



УДК 541.183.123.2

Методы математического моделирования процессов сорбционного концентрирования и разделения и возможности их использования в анализе растворов

Хамизов Р.Х.

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

Поступила в редакцию 14.10.2011 г.

Аннотация

Рассмотрены проблемы и возможности использования математического моделирования сорбционных процессов в неорганическом анализе на примерах: выбора рациональных условий сорбционного концентрирования в динамическом режиме в комбинированных схемах анализа; апробации кинетического подхода, не требующего количественного извлечения определяемых компонентов, с использованием концентрирования в тонком слое; контроля за сточными водами предприятий при возникновении скрытых залповых сбросов. На этих примерах продемонстрированы известные и новые решения прямых и обратных задач динамики сорбции и возможности использования моделирования не только как вспомогательного средства, но и как необходимой стадии аналитической процедуры.

Ключевые слова: сорбция, концентрирование, разделение, динамика, прямые и обратные задачи

The problems and prospects for using mathematical modeling of sorption processes in inorganic analysis are considered with the use of examples: the choice of rational conditions for preconcentration in a dynamic mode in the combined analysis schemes; testing the kinetic approach that does not require quantitative extraction of analytes and uses the concentration in the thin layers; control of waste waters in the event of hidden volley discharges. These examples demonstrate the known and new solutions of direct and inverse problems of sorption dynamics and possibilities of modeling not only as an aid, but also as a necessary stage of the analytical procedure.

Keywords: sorption, concentration, separation, dynamics, direct and inverse problems

Введение

Сегодня сорбционные методы настолько широко используются в анализе, что нет даже возможности их перечисления. Например, жидкостная хроматография представляет собой отдельную область науки, теория и практика которой развивается громадным сообществом исследователей, публикующих ежегодно большое количество работ, в том числе, в области математического моделирования процессов концентрирования и разделения в сорбционных колонках. Можно только рекомендовать молодым ученым следить за соответствующими публикациями в области хроматографии.

В последние десятилетия окончательно сформировалось самостоятельное научное направление в аналитической химии, которое можно сформулировать как сорбционное концентрирование в комбинированных методах анализа [1-3]. Комбинированные схемы анализа растворов, включающие предварительное концентрирование аналита и его определение в фазе сорбента или в жидком концентрате, полученном при последующей десорбции, широко используются для снижения пределов обнаружения микроэлементов. Наиболее распространенным приемом для осуществления стадии предварительного концентрирования является использование динамических (колоночных или мембранных) методов. При этом добиваются количественного извлечения микрокомпонентов из анализируемого раствора, что позволяет использовать данные о содержании компонентов в соответствующих фазах после концентрирования для получения искомым аналитических характеристик. Для выбора рациональных условий концентрирования, обеспечивающих высокую степень заполнения слоя сорбента при незначительном "проскоке" определяемого микрокомпонента, но при возможно больших скоростях пропускания раствора, используются математические модели динамики сорбции. При этом решается т.н. прямая динамическая задача - построение (при известных коэффициентах модели, а также начальных и граничных условиях) концентрационных профилей в колонке и/или выходных кривых сорбции, представляющих собой зависимости концентрации компонента в выходящем из колонки растворе от времени или объема фильтрата. Первый раздел данной статьи посвящен проблемам математического моделирования для оптимизации сорбционного концентрирования в комбинированных схемах анализа.

Современные представления о равновесии и динамике сорбционных процессов не противоречат возможности подхода, в котором на стадии концентрирования не достигается количественного извлечения определяемых элементов из исходного анализируемого раствора. Например, могут быть выбраны условия сорбционного концентрирования, когда состав исходного раствора остается практически неизменным. При условии достижения химического равновесия пересчет измеряемых концентраций микрокомпонентов в сорбенте на их содержание в растворе может быть сделан с использованием характеристических значений коэффициентов распределения. Однако теория кинетики сорбции предсказывает, что взаимно однозначное соответствие между концентрациями микрокомпонентов в фазах имеет место и в ходе сорбционного процесса, когда равновесие еще не достигнуто. Теоретическое и экспериментальное изучение возможностей применения такого подхода весьма актуально для расширения условий использования комбинированных схем анализа, в частности, дальнейшей миниатюризации концентрирующих систем, вовлечения в аналитическую практику большего количества сорбционных материалов, а также сокращения времени анализа за счет интенсификации стадии концентрирования. Второй раздел данной статьи посвящен краткому описанию такого "кинетического" подхода на примере схемы анализа, включающей предварительное концентрирование микрокомпонентов в "тонких" слоях сорбентов с последующим рентгенофлуоресцентным определением этих компонентов в твердой фазе [4]. Для того чтобы справиться с такой аналитической проблемой, требуется решение прямых и обратных задач кинетики сорбции. Математические модели в этом случае используются не для оптимизации условий эксперимента, они являются прямой составной частью аналитической процедуры определения искомым концентраций.

