

Груздева Александра Николаевна – к.х.н., научный сотрудник лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН, Москва

Gruzdeva Alexandra N. – Cand.Sci. (Chem), researcher of the Laboratory of sorption methods, GEOKhI RAS, Moscow, e-mail: alexgruzdeva@yandex.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

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

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

УДК 541.183.123.2

Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе

Подгорная Е.Б.

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

Крачак 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

Поступила в редакцию 1.10.2010 г.

Аннотация

Представлены результаты исследований по апробации нового подхода к разделению смесей электролитов методом "удерживания кислоты" (Acid Retardation) с использованием колонок, в которых слой анионита заполнен органической жидкостью, несмешиваемой с водой, и водными растворами. На примерах разделения компонентов модельных смесей, содержащих азотную кислоту и ее соли, а также натурального раствора кислотного разложения костной ткани на анионите АВ-17 в нитратной форме показана перспективность предложенного подхода для пробоподготовки в химическом анализе, в частности, для эффективного уменьшения кислотности растворов разложения трудно разлагаемых проб. На основании анализа выходных кривых сорбции-десорбции макрокомпонентов раствора костного минерализата в повторяющихся экспериментах проведена проверка предложенного подхода на воспроизводимость результатов.

Ключевые слова: пробоподготовка, анализ, электролиты, сорбция, разделение смесей

The results of studies are presented for testing a new approach to the Acid Retardation method in which the separation of electrolyte mixtures is realized in columns with anion-exchanging bed filled with organic liquid immiscible with water and aqueous solutions. Results of separation of model solutions containing nitric acid and its salts, as well as of real solution of the digestion of bone tissue, on the anion exchanger AV-17 in the nitrate form show the proposed approach to be promising for sample preparation in chemical analysis. In particular, it can be used for efficient reduce of the acidity of solutions after decomposition of hardly decomposed materials. The proposed approach is tested on the reproducibility of results by analyzing the break-through curves of macro-components of the bone decomposition solution in repeated sorption and desorption experiments.

Keywords: sample preparing, analyses, electrolytes, sorption, separation of mixes

Введение

Для определения содержания микрокомпонентов в трудно разлагаемых пробах, например, костных тканях или геологических породах, широко используют комбинированные схемы анализа. Такие схемы, как правило, включают ряд последовательных стадий: а) кислотного разложения проб, например, с использованием автоклавов или СВЧ-печей [1,2]; б) удаления излишков кислот с целью получения жидких проб со слабокислой или нейтральной средой; в) сорбционного концентрирования компонентов; г) определения компонентов инструментальными или иными методами непосредственно в фазе сорбента или в фазе концентрированного раствора, полученного предварительной обработкой сорбента десорбирующими агентами [3-5]. Стадия б) необходима, когда величина рН среды значима для дальнейшего хода анализа. Для сорбционных процессов она важна в связи с тем, что избыточная концентрация кислот в анализируемых растворах препятствует концентрированию микрокомпонентов. В аналитической практике используются различные традиционные методы отделения излишков кислот, например, контролируемое выпаривание или нейтрализация. Первый из этих методов характеризуется большой трудоемкостью, второй - необходимостью повышения общей минерализации анализируемого раствора, что также нежелательно для сорбционного концентрирования.

В данной работе предлагается подход, лишенный указанных недостатков. Он основан на использовании предложенного еще в 60-х годах прошлого века метода "удерживания кислоты" (Acid Retardation) [6], который реализуется следующим образом: при пропускании раствора смеси кислоты и ее соли через анионит в той же ионной форме, что и общий анион компонентов, последние разделяются за счет более сильного удерживания кислоты в слое ионита. Данный метод впоследствии был развит в работах Н.Б. Ферапонтова [7] и назван ионитно-экстракционным методом разделения. Им же было показано, что можно также осуществлять разделение солей и щелочей с помощью катионитов с общим катионом. Наконец, им впервые была показана возможность разделения смесей электролитов на сверхсшитых сорбентах, не содержащих заряженных функциональных групп [8]. В последнее время были опубликованы работы В.А. Даванкова (создателя таких сорбентов) и его соавторов [9,10], в которых на множестве новых примеров были продемонстрированы дополнительные возможности разделения электролитов. Метод удерживания кислот [6], как было показано в свое время К. Брауном [11], становится эффективным для практического применения при обеспечении определенных условий проведения процесса, позволяющих исключить в слое ионита свободный объем, доступный для воды и перерабатываемых электролитов. В частности, это достигается при использовании специальных аппаратов, в которых сорбционный слой из одинаковых зерен малого размера находится под большим давлением.

