Зависимость дополнительной емкости по азотной кислоте от природы присутствующего в системе нитрата

№ опыта k	Смеси азотной кислоты с нитратами металлов			Сорбция $Q_{H,S}$ моль/л	Десорбция $Q_{H,D}$ моль/л	$\langle Q_k \rangle$, моль/л	$\delta q = \frac{\langle Q_k \rangle - \langle Q_1 \rangle c_{H,0}/1,4}{c_{Me,0}}$
	$c_{H,0}$ моль/л	Соль	$c_{Me,0}$ моль/л				
1	1.40	-	-	0.48	0.45	0.47	-
2	1.40	LiNO ₃	1.02	0.69	0.65	0.67	0.20 ± 0.05
3	1.47	NaNO ₃	1.00	0.62	0.66	0.64	0.15 ± 0.04
4	1.38	RbNO ₃	0.98	0.50	0.54	0.52	0.06 ± 0.04
5	1.38	CsNO ₃	1.06	0.42	0.47	0.45	-0.01 ± 0.01
6	1.33	Mg(NO ₃) ₂	0.99	0.94	0.94	0.94	0.50 ± 0.04
7	1.40	Ca(NO ₃) ₂	0.95	0.68	0.74	0.72	0.26 ± 0.03
8	1.40	Sr(NO ₃) ₂	0.93	0.66	0.63	0.65	0.19 ± 0.03
9	1.45	Al(NO ₃) ₃	0.97	1.40	1.21	1.31	0.85 ± 0.07
10	1.48	La(NO ₃) ₃	0.85	0.82	0.86	0.84	0.40 ± 0.04

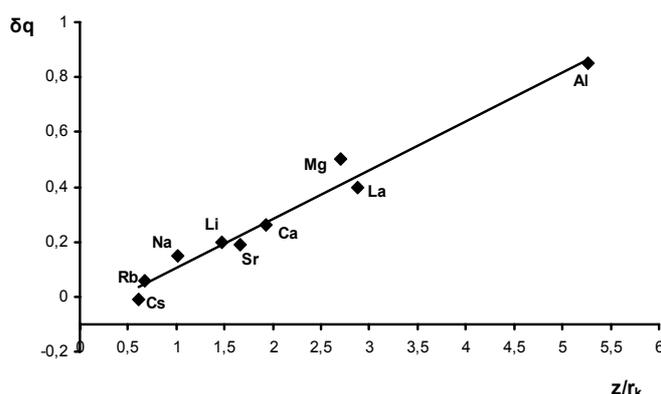


Рис. 3. Повышение сорбционной емкости сильноосновного анионита по кислоте, достигаемое при добавлении к исходному раствору HNO_3 , пропускаемому через слой анионита в NO_3 -форме, нитрата металла до концентрации 1 моль/л, в зависимости от ионного радиуса и заряда соответствующего катиона металла (в единицах: моль/л слоя на моль/л)

Интересно проследить корреляцию между дополнительной приведенной емкостью и характеристиками катионов металлов. На Рис. 3. показано, что емкость

практически линейно зависит от величины z/r_k , где r_k – кристаллохимический ионный радиус катиона металла по Белову-Бокию в Å [25, стр.382], а z - его заряд.

Рассмотрим теперь, каким образом влияет природа катиона металла на емкость анионита к самим солям, присутствующим в растворе совместно с кислотой. В таблице 4 представлены результаты экспериментов для нитратов различных металлов из исследованных смесей. Конечные величины по сорбции солей, которые можно назвать дополнительной приведенной емкостью по солям, представлены в виде безразмерной величины, нормированной на исходную концентрацию нитрата металла $c_{Me,0}$:

$$q(Me) = \frac{Q_{Me,D}}{c_{Me,0}} \quad (6)$$

К сожалению, максимально возможные систематические погрешности определения величин емкости по солям с помощью использованных экспериментов довольно велики, что требует поисков дополнительных условий их более точного измерения. Однако определенные закономерности влияния природы катиона угадываются и здесь, что видно из зависимостей, показанных на рис.4.

Таблица 4. Величины приведенной емкости анионита по нитратам различных металлов

Смеси азотной кислоты с нитратами металлов			Десорбция, $Q_{Me,D}$ моль/л	$q(Me) = \frac{Q_{Me,D}}{c_{Me,0}}$
$c_{H,0}$ моль/л	Соль	$c_{Me,0}$ моль/л		
1.40	LiNO ₃	1.02	0.015	0.015 ± 0.008
1.47	NaNO ₃	1.00	0.019	0.019 ± 0.009
1.38	RbNO ₃	0.98	0.024	0.024 ± 0.012
1.38	CsNO ₃	1.06	0.027	0.025 ± 0.012
1.33	Mg(NO ₃) ₂	0.99	0.015	0.015 ± 0.005
1.40	Ca(NO ₃) ₂	0.95	0.027	0.028 ± 0.009
1.40	Sr(NO ₃) ₂	0.93	0.029	0.031 ± 0.009
1.45	Al(NO ₃) ₃	0.97	0.015	0.016 ± 0.005
1.48	La(NO ₃) ₃	0.85	0.064	0.075 ± 0.009