Третий раздел статьи посвящен использованию возможностей решения т.н. обратных задач динамики сорбции. Чаще всего эти задачи решают, для того чтобы

находить трудно определяемые равновесные и кинетические коэффициенты моделей (реальные их значения в динамических условиях) по известным экспериментально полученным концентрационным профилям или выходным кривым. Полученные с использованием нескольких экспериментальных результатов значения коэффициентов модели могут быть потом использованы для решения любого количества прямых задач при варьируемых экспериментальных условиях, например, для оптимизации процессов концентрирования в анализе [5]. Однако мы рассматриваем в статье другую весьма интересную возможность решения обратных задач динамики сорбции не с целью нахождения коэффициентов модели, а с целью восстановления неизвестных граничных условий. Представим себе ситуацию, когда граничные условия (концентрации на входе в колонку) непостоянны и неизвестны, например, случай, когда, на фоне какого-то постоянно протекающего через сорбционный слой раствора, в неизвестные моменты времени в колонку попадают концентрационные импульсы каких-то микрокомпонентов. В колонке происходит не только концентрирование, но и формирование определенных концентрационных профилей этих компонентов (что напоминает их хроматографические пики, расположенные на определенных расстояниях от входа). Ставится задача восстановления граничных условий на основе анализа таких профилей. Именно эту проблему надо решать для контроля сточных вод, в частности, "скрытых (ночных) залповых сбросов" многих промышленных предприятий, например, гальванических производств. Подобные системы, доступные только для надзорных органов, в виде небольших колонок и специальных прокачивающих средств, расположенные в створах стоков или в близкорасположенных точках в естественных водных потоках, иногда называют системами типа "экологический полицейский" или "экологический сторож" [6,7]. Понятно, что здесь мы решаем дополнительную задачу, которая пока еще очень редко ставится в аналитической химии: ответить не только на вопросы "что?" и "сколько?", но и на вопрос "когда?". Математические модели при решении таких задач также являются необходимой и прямой составной частью соответствующих аналитических процедур.

Математические модели для оптимизации процессов предварительного концентрирования в колонках

Среди первых отечественных публикаций, стимулировавших интерес химиков-аналитиков к вопросам математического моделирования сорбционных процессов, показавших нетривиальность выбора рациональных условий их проведения, а также сделавших понятными алгоритмы моделирования и оптимизации, следует отметить две небольшие статьи, опубликованные сотрудниками лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН и их соавторами в начале 70-годов [8,9].

Для того чтобы наглядно представить, в чем состоит задача выбора условий сорбционного концентрирования для решения химико-аналитической задачи, обратимся к рис.1, на котором схематично представлены некоторые возможные концентрационные профили определяемого компонента, формируемые в колонке со слоем селективного сорбционного материала. В принципе, мы могли бы получить подобные экспериментальные зависимости с использованием колонки со специальными миниатюрными пробоотборниками, или колонки с тонкими рентгено - прозрачными стенками (при определении не слишком легких элементов), или иными способами. Ниже будет показано, что такие зависимости легко

рассчитываются с помощью математических моделей. Здесь же мы приводим рисунок только для иллюстрации наших рассуждений.

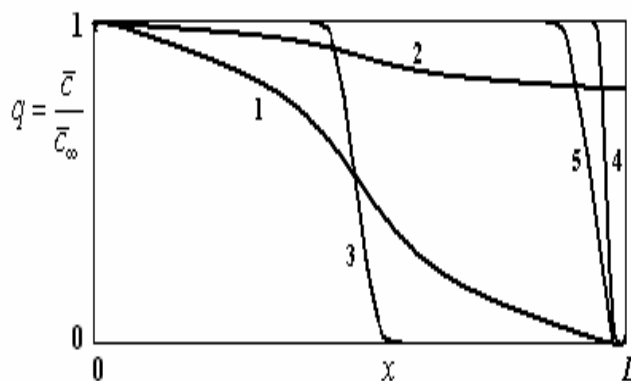


Рис. 1. Концентрационные профили определяемого компонента в слое сорбента в колонке, получаемые в сорбционных экспериментах при различных значениях скорости (v) и времени (t) пропускания раствора при прочих равных условиях: 1 - (v_1, t_1) ; 2 - (v_1, t_2) ; 3 - (v_2, t_1) ; 4 - (v_2, t_2) ; 5 - (v_3, t_3) .

x - координата вдоль оси колонки ($x = 0$ - вход, $x = L$ - выход из колонки);
 $q = \bar{c} / \bar{c}_\infty$ - степень заполнения слоя ($\bar{c}_\infty = f(c_0)$ - концентрация в сорбенте, равновесная концентрации компонента в исходном растворе)

Зависимости на рис.1 даны в концентрациях компонента в фазе сорбента, хотя, в принципе, они могут быть также даны в виде концентраций в контактирующем растворе в пределах колонки или в виде суммы концентраций в обеих фазах. Все зависит от того, что и как мы могли бы измерять. В любом случае, мы видим, что условия опыта: (v_1, t_1) , при которых получена зависимость 1, не являются рациональными для предварительного концентрирования и последующего инструментального анализа. Возможности концентрирования на используемом сорбционном материале не реализованы, слой сорбента в колонке не используется почти на половину. Можно попытаться продолжить пропускание раствора при сохранении скорости, но тогда при (v_1, t_2) мы получим профиль 2, который также нас не устраивает, потому что $q \gg 0$ при $x = L$, из чего следует, что "давно" имел место проскок компонента, что неприемлемо для анализа. Можно вести эксперимент при другой скорости пропускания раствора, и тогда мы получим зависимости 3 и 4 при условиях: (v_2, t_1) и (v_2, t_2) , соответственно. Последнее условие нас полностью устраивает, если ставится только довольно тривиальная задача обеспечить согласование двух факторов: некоторой заданной высокой степени концентрирования при некотором заданном низком уровне проскока определяемого компонента. Более того, существуют вполне доступные библиотеки безразмерных теоретических зависимостей между параметрами, зависящими от скорости и времени (в виде семейств кривых для разных значений степеней концентрирования и величин проскока), позволяющие довольно простыми средствами однозначно выбрать реальные экспериментальные условия [1]. Конечно, эти зависимости созданы с использованием определенных математических моделей динамики сорбции, поэтому нужно знать, какой модели (и с какими параметрами) соответствует изучаемый сорбционный процесс, что рассмотрено ниже. Возвращаясь к вопросам выбора рациональных или оптимальных условий