Отличительная особенность предлагаемого нами подхода состоит в использовании сорбционной системы с двумя жидкими фазами: органической и водной [12], что позволяет более простым способом исключить наличие свободного пространства, занимаемого перерабатываемым раствором в разделительной колонке. Для химико-аналитической практики это обеспечивает нетрудоемкую методику пробоподготовки с получением в процессе разделения концентрационных зон с пониженным содержанием кислоты при содержании определяемых солевых компонентов, равном их концентрациям в исходном анализируемом растворе.

В данной статье предлагаемый подход демонстрируется на примерах разделения кислот и солей в модельных растворах, в том числе, в растворе кислотного разложения нефелинового концентрата, и в реальном высокоминерализованном растворе после кислотного разложения нативной костной ткани. Последняя задача чрезвычайно важна для судебной медицины. Во многом это обусловлено принципиальной возможностью дифференциации этно-территориальных групп населения по вариациям элементного состава костной ткани, показанной в 80-х годах В.Н. Звягиным [13]. Это делает, например, возможной разработку методов дифференциации останков погибших, особенно, в случаях их смешения, и сужение круга экспертного поиска путем определения индивидуализирующих признаков при решении задач идентификации личности [14]. Существуют различные подходы к химико-аналитическому обеспечению таких исследований [15].

В данной работе не ставилась задача разработки конкретных методик пробоподготовки для количественного анализа трудно разлагаемых материалов. Главной целью исследований была проверка предложенного подхода на воспроизводимость результатов сорбционного разделения кислот и солей, в основном, на примере некоторых легко определяемых компонентов высокоминерализованных растворов.

Эксперимент

В работе использовали промышленный сильноосновный анионит АВ-17х8 с размерами зерен 0,75-1,00 мм, который предварительно обрабатывали в динамическом режиме растворами соляной кислоты и щелочи (последовательно), а затем переводили в NO_3 -форму 1 М раствором азотной кислоты и тщательно отмывали деионизованной водой. Ионит в виде водной суспензии переносили в стеклянные колонки, снабженные фильтрующим устройством, позволяя стечь воде при одновременном осаждении зерен до образования плотного слоя, не содержащего воды выше его верхней границы. Слой анионита в каждой колонке дополнительно поджимали сверху, вводя в колонку небольшой кусок поролона, плотно примыкающий к ее стенкам. Воду из свободного порозного пространства слоя анионита в колонках вытесняли чистым деканолом. Для этого через каждую из колонок в направлении сверху вниз пропускали деканол до тех пор, пока вся вода не вытеснялась из слоя ионита и деканол не начинал попадать в носик колонки (в свободный объем воды под слоем), после чего закрывали колонки на выходе. Высота слоя ионита в каждой из колонок практически не менялась, а объем деканола в ней с хорошей точностью соответствовал свободному объему при порозности $\varepsilon = 0,38$ (значение предварительно определяли независимым методом [14, стр. 53]). В каждую из колонок добавляли дополнительное количество деканола, чтобы над слоем ионита выше поролона находился некоторый дополнительный объем органической жидкости. После проведения этих операций колонки готовы к работе. В ходе разделительных экспериментов, особенно в их начале, наблюдался вынос небольших объемов деканола из колонок. В этих случаях фильтрат собирали, деканол отделяли на делительной воронке от водного фильтрата и возвращали в соответствующую колонку. Характеристики использованных ионообменных колонок, а также загрузок анионита и органической жидкости приведены в таблице 1.

Таблица 1. Характеристики колонок, заполненных анионитом АВ-17 в NO₃ - форме и деканолом

№ колонки	Высота слоя (<i>l</i>), см	Сечение колонки (<i>S</i>), см ²	Объем слоя ионита (ω), см ³	Содержание деканола в слое, см ³	Свободный объем под слоем, см ³
1	21	0,95	19,95	7,5	1,0
2	20	5,96	119,20	45,0	4,5
3	25	1,00	25,00	9,5	1,2

Исследования проводили с использованием исходных рабочих растворов, названия и составы которых по основным компонентам приведены в таблице 2.