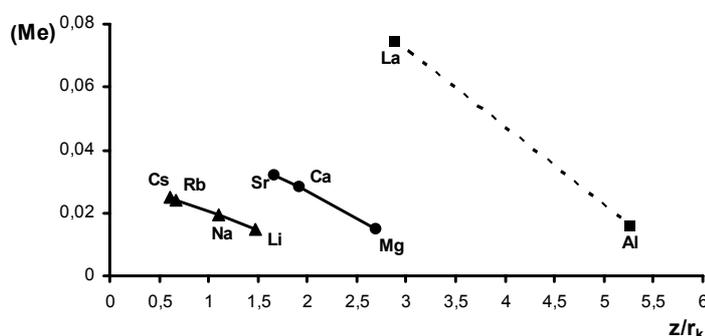


Рис.4. Величины сорбционной емкости сильноосновного анионита по нитратам различных металлов, достигаемые при пропускании через слой анионита в NO₃-форме исходного раствора HNO₃, содержащего 1 моль/л соответствующего нитрата, в зависимости от ионного радиуса и заряда катиона металла (в единицах: моль/л слоя на моль/л)

Как видно из полученных данных, емкость ионита к солям металлов в описанных процессах довольно сложным образом зависит от отношения заряда к радиусу, что позволяет не полностью согласиться с выводами, сделанными в работе [15]. Внутри определенных групп катионов металлов с одним и тем же зарядом емкость по солям уменьшается, являясь практически обратно пропорциональной величине z/r_k . В то же время абсолютные значения коэффициентов линейных зависимостей, а также самих величин приведенной емкости увеличиваются с увеличением заряда катиона металла.

Заключение

Природа катиона металла, присутствующего в растворе совместно с кислотой в виде ее соли, оказывает существенное влияние на сорбционные свойства анионита в методе Acid Retardation. По сравнению с удерживанием кислоты из ее однокомпонентного раствора, наличие в нем соли металла может создавать дополнительную емкость ионита, величины которой почти на порядок различаются для катионов разной природы. Дополнительная приведенная емкость по кислоте (отнесенная к исходной концентрации соли в растворе) растет пропорционально отношению заряда катиона металла к его кристаллохимическому радиусу (z/r_k).

Емкость ионита к самим солям металлов в описанных процессах более сложным образом зависит от указанного отношения заряда к радиусу. Внутри каждой из групп: однозарядных, двухзарядных и, по-видимому, трехзарядных катионов приведенная емкость по солям уменьшается, она практически обратно пропорциональна величине z/r_k . При этом абсолютные значения коэффициентов линейных зависимостей, а также самих величин приведенной емкости становятся больше с увеличением заряда катиона металла.

Список литературы

1. Hatch M.J., Dillon J.A. Acid retardation. A simple physical method of separation of strong acids from their salts. // I&EC Process Design and Development. 1963. V.2. No 4. P.253-263
2. Gotzelmann W., Hartinger L., Gulbass M. Stofftrennung und Stoffrückgewinnung mit dem Retardation-Verfahren, Teil.1. // Metalloberfläche. 1987. B.41. № 5. S.208-212.
3. Brown C.J. Fluid treatment method and apparatus. US Patent No 4673507, June 16, 1987.
4. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Троров Н.Т., Парбузина Л.Р. Способ разделения электролитов с одноименными ионами. Патент РФ № 2056899, приоритет от 20.07.93. Опубликовано в 1996.
5. Хамизов Р.Х., Крачак А.Б., Подгорная Е.Б., Хамизов С.Х. Способ проведения массообменных сорбционных процессов, аппарат для его осуществления, промышленная установка для разделения компонентов водных растворов неорганических веществ и аппарат для отделения жидких органических веществ от водных растворов. Заявка на патент РФ № 2010122560, приоритет от 03.06.2010.
6. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Троров Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Безреагентное разделение электролитов на ионитах. //Ж. физической химии. 1996. Т.70. №5. С.904-907.