концентрирования и вновь обращаясь к рис. 1, можно задаться вопросом: а в чем же тут нетривиальность? Для ответа на такой вопрос приведем только один пример: сравним концентрационные профили 4 и 5 на рис.1, полученные, при условиях: (v_2, t_2) и (v_3, t_3) , соответственно. Степень проскока, соответствующая зависимости 5, может быть даже ниже, чем для 4, при этом уменьшение степени концентрирования (если судить по доле задействованного объема слоя) пренебрежимо мало. Таким образом, условия, соответствующие профилю 5, нас также устраивают. Но все дело в том, что в динамике сорбции характер концентрационных профилей чрезвычайно сложным образом зависит от многих параметров и вполне вероятно, что $v_3/t_3 \gg v_2/t_2$. Это означает, что, выбрав условия, соответствующие зависимости 5, можно в несколько раз уменьшить время сорбционной подготовки к последующему анализу, или же в несколько раз повысить производительность при массовом анализе. Таким образом, приведенный пример показывает, что если к перечисленным выше факторам, добавить фактор скорости, то возникает сложная оптимизационная задача. При этом мы рассмотрели только часть параметров, с помощью которых мы можем воздействовать на сорбционный процесс: можно еще регулировать размер зерен сорбента, а также использовать разные сорбционные материалы, отличающиеся равновесными и кинетическими характеристиками. Все это свидетельствует о важности использования методов математического моделирования и соответствующих средств проведения численных экспериментов в области сорбционного концентрирования.

Тип используемой математической модели зависит от диффузионного механизма, лимитирующего процесс, а также числа компонентов и связей между их концентрациями в условиях равновесия. В общем виде для смешанно-диффузионного процесса, но в пренебрежении влиянием продольного переноса компонента в колонне (в связи с конвекцией, разницей в плотностях и всеми другими процессами перемешивания, не связанными с молекулярной диффузией), система уравнений для однокомпонентной динамики в безразмерных координатах имеет следующий вид:

$$\frac{\partial U}{\partial X} + \varepsilon' \frac{\partial U}{\partial T} + \frac{\partial q}{\partial T} = 0 \quad (1)$$

$$\frac{\partial q^{(s)}}{\partial T} = \frac{1}{H\rho_s^k} \frac{d}{d\rho_s} \left[\rho_s^k \frac{\partial q^{(s)}}{\partial \rho_s} \right] \quad (2)$$

$$q = (k+1) \int_0^1 q^{(s)} \rho_s^k d\rho_s \quad (3)$$

с граничными условиями:

$$\left. \frac{\partial q^{(s)}}{\partial \rho_s} \right|_{\rho_s=0} = 0 \quad (4)$$

$$(k+1) \left. \frac{\partial q^{(s)}}{\partial \rho_s} \right|_{\rho_s=1} = H \left(U - c_0^{-1} f^{-1} \left[q^{(s)} \bar{c}_\infty (1 - \varepsilon' \Gamma)^{-1} \right] \right) \quad (5)$$

$$U(0, T) = \psi(T) \quad (6)$$

и начальными условиями:

$$q(X, 0) = q^{(s)}(X, \rho_s, 0) = \varphi(X) \quad (7)$$

$$U(X,0) = f^{-1}(\varphi) \quad (8)$$

Уравнение (1) представляет собой описание массопереноса в колонне, уравнение (3) показывает связь между усредненной и локальной (по радиусу) концентрацией компонента в сорбенте, уравнения (2) и (5) описывают кинетику массопереноса по зерну сорбента и из раствора в зерно. При этом уравнение (5) записано как граничное условие, так же как и уравнение (4), которое является условием симметрии для сферического зерна,

В уравнениях (1) - (8):

$$q^{(s)} = \frac{\bar{c}^{(s)}(1 - \varepsilon)}{\bar{c}_\infty}; \quad X = \frac{\beta x}{v}; \quad T = \frac{\beta c_0(t - \varepsilon x/v)}{\bar{c}_\infty}; \quad \rho_s = \frac{r}{R}; \quad \varepsilon' = \frac{\varepsilon}{\Gamma} \quad (9)$$

Основные безразмерные параметры имеют следующий физический смысл: q – концентрация компонента в сорбенте (в долях от равновесной концентрации); U – концентрация в растворе (в долях от исходной концентрации); X – координата или длина от входа в колонну до определенного ее сечения (в виде числа теоретических тарелок до указанного сечения); T – текущее "безразмерное" время, одинаковое для бесконечного числа различных колонок, на которых может быть выполнен один и тот же сорбционный эксперимент при выполнении условий подобия.

Размерные параметры:

$c = c(x, t)$ – концентрация компонента в растворе; $\bar{c} = \bar{c}(x, t)$ – усредненная концентрация компонента в сорбенте; $\bar{c}^{(s)}$ – локальная концентрация в некоторой точке зерна сорбента; $c^* = c^*(x)$ – равновесная концентрация компонента в растворе.