Таблица 2. Составы разделяемых растворов по макрокомпонентам и некоторым микрокомпонентам

№	Наименование	Содержание компонентов, моль/л					
		HNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	NaNO ₃	Mg(NO ₃) ₂	KNO ₃	Al(NO ₃) ₃
1	Модельный раствор 1	1,20	-	1,65	-	1,00	-
2	Модельный раствор 2	1,20	1,00	1,65	-	-	-
3	Модельный раствор 3	1,20	-	1,65	-	-	1,00
4	Модельный р-р кислотн. выщелачив. нефелина.	1,39	-	0,92	-	0,25	1,03
5	Модельный р-р кислотн. озоления костной ткани	5,90	1,75	-	-	1,0·10 ⁻³	1,0·10 ⁻³
6	Натурный р-р кислотн. озоления костной ткани	6,20	2,38	0,12	0,12	1,6·10 ⁻³	1,2·10 ⁻³

Модельный раствор кислотного выщелачивания нефелинового концентрата (№ 4) готовили с использованием данных по составам реальных растворов, представленных Компанией "Акрон" (г. Великий Новгород). Модельный раствор кислотного озоления (минерализата) костной ткани (№5) готовили на основании данных, представленных лабораторией геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН. Натурный раствор минерализата (№ 6) получали методом мокрого озоления кости в соответствии с процедурой, близкой к методике, описанной ранее [15, стр.27]. Образцы костной ткани (фрагменты бедренной кости человека) были предоставлены кафедрой судебной медицины Военно-медицинской Академии (г. С.-Петербург). В химический стакан из термостойкого стекла помещали 100 г костного материала в виде небольших осколков размерами меньше 1 см и заливали 250 мл концентрированной (14 М) азотной кислоты. Стакан помещали в теплую воду и проводили медленный процесс обработки кислотой на водяной бане, в которой поддерживали температуру не более 50⁰С (на воздухе, под тягой). В течение 8 часов добивались эффекта полного разрушения и растворения костей. В ходе процесса наблюдалось неинтенсивное выделение двуокиси азота. Разложенная проба после отгонки представляла собой 200 мл желтоватого прозрачного раствора без нерастворившихся частиц на дне и стенках стакана.

Эксперименты по сорбционному разделению электролитов проводили с использованием подготовленных ионообменных колонок в две последовательные стадии. На первой стадии процесс осуществляли в режиме прямого фронтального анализа, для чего соответствующие растворы смесей кислоты и ее солей пропускали

через колонки до достижения равновесия (уравнивания составов на входе и выходе из колонки). На следующей стадии процесс осуществляли в режиме обратного фронтального анализа, для чего через колонку пропускали деионизованную воду до полного вытеснения (десорбции) кислоты. После такого цикла сорбции-десорбции система приходила в исходное состояние, что позволяло при необходимости повторить эксперимент по разделению компонентов. Фильтраты, выходящие из колонки на разных стадиях, собирали, определяли содержания в них кислоты и солей, и по полученным данным строили выходные кривые сорбции или десорбции компонентов. При отсутствии свободного объема в слое ионита, заполненного деканолом, деионизованную воду и растворы, независимо от их плотности, пропускали через колонки в направлении сверху вниз. Условия экспериментов приведены далее в подписях под рисунками.

Для анализа растворов применяли методы кислотно-основного и комплексонометрического титрования, атомной эмиссии и абсорбции с использованием спектрометров AAS-1N (Германия) и ETAAS SOLAAR MQZ (Thermo Electron Corp., USA), атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой на спектрометре IRIS Intrepid II XDL (Thermo Electron Corp., USA), а также рентгеноспектрального флуоресцентного анализа с использованием спектрометра "СПЕКТРОСКАН - V" (НПО "Спектрон", г. С.-Петербург). Погрешности аналитических методик в условиях их применения в работе составили: для титриметрии - не более 1-1,5 %, для атомно-эмиссионного, атомно-абсорбционного и рентгенофлуоресцентного анализов - не более 5-10 %.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены выходные кривые сорбции и последующей десорбции кислоты и солей, полученные для раствора смеси HNO_3 - NaNO_3 - KNO_3 . В ходе проведения каждой из этих стадий разделения компонентов в колонке находятся две жидкие несмешивающиеся фазы.