- 7.Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Тробов Х.Т., Парбузина Л.Р., Гавлина О.Т., Струсовская Н.Л. Сорбционные свойства сильноосновных анионитов при равновесии с растворами электролитов. // Журнал физической химии. 1996. Т. 70. С. 1223.
- 8.Ferapontov N. B., Parbuzina L.R., Gorshkov V.I., Strusovskaya N.L., Gagarin A.N. Interaction of cross-linked polyelectrolytes with solutions of low-molecular-weight electrolytes. // *React. Funct. Polym.* 2000. V.45. P. 145-153.
- 9.Ферапонтов Н. Б., Струсовская Н. Л. Применение сверхсшитых полимерных сорбентов для выделения веществ из водных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т.1. вып. 3. С.536–538.
10. Горшков В. И., Иванов В. А., Ферапонтов Н. Б. Разделение смесей электролитов на ионитах без затрат вспомогательных реагентов // 100 лет хроматографии (Под ред. Б. А. Руденко). М.: Наука. 2003. С.185–211.
11. Ферапонтов Н. Б., Горшков В. И., Цюрупа М. П., Даванков В. А. Синтез, строение и физико-химические свойства сшитых полиэлектролитов на основе стирола и дивинилбензола. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2003. Т. 3. Вып. 5. С.502–520.
12. Tsyurupa M. P., Davankov V. A., Ferapontov N. B., Gruzdeva A. N., Strusovskaya N. L. Sorption of water and electrolytes by ion exchange resins and neutral sorbents with hypercrosslinked polystyrene matrix. // *Ion exchange technology for today and tomorrow (Proceedings of IEX2004)* (Ed. By M. Cox. SCI). 2004. P.339–346.
13. Груздева А.Н., Гагарин А.Н., Горшков В.И., Ферапонтов Н.Б. Сорбционное разделение электролитов на поперечно сшитом поливиниловом спирте. //Ж. физ. химии. 2005. Т. 79. № 7. С. 1305-1307.
14. Ferapontov N.B., Gorshkov V.I., Parbuzina L.R., Trobov H.T., Strusovskaya N.L., Heterophase model of swollen cross-linked polyelectrolyte. // *React. Funct. Polymers.*-1999. Т. 41. № 1-3. С. 213-225
15. Ферапонтов Н.Б., Модель для описания параметров растворов сшитых полиэлектролитов, ее экспериментальная проверка и применение. Дисс. ... докт. хим. наук. Москва. Хим.ф-т МГУ. 2001 г. , 298 с.
16. Davankov V., Tsyurupa M. Preparative frontal size-exclusion chromatography of mineral ions on neutral hypercrosslinked polystyrene. // *Journal of Chromatography A.* 2005. Т. 1087. № 1-2. С. 3-12.
17. Tsyurupa M.P., Tarabaeva O.G., Pastukhov A.V., Davankov V.A. Sorption of ions of heavy metals by neutral hypercrosslinked polystyrene. // *International Journal of Polymeric Materials.* 2003. Т. 52. № 5. С. 403-414.
18. Davankov V.A., Tsyurupa M.P., Alexienko N.N. Selectivity in preparative separations of inorganic electrolytes by size-exclusion chromatography on hypercrosslinked polystyrene and microporous carbons. // *Journal of Chromatography A.* 2005. Т. 1100. № 1. С. 32-39.
19. Davankov V., Tsyurupa M. Chromatographic resolution of a salt into its parent acid and base constituents. // *Journal of Chromatography A.* 2006. Т. 1136. № 1. С. 118-122.
20. Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Даванков В.А. Особенности разделения смесей минеральных электролитов методом препаративной фронтальной эксклюзионной хроматографии. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 878-883.
21. Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К. Разделение модельной смеси $CaCl_2 - HCl$ на нейтальном нанопористом сверхсшитом полистироле в статических и динамических условиях. //Ж. физ. химии. 2008. Т. 82. № 3. С. 519-524.

22. Пастухов А.В., Даванков В.А., Цюрупа М.П., Блинникова З.К., Кавалерская Н.Е. Сжатие гранул нанопористых сверхсшитых полистирольных сорбентов как результат исключения крупных ионов минеральных электролитов из фазы полимера. //Ж. физ. химии. 2009. Т. 83. № 3. С. 541-549.

23. Блинникова З.К., Маерле К.В., Цюрупа М.П., Даванков В.А. Особенности разделения минеральных солей методом фронтальной эксклюзионной хроматографии на нейтральном нанопористом сверхсшитом полистироле. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2009. Т. 9. № 3. С. 323-331.

24. Веницианов В.В., Рубинштейн Р.Н., Динамика сорбции из жидких сред. М.: Наука, 1983. 240 с.

25. Справочник химика. (Под ред. Б.П. Никольского) Том I. Л.: Химия. 1963. 1072 с.

Крачак Анна Наумовна – к.х.н., старший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Krachak Anna N. – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: krachak@geokhi.ru

Хамизов Руслан Хажсетович – д.х.н., зав. лабораторией сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Khamizov Ruslan Kh. – Dr.Sci (Chem), head of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: khamiz@geokhi.ru

Познухова Вера Александровна – младший научный сотрудник, лаборатория сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Poznukhova Vera A. – junior research fellow, Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow

Подгорная Елена Борисовна – к.х.н., старший научный сотрудник, Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург

Podgornaya Elena B. – Cand.Sci. (Chem), senior researcher, S. M. Kirov Military Medical Academy. St.-Petersburg, e-mail: t05@yandex.ru

Дурнайкин Вадим Александрович – студент Института естествознания Тамбовского государственного университета (ТГУ) им. Г.Р. Державина, Тамбов

Durnaykin Vadim A. – student of Natural Science Institute of G. R. Derzhavin Tambov State University (TSU), Tambov

УДК 543.427.4

О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием

Болотоков А.А., Кумахов М.А.

ООО "Институт рентгеновской оптики", Москва

Груздева А.Н., Хамизов Р.Х.

Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Подгорная Е.Б.

Военно-медицинская академия им. С.М.Кирова, С.-Петербург

Поступила в редакцию 1.10.2010 г.