В предположении, что на границе между раствором и сорбентом устанавливается мгновенное равновесие, можно считать, что $c^* = c^S$, где c^S – концентрация компонента в растворе на границе с зерном сорбента.

v – линейная скорость потока жидкости в колонне; R – радиус зерна сорбента; r – координата по радиусу зерна сорбента; ε – порозность слоя сорбента в колонне (доля пространства между зернами); x – координата по длине колонны; t – координата по времени, k – показатель формы, равный 2 для сферы.

Параметры, являющиеся кинетическими и равновесными коэффициентами модели:

β – коэффициент внешнего массопереноса компонента (из раствора в сорбент, например в c^{-1}), \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии i -го иона (например, в cm^2/c), $\Gamma = \bar{c}^S(x)/c^S(x)$ – коэффициент Генри (коэффициент наклона для начального (линейного) участка изотермы Лэнгмюра)

Отметим, что f^{-1} – это функция, обратная изотерме (например, для уравнения Лэнгмюра с константой \tilde{K} : $U = q/[\tilde{K} - (\tilde{K} - 1)q] = f^{-1}(q)$).

Весьма важной для анализа смешанно-диффузионных процессов является безразмерная функция H , которая представляет собой диффузионный критерий Био, записанный в следующей форме:

$$H = \frac{\beta R^2}{\bar{D} \Gamma} \quad (10)$$

Для смешаннодиффузионного механизма характерна область значений $1 \leq H \leq 100$. При $H \ll 1$ кинетика лимитируется внешней диффузией, а при $H \gg 100$ – внутренней диффузией.

К сожалению, в общем виде система уравнений (1)-(8) не имеет аналитического решения. Приближенное решение было найдено для слабовыпуклых изотерм ($\tilde{K} - 1 \ll 1$) в режиме параллельного переноса сорбционного фронта вдоль колонки [10]. Однако, указанная система довольно быстро решается численно, например, методом конечных разностей [11], с использованием современных компьютерных средств. В лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН имеется банк теоретических выходных кривых для однокомпонентной смешанно-диффузионной задачи и изотермы Лэнгмюра в безразмерных координатах $\lg U = f(\lg T)$ для разных значений критерия H , константы \tilde{K} и безразмерной длины колонки: $X = \beta L / \nu$, где: L - размерная длина слоя сорбента в колонке (в см.).

Практика показывает, что для определения микрокомпонентов с предварительным их концентрированием, мы имеем дело с использованием селективных сорбентов с достаточно высокими значениями коэффициентов распределения. Это, в соответствии с критерием (10), приводит к внешне-диффузионному механизму, лимитирующему скорость массообмена. При этом, чем сложнее сама аналитическая задача, т.е., чем меньше концентрация определяемого компонента, тем проще задача моделирования динамики сорбции, так как это заведомо приводит в область линейности изотерм сорбции. Поэтому здесь мы не будем рассматривать другие более сложные случаи, которые реже встречаются.

Внешне-диффузионная задача для линейной изотермы описывается весьма простой моделью:

$$\frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial q}{\partial T} = 0 \quad (11)$$

$$\frac{\partial U}{\partial T} = q - U \quad (12)$$

с начальными и граничными условиями:

$$U(0, T) = 1, \quad q(X, 0) = 0 \quad (13)$$

Задача имеет аналитические решения, как в виде выходных кривых $U(X, T)$, так и в виде концентрационных профилей $q(T, X)$. Взятые из монографии [11] примеры таких решений в форме графических зависимостей в билигарифмических координатах приведены на рис.2.

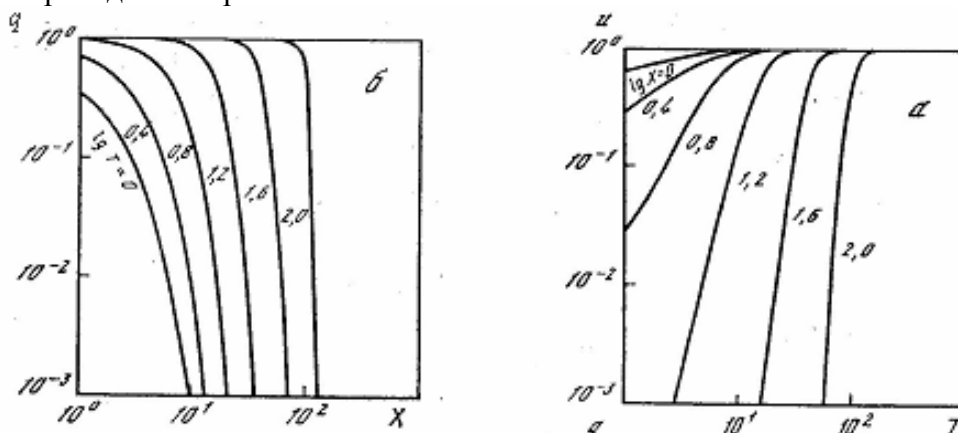


Рис. 2. Решения линейной внешнедиффузионной задачи: а- выходные кривые $U(X, T)$; б-концентрационные профили в слое сорбента $q(T, X)$

В качестве примера приведем форму аналитического решения для выходных кривых:

$$U(X, T) = \exp(-X) \left[\exp(-T) J_0(2\sqrt{XT}) + (1/X) \int_0^{XT} \exp(-\sigma/X) J_0(2\sqrt{X\sigma}) d\sigma \right] \quad (14)$$

где J_0 - функции Бесселя нулевого порядка от мнимого аргумента. Сегодня перевести такое решение (с использованием размерных параметров) в числа или графики можно с помощью даже общедоступных математических редакторов типа MathCad и других более специализированных программных средств.