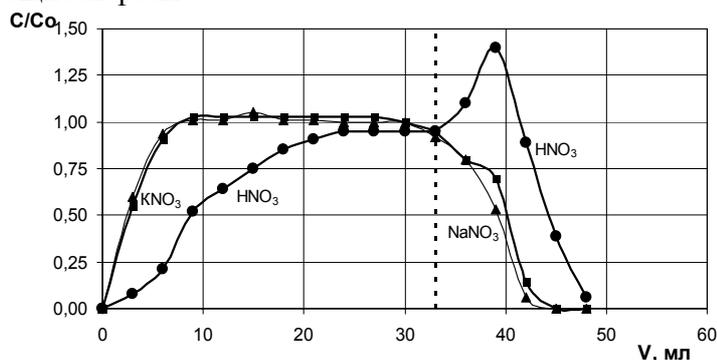


Рис. 1. Выходные кривые сорбции компонентов из модельного раствора 1 на колонке 1 и соответствующие кривые десорбции водой. Скорость пропускания раствора и воды через колонку 0,5 мл/мин. Пунктирная линия разделяет участки, соответствующие прямому и обратному фронтальному анализу

Отличительной особенностью представленных данных, в отличие от результатов аналогичных экспериментов, полученных с использованием обычного слоя анионита [7] (незаполненного органической жидкостью), является отсутствие на выходных кривых прямого и обратного фронтального анализа участков, соответствующих выводу воды или растворов из свободного объема слоя ионита.

Благодаря этому, при прочих равных условиях, существенно сокращается продолжительность циклического процесса (в расчете на суммарный объем пропущенных через колонку растворов).

Процесс разделения компонентов в исследованной системе не является достаточно эффективным для использования в аналитической пробоподготовке. Нельзя выделить участок выходных кривых сорбции компонентов, где существенно снижена кислотность при содержании солей, соответствующем их концентрациям в исходном растворе. Более эффективное разделение, как видно из графиков, представленных на рис.2 и рис. 3, наблюдается для смесей кислоты и ее солей, в которых, по крайней мере, один из солевых компонентов образован двух- или трехзарядным катионом металла.

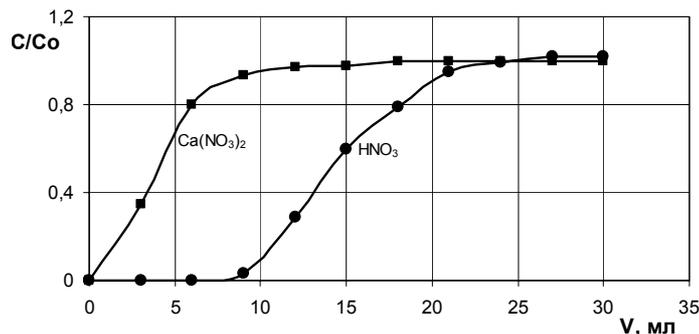


Рис. 2. Выходные кривые сорбции компонентов из модельного раствора 2 на колонке 1. Скорость пропускания раствора через колонку 0.5 мл/мин

Выходные кривые для нитрата натрия на этих рисунках не приведены, они весьма близки к кривым для показанных солевых компонентов. Из сравнения приведенных данных следует, что более высокий заряд катиона металла, образующего нитратную соль, присутствующую в растворе азотной кислоты, способствует большему ее удерживанию (сорбции) анионитом. Такой результат соответствует полученным нами ранее данным сравнительного анализа влияния катионов на сорбцию кислоты в методе Acid Retardation с использованием обычных слоев анионита в водной среде [16].

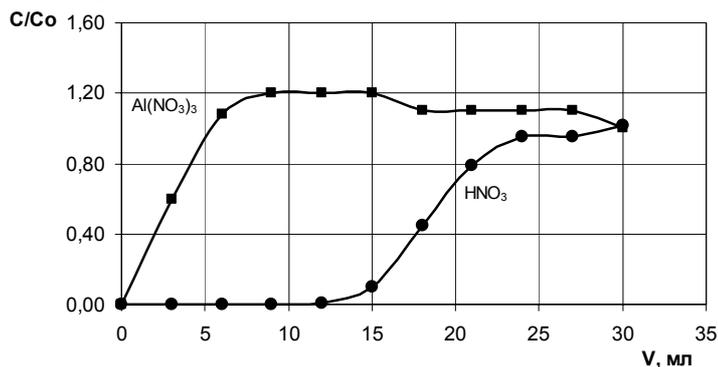


Рис. 3. Выходные кривые сорбции компонентов из модельного раствора 3 на колонке 1. Скорость пропускания раствора через колонку 0.5 мл/мин

Трудно разлагаемые пробы, как правило, содержат многозарядные катионы, и их присутствие в кислотном растворе после их разложения, позволяет предполагать возможность использования предлагаемого подхода для снижения кислотности растворов в пробоподготовке. Результаты, представленные на рис. 4 и 5, демонстрируют возможность эффективного разделения компонентов растворов,

полученных кислотной обработкой трудно разлагаемых материалов неорганического и биологического происхождения. На рис. 4, где показаны данные, полученные для модельного раствора кислотного выщелачивания нефелина, приведены пунктирные линии 1, 2, 3. Линия 3 разделяет участки кривых, соответствующие стадиям сорбции и десорбции. Между линиями 1 и 2 выбран участок, которому соответствуют фракции фильтрата стадии сорбции, характеризующиеся необходимыми для аналитической пробы свойствами: концентрации макрокомпонентов близки к их содержанию в исходном растворе ($c_{Me}/c_{Me,0} \approx 1$), при этом кислотность растворов снижена более чем на порядок $c_H \ll c_{H,0}$.

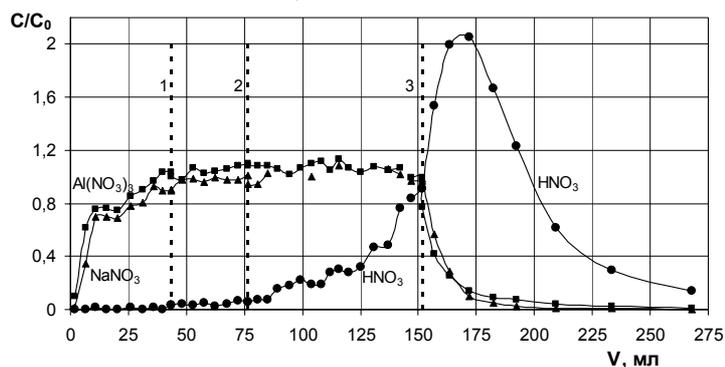


Рис. 4. Выходные кривые сорбции и десорбции компонентов в опыте с модельным раствором выщелачивания нефелинового концентрата с использованием колонки 2. Средняя скорость пропускания раствора и воды через колонку 4.4 мл/мин

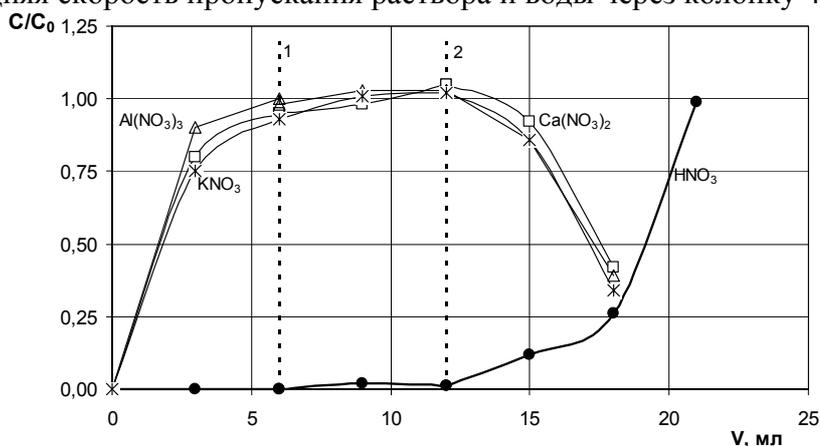


Рис. 5. Выходные кривые сорбции компонентов из модельного раствора разложения костной ткани на колонке 3. Скорость пропускания раствора - 0.2 мл/мин

Объединенный раствор из указанных фракций может быть, например, без дополнительного разбавления направлен на анализ для определения микрокомпонентов с использованием ряда аналитических инструментов, включая атомную абсорбцию и эмиссию (в том числе с ИСП), а также масс-спектрометрию с ИСП. Для повышения чувствительности комбинированного метода и расширения ассортимента определяемых микрокомпонентов такой раствор может быть направлен на стадию сорбционного концентрирования на селективных комплексобразующих сорбентах, используемых в аналитической практике [2].

На рис. 5 показаны данные по сорбции компонентов, полученные в эксперименте с модельным раствором минерализата костной ткани. Здесь также

линиями 1 и 2 ограничен участок для выбора удобной для дальнейшей работы аналитической пробы, в которой солевые компоненты содержатся в средних концентрациях, практически равных соответствующим концентрациям в исходном анализируемом растворе.