Один из важных вопросов, который следует решить экспериментатору, состоит в подтверждении возможности описания исследуемого сорбционного процесса той или иной математической моделью. Другой важный вопрос - нахождение коэффициентов модели с помощью независимых равновесных и кинетических экспериментов или с помощью решения обратных задач динамики сорбции. В обоих случаях наиболее простым методом является использование существующих (например, в ГЕОХИ РАН) библиотек теоретических выходных кривых. В качестве примера можно привести сопоставление теоретических и экспериментальных кривых на рис. 3, взятое из диссертационной работы Е.А.Захарченко [12]. Хорошее соответствие экспериментальных точек расчетным выходным кривым в широкой области изменения параметров свидетельствует об адекватности выбранной математической модели. Коэффициентами модели, полученными методом решения обратной задачи здесь считается один и тот же набор "подгоночных" численных значений равновесных и кинетических параметров (например, β и Γ), который позволяет (с использованием соотношений (9)) привести в соответствие друг с другом теоретические и экспериментальные кривых, соответствующих различным известным значениям других параметров, например, соотношений L/v .

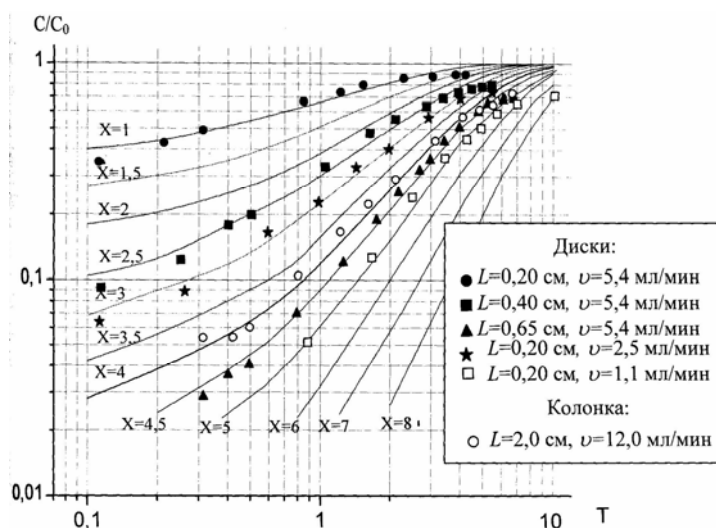


Рис. 3. Динамические выходные кривые сорбции Pd(II) сорбентом ПОЛИОРГС 15-н. Диски: высота слоя одного диска - 0.1 см, диаметр - 2.5 см, масса сорбента - 0.035 г. Колонка: диаметр - 1.2 см, масса сорбента - 0.4 г

В заключение к этому разделу следует сказать о направлениях дальнейших теоретических исследований в области концентрирования в неорганическом анализе. На наш взгляд, одним из таких направлений должно быть проведение исследований с целью формализации критериев оптимизации сорбционных процессов

концентрирования, связанных с различными аналитическими задачами, например, задачами массового анализа, многокомпонентного анализа и другими вопросами.

Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в растворах с использованием закономерностей кинетики сорбции

В последние годы в лаборатории сорбционных методов ГЕОХИ РАН проводились работы по созданию нового варианта сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода анализа растворов, не требующего количественного извлечения определяемых компонентов из анализируемых растворов и основанного на использовании закономерностей кинетики сорбции. Эти работы продолжаются [13], а полученные ранее результаты были обобщены в диссертационной работе А.Н.Груздевой [14]. Для апробации подхода были использованы новые приборы и специальные концентрирующие ячейки многоразового применения, разработанные в Институте рентгеновской оптики (ИРО) с участием сотрудников ГЕОХИ РАН [15]. На рис. 4 показаны схема и различные стадии изготовления сорбционного концентратора. В качестве носителя (платформы) для микрогранул использованы многоканальные (поликапиллярные) структуры, состоящие из сотен тысяч или миллионов одинаковых микроканалов (капилляров).

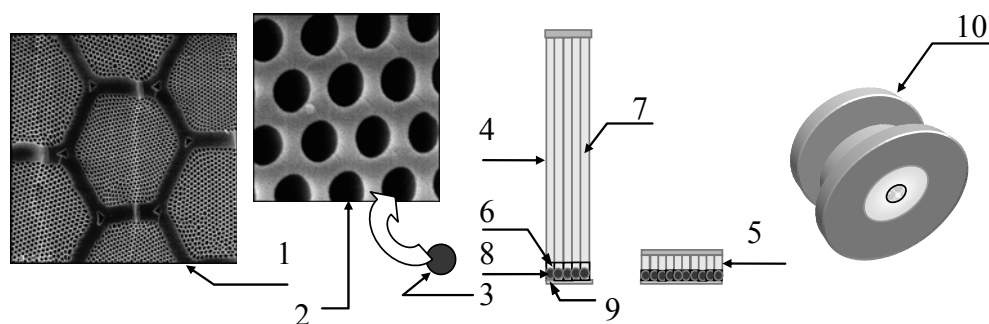


Рис. 4. Схема изготовления сорбционного концентратора на основе поликапиллярных структур. 1, 2 – микро–фотографии торца поликапиллярной структуры, масштаб 100:1 и 1000:1, соответственно; 3 – микрогранула сорбента; 4, 5 – поликапиллярная трубка и пластина; 6 – водный слой; 7 – органический слой; 8 – включенные частицы; 9 – мембрана с микропорами; 10 – сменная сорбционная ячейка