Таким образом, предложенный подход может найти применение для снижения кислотности сильнокислого раствора катионов металлов, полученного разложением трудно анализируемого твердого образца в ходе аналитической пробоподготовки и предназначенного для прямого инструментального анализа или дальнейшего сорбционного концентрирования и аналитического определения микроэлементов, например, металлов.

Для оценки возможности практического применения предложенного метода прежде всего следует оценить его воспроизводимость. С этой целью были определены некоторые метрологические характеристики метода, для чего проводили три последовательных цикла сорбции-десорбции с использованием натурального раствора костного минерализата. Соответствующие выходные кривые для стадии сорбции и кривые, полученные в ходе одного рабочего цикла для стадии десорбции, представлены на рис. 6 и рис. 7.

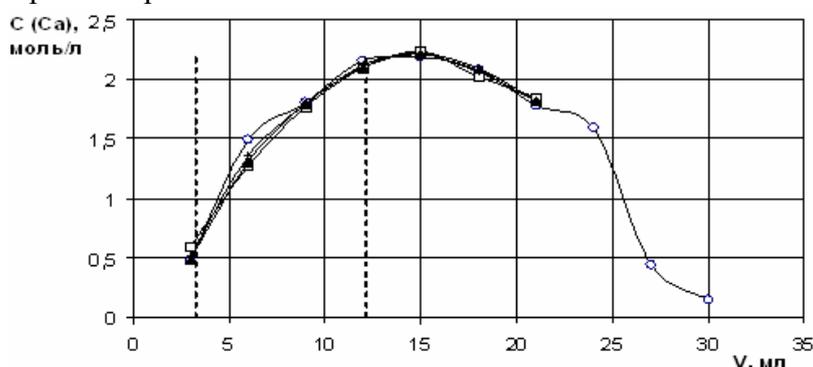


Рис. 6. Изменение концентрации нитрата кальция в ходе проведения повторяющихся циклических процессов сорбции-десорбции на колонке 1 с использованием натурального раствора минерализата костной ткани. Скорость пропускания раствора и воды - 0,5 мл/мин

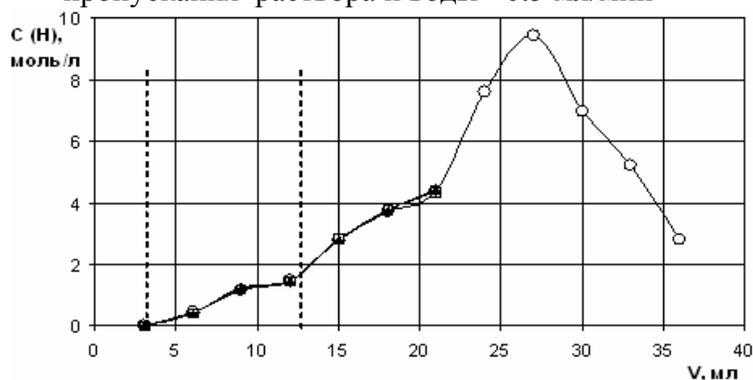


Рис. 7. Изменение концентрации азотной кислоты в ходе проведения повторяющихся циклических процессов сорбции-десорбции на колонке 1 с использованием натурального раствора минерализата костной ткани. Скорость пропускания раствора и воды - 0,5 мл/мин

Изменение концентрации катионов в исследуемом растворе наблюдали по основным макрокомпонентам минерализата в связи с наибольшей легкостью определения концентраций кальция и кислоты в пробах фильтрата.

Воспроизводимость методики характеризуется разбросом повторных результатов определения каждого из компонентов, а именно, его концентраций c_i (при i -ом определении в серии из n измерений) относительно среднего значения этих концентраций \bar{c} .

Вследствие случайных погрешностей оценивали указанный разброс по значению вероятного стандартного отклонения S и относительного стандартного отклонения S_r :

$$S = \sqrt{\sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c})^2 / (n-1)} \quad (1)$$

$$S_r = S/\bar{c} \quad (2)$$

Результаты расчетов, свидетельствующие о хорошей воспроизводимости метода, приведены в таблицах 3 и 4. В первых двух колонках таблиц приведены номера и соответствующие объемы проб фильтрата на стадиях сорбции в повторяющихся экспериментах. В двух последних колонках приведены абсолютные значения случайных погрешностей для доверительной вероятности 0,95 ($\Delta(0,95)$), а также соответствующие значения относительных погрешностей (Δ/\bar{c}).