Методика включения сорбента основана на нанесении капли суспензии микрогранул на торец поликапиллярного столбика и позволяет получать системы, в которых каждый микроканал содержит, в основном, одну микрогранулу сорбента. При этом микрогранулы сосредоточены в одном из торцов поликапиллярного столбика или пластины и образуют тонкий сорбционный слой. На рис. 5 показана фотография рентгенофлуоресцентного анализатора со встроенной системой для сорбционного концентрирования. Прибор включает накопительный и измерительный блоки



Рис. 5. Рентгенофлуоресцентный анализатор энергодисперсионного типа с сорбционной накопительной микросистемой

Через первый блок прокачивается циркулирующий поток анализируемого раствора таким образом, что торец концентрирующей ячейки с сорбционным слоем контактирует с раствором. Блок также дополнен специальным ультразвуковым активатором для ускорения массообменных процессов, Измерительный блок состоит из источника рентгеновских лучей и полупроводникового детектора.

На рис. 6 показан пример спектра рентгеновской флуоресценции, полученный с использованием этого прибора

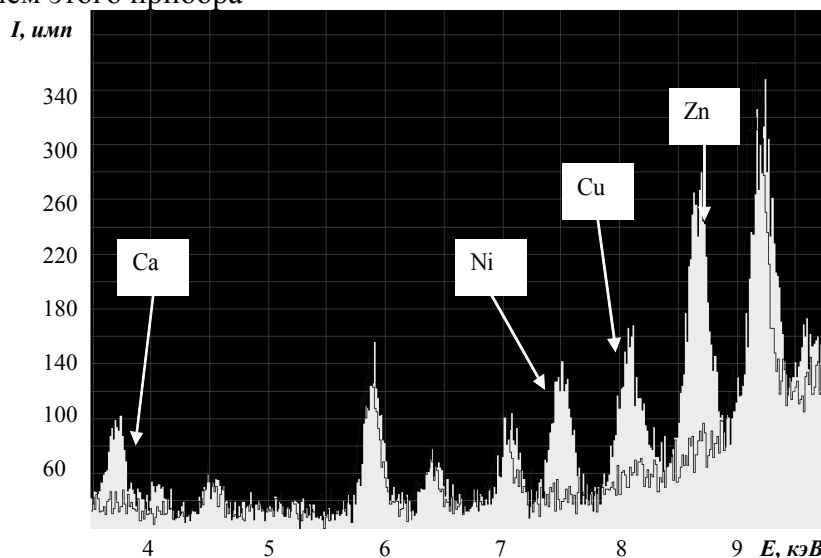


Рис. 6. Фрагмент спектра РФ после накопления микрокомпонентов на фоне воды Московского водопровода. Содержание компонентов (мг/л): Cu 0,5; Ni 0,5, сорбент ДЭТАТА, время накопления 120 мин. Нижняя кривая – фоновый спектр до накопления компонентов

Как видно из этого рисунка, сорбционное концентрирование позволяет существенно снизить пределы обнаружения металлов в растворе по сравнению с прямыми измерениями, характеризуемыми пределами в десятки ppm и ниже.

Для количественного определения элементов с использованием предложенной комбинированной схемы с ЭДРФА, следует выбрать условия концентрирования, а также убедиться в пропорциональности значений интенсивности линий рентгеновской флуоресценции тех или иных элементов их концентрациям в исходном растворе. Для решения этой задачи в работе проведены

кинетические исследования. Пример соответствующих экспериментальных результатов приведен на рис. Рис. 7.

Анализ полученных данных показывает принципиальную возможность построения градуировочных зависимостей для различных сечений во времени приведенного семейства кинетических кривых. Однако использование на практике такого упрощенного метода может привести к существенным погрешностям из-за случайных экспериментальных ошибок при получении кинетических данных.

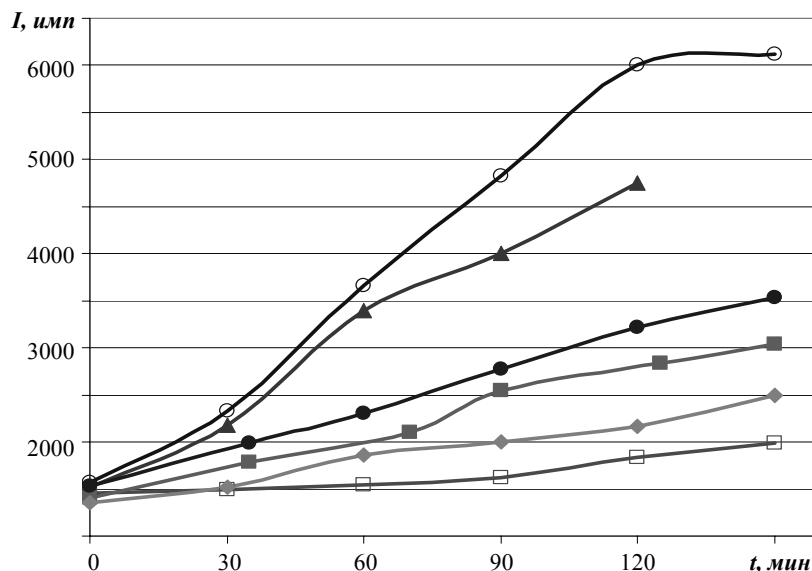


Рис. 7. Зависимость интенсивности рентгеновской флуоресценции никеля от времени накопления на фоне воды Московского водопровода (кинетические кривые сорбции). Сорбент ДЕГАТА. Содержание компонентов (мг/л):
 ○ – 2,0; ▲ – 1,6; ● – 1,0; ■ – 0,6; ◆ – 0,4; □ – 0,3