Таблица 3. Данные для выходных кривых сорбции $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ из раствора костного минерализата по трем независимым сериям

№ пробы	V , мл	\bar{c} , моль/л	S , моль/л	S_r	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{c}
1	3	0,520	0,06	0,12	0,002	0,43
2	6	1,357	0,12	0,09	0,004	0,31
3	9	1,787	0,02	0,01	0,001	0,04
4	12	1,920	0,03	0,02	0,001	0,07
5	15	2,246	0,08	0,04	0,003	0,13
6	18	2,031	0,06	0,03	0,002	0,10
7	21	1,813	0,03	0,02	0,001	0,06

Таблица 4. Данные для выходных кривых сорбции кислоты из раствора костного минерализата по трем независимым сериям

№ пробы	V , мл	\bar{c} , моль/л	S , моль/л	S_r	$\Delta(0,95)$	Δ/\bar{c}
1	3	0				
2	6	0,407	0,03	0,08	0,001	0,27
3	9	1,193	0,03	0,03	0,001	0,09
4	12	1,453	0,03	0,02	0,001	0,08
5	15	2,800	0,02	0,01	0,001	0,03
6	18	3,753	0,05	0,01	0,002	0,05
7	21	4,393	0,03	0,01	0,001	0,03

Обращает на себя внимание, что зависимости, представленные на рис. 6 и 7, имеют определенные качественные отличия от приведенных на рис. 5 выходных кривых для модельного раствора. При разделении солей и кислоты в реальных растворах костного минерализата концентрация нитрата кальция не достигает равновесных величин (как это ожидалось) в первых фракциях выходящего из колонки раствора. Кроме того, в этих же фракциях, соответствующих области, ограниченной вертикальными линиями на рис. 6 и 7, концентрация кислоты

оказывается существенно больше, чем в аналогичном опыте для модельного раствора. Химический анализ показывает, что это связано с большим содержанием фосфатов в растворе костного минерализата. В опытах с разделением солей и кислоты наблюдается образование мути в первых фракциях растворов и осаждение фосфата кальция при их длительном хранении. Потенциометрическое исследование, проведенное вместе с химическим анализом, показывает также, что в этих фракциях практически нет азотной кислоты, а расход щелочи при кислотном-основном титровании связан с более слабой фосфорной кислотой и ее кислыми солями. Представляет интерес проверить, насколько такие эффекты, которые могут проявляться на стадии пробоподготовки при использовании метода удерживания кислоты, могут влиять на правильность последующего элементного анализа, особенно, на определение микрокомпонентов. В таблице 5 дано сравнение данных по содержанию компонентов в исходном растворе костного минерализата и в аликвоте, взятой из объединенных фракций раствора, соответствующих области, ограниченной вертикальными линиями на рис. 6 и 7.

Таблица 5. Сравнение данных по содержанию компонентов в исходном растворе костного минерализата и растворе после отделения азотной кислоты

Растворы	Концентрация элементов, мг/л														
	Ca	P	S	Na	Mg	Sr	Zn	Al	Si	B	Zr	Ti	Cu	Cd	Mo
Исходн.	94800	48200	408	2730	1400	42	51	43	18	3,3	0,5	0,7	0,4	0,12	0,2
Обработ.	36800	20750	249	3210	1180	36	42	32	24	3,5	0,6	0,5	0,5	0,10	0,2
Разн. в %	-61	-57	-39	17,6	15,7	14,3	17,6	26,6	33,3	6,1	20	28,5	25	16,6	0,0

Как видно, кроме концентраций кальция, фосфора и серы, существенное снижение которых при отделении кислоты связано с образованием трудно растворимых солей, разброс данных по остальным компонентам (за несколькими исключениями) находится в границах двойного значения максимальной погрешности метода атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой, что свидетельствует о хороших аналитических перспективах метода.