С хорошим приближением кинетика сорбции i -го микрокомпонента описанной выше накопительной микросистемой может быть описана моделью:

$$\ln\left(1 - \frac{c_i^*}{c_{0,i}}\right) = \ln\left(1 - \frac{\bar{c}_{t,i}}{\bar{c}_{\infty,i}}\right) \approx \ln\left(1 - \frac{I_{t,i}}{I_{\infty,i}}\right) = f(t) \quad (15)$$

$$I_{t,i} = \alpha_i \Gamma_i c_i^* m = \alpha_i \frac{D_i}{\gamma_i r} c_i^* m = \alpha_i \bar{c}_{t,i} m \quad (16)$$

$$\text{при } c_i^* = c_{0,i}; \bar{c}_{t,i} = c_{\infty,i} \text{ и } I_{t,i} = I_{\infty,i},$$

где $I_{t,i}$ – интенсивность линии i -го компонента в спектре РФ за вычетом фона (число импульсов), $I_{\infty,i}$ – максимальное значение интенсивности, соответствующее достижению равновесия, α_i – коэффициент перевода количества компонента в фазе сорбента в единицу интенсивности спектра РФ, $\gamma_i = D_i / (\Gamma_i r)$ – коэффициент массопереноса из раствора в сорбент (см/с или см/ч).

Функция $f(t)$ представляет собой стандартное решение для задачи внешнего массопереноса, при котором обтекание микрозерна или слоя микрогранул сорбента потоком анализируемого раствора происходит непосредственно, а при наличии некоторого промежуточного диффузионного слоя, например, при наличии

ограничивающей сетки между потоком и поверхностью микрогранул. Эта задача хорошо известна в литературе как модель теплопроводности для конечного стержня с источником тепла (в нашем случае вещества) на одном конце и поглотителем (сорбентом) на другом конце:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i^* \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} \quad (17)$$

при следующих граничных и начальных условиях:

$$c_i|_{x=0} = c_{0,i}, \quad \left. \frac{\partial c_i^*}{\partial t} \right|_{x=x_0} = \gamma_i \frac{\partial c_i^*}{\partial x}, \quad c_i|_{t=0} = c_{0,i} \delta(x=0) \quad (18)$$

где: x – координата (мм), $x=0$ соответствует внешней границе сорбционной накопительной ячейки (между сеткой и обтекающим потоком), $x=x_0$ соответствует границе раствора с сорбентом, D_i^* – эффективный коэффициент диффузии в промежуточном слое, ограниченном координатами $(0; x_0)$, например, учитывающий дополнительное сопротивление сетки. Очевидно, что для всех компонентов может быть введен параметр накопительной ячейки (приборный параметр) $D_i^*/D_i = D_j^*/D_j = k$.

Численное решение описанной задачи может быть получено без специального программирования с использованием только ресурсов современных вариантов программы MathCAD. Таким образом, в общем виде модель, описываемая уравнениями (15)-(18) и соответствующим набором краевых условий, предусматривает следующие подбираемые и известные независимые параметры:

- два параметра, подбираемых при решении обратной задачи (при получении градуировочных кинетических зависимостей): α_i и γ_i ;
- один приборный параметр, общий для всех определяемых компонентов: k ;
- известные параметры: r , m , x_0 , а также D_i (табличное значение).

Все остальные параметры, в том числе, коэффициент распределения Γ_i , являются производными от независимых параметров. Это также означает возможность использования нового варианта сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода анализа растворов металлов, в котором построение градуировочных кинетических зависимостей проводится с использованием не менее чем двух растворов с разным содержанием определяемого компонента. С использованием спектров РФ сорбента, измеренных для нескольких значений времени накопления, проводится построение кинетических зависимостей, соответствующих уравнениям (17). При этом нет необходимости доведения процессов накопления до равновесия, что имеет большое значение для сокращения времени анализа. Апробация предложенного нового варианта сорбционно-рентгенофлуоресцентного метода определения металлов в растворах с использованием закономерностей кинетики сорбции при помощи накопительных микроячеек с сорбентом ДЭТАТА проводилась следующим образом. Готовили большое число модельных растворов с различным одновременным содержанием меди, никеля, железа, марганца и цинка на фоне водопроводной воды. В качестве внутреннего стандарта во все растворы добавляли кобальт в концентрации 2 мг/л. Часть этих растворов использовали для получения

градуировочных кинетических кривых, проводя эксперименты по сорбционному концентрированию и получению спектров рентгеновской флуоресценции. Пример градуировочной кривой показан на рис. 8.