Заключение

Разделение компонентов растворов кислот и их солей по методу удерживания кислоты (Acid Retardation) можно проводить в сорбционных системах с двумя жидкими фазами: постоянно находящейся в колонке органической жидкостью, заполняющей порозное пространство слоя ионита, и пропускаемыми через колонку водой или водными растворами, образующими вторую жидкую фазу, несмешивающуюся с органической жидкостью. Апробация такого подхода к разделению компонентов ряда растворов, содержащих азотную кислоту и некоторые нитратные соли металлов, на анионите АВ-17х8 в нитратной форме показывает, что никаких качественных изменений в закономерностях разделения по сравнению с изученными ранее аналогичными процессами с использованием колонок с ионитом без органической жидкости не наблюдается. В то же время использование сорбционных систем, в которых практически отсутствуют свободные объемы, дает некоторые методические преимущества, важные для аналитической практики. Возможно использование простых колоночных методик с пропуском жидкостей сверху вниз при исключении размывающих эффектов за счет продольной дисперсии, можно работать с малыми объемами проб (существенно меньшими, чем свободные

объемы колонок), существенно сокращается длительность экспериментов (общее число колоночных объемов пропускаемых жидкостей). Изученные примеры разделения компонентов смешанных растворов показывают, что предложенный подход обеспечивает нетрудоемкую методику пробоподготовки для последующего химического анализа, а именно, снижения кислотности растворов, полученных при обработке трудно разлагаемых проб неорганической и биологической природы. Статистическая обработка результатов повторяющихся экспериментов по сорбции и десорбции компонентов натуральных растворов кислотного разложения костной ткани с использованием слоя анионита, заполненного деканолом, показывает их хорошую воспроизводимость, что свидетельствует о перспективности предложенного подхода.

Авторы выражают благодарность старшему научному сотруднику лаборатории геохимии и аналитической химии благородных металлов ГЕОХИ РАН к.х.н. О.А. Тютюнник за помощь в проведении анализов методами атомной абсорбции с электротермическим возбуждением и атомной эмиссии с индуктивно-связанной плазмой.

Список литературы

1. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования. // Успехи химии. 2002. Т.71. С.327-340.
2. Кубракова И.В., Хамизов Р.Х. Использование микроволнового нагрева для быстрого определения кинетических параметров реакций. Кинетика разложения органических веществ азотной кислотой. // Известия РАН. Сер. хим. 2005. Вып.6. С. 1371-1375.
3. Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И. Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе. М. Наука. 2007 г. 320 с.
4. Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. // Журн. аналит. химии. 2007. Т. 62. № 7. С. 679-695.
5. Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Цизин Г.И., Тихонов Н.А., Кумахов М.А. Высококочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы. //Журн. аналит. химии. 2009. Т. 64. № 9. С. 939-943.
6. 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.
7. 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.
8. 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. 298с.
9. Davankov V., Tsyurupa M., Blinnikova Z., Pavlova L. Self-concentration effects in preparative SEC of mineral electrolytes using nanoporous neutral polymeric sorbents. // J. Sep. Sci. 2009. V.32. No 1. P. 64-73.

10. Блиникова З.К. Препаративная фронтальная эксклюзионная хроматография неорганических электролитов на нанопористом сверхсшитом полистироле. Дисс. ...канд. хим. наук. Москва. ИНЭОС РАН. 2009 г.

11. Brown C.J. Fluid treatment method and apparatus. US Patent No 4673507, June 16, 1987.

12. 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.

13. Звягин В.Н., Салтыков Н.С., Филатова Л.И. Методика соотносительной математической обработки результатов спектральных исследований. //Лабораторные исследования объектов судебно-медицинской экспертизы с диагностическими и идентификационными целями. Горький. 1985. С. 91-95.

14. Звягин В.Н., Иванов В.К., Куликов А.Ю. Установление видовой принадлежности костного вещества. // Методические рекомендации № 94/264. М. 1996. 17 с.

15. Хамизов Р.Х., Кумахов М.А., Михин В.А., Болотоков А.А. Новый подход к химико-аналитическому обеспечению идентификации личности на основе элементного анализа костной ткани. //Современные проблемы медико-криминалистических, судебно-химических и химико-токсикологических экспертных исследований (Под. ред. В.А. Клевно), М.: РИО ФГУ "РЦСМЭ".2007. С. 137-140.

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

17. Назаров Г.Н., Макаренко Т.Ф. Методы спектрального анализа в судебной медицине. М.: МНПП ЭСИ. 1994. 360 с.

18. Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Познухова В.А., Подгорная Е.Б., Дурнайкин В.А. Основные закономерности разделения электролитов в методе "Удерживания кислоты" (Acid Retardation). I. Влияние природы катиона на сорбцию кислот и их солей из бинарных растворов. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. В печати.

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

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

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

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

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

Khamizov Ruslan Kh. – sorption methods, GEOkHI RAS, Moscow, e-mail: khamiz@geokhi.ru