С использованием метода наименьших квадратов (МНК) выбирали наиболее близкую к экспериментальным зависимостям теоретическую кривую, задаваемую определенным набором параметров модели. При этом были известны параметры накопительной ячейки: $r = 21 \cdot 10^{-4}$ см; $m = 1,6 \cdot 10^{-2}$ г, $x_0 = 0,1$ см, и табличное значение $D_{Cu} = 7,19 \cdot 10^{-6}$ см²/с. Фиксировали найденные параметры: $\alpha = 3,68 \cdot 10^7$ импульс/моль, $\gamma_{Cu} = 8,82 \cdot 10^{-6}$ г/(с·см²), а также общий параметр $k = 0,55$, приводящие к удовлетворительной совокупности результатов. Отметим, что из приведенных независимых параметров модели также следовало значение зависимого параметра – коэффициента распределения $\Gamma_{Cu} = 3,68 \cdot 10^2$ см³/г. Остальные растворы использовали для проведения независимых экспериментов по определению в них концентрации целевых компонентов. Полученные на этой стадии РФ–спектры для каждого из анализируемых растворов обрабатывали при помощи описанного метода с фиксированными при градуировке параметрами модели. Пример кинетической зависимости, используемой при анализе раствора, показан на рис. 9, результаты анализа представлены в табл. 1. Теоретическая кривая в данной процедуре фиксирована и соответствует градуировочной кривой на рис. 8. Определение искомой концентрации $c_{o,Cu}$ состояло в выборе такого параметра $I_{\infty,Cu} = \varphi(c_{o,Cu})$, при котором сумма квадратов отклонений точек $\ln(1 - I_t/I_{\infty})$ соответствующих экспериментальным значениям $I_{t,Cu}$ относительно теоретической градуировочной зависимости оказывалась минимальной.

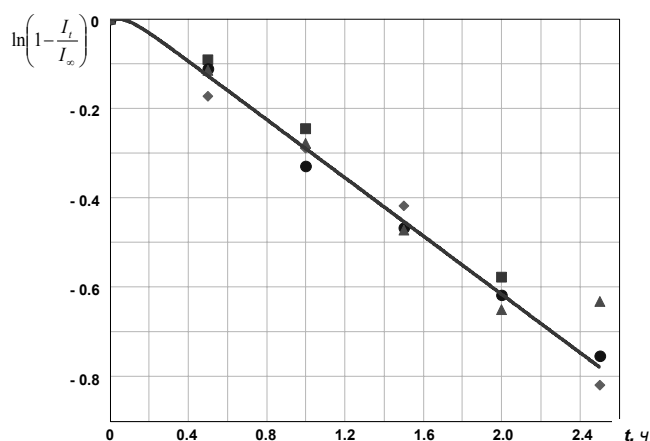


Рис. 8. Кинетическая градуировочная зависимость для многокомпонентных растворов с различным содержанием меди на фоне водопроводной воды.

Экспериментальные точки соответствуют концентрациям ($c_{o,Cu}$, мг/л):

■ – 0,5; ◆ – 0,75; ● – 1,6; ▲ – 2,0; — — — теоретическая зависимость, подобранная методом НК.

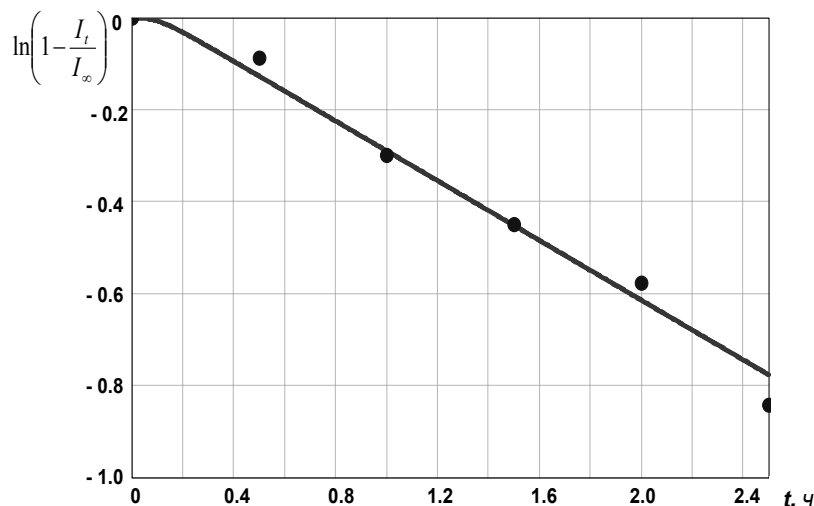


Рис. 9. Кинетическая зависимость для анализируемого раствора Введено 0,4 мг/л Cu, линия – теоретическая (градуировочная) кривая, точки – экспериментальные данные.

Дополнительно осуществляли такую же процедуру отдельно для каждой точки. С использованием соотношений (2) при $c_i^* = c_{o,i}$ и параметров модели, зафиксированных на стадии градуировки, определяли искомую величину $c_{o,Cu}$. Все процедуры, связанные с непосредственным использованием математической модели, выполнялись в автоматическом режиме. Метод был также апробирован для определения других элементов: марганца, железа и цинка в многокомпонентных растворах, содержащих не менее 5 определяемых элементов. Для проверки правильности метода также был проанализирован реальный раствор, представляющий собой очищенные промывные сточные воды гальванического участка промышленного предприятия перед сбросом в канализацию. Полученные результаты представлены в Табл.2.

Одним из преимуществ предложенного подхода является то, что в ходе аналитического эксперимента проводится серия практически независимых измерений. Это позволяет за полное время анализа (около 2 часов), в режиме, имитирующем многократное повторение измерений, определить концентрации всех элементов и получить результаты статистической обработки.

Таблица 1. Результаты определения меди в многокомпонентных растворах (мг/л)

Введено	Найдено (МНК)	Отклонение, %	Найдено (P = 0,95, n = 5)
0.40 ± 0.01	0.44	11	0.45 ± 0.02
0.50 ± 0.02	0.44	11	0.43 ± 0.06
0.75 ± 0.02	0.87	16	0.92 ± 0.20
0.90 ± 0.03	1.06	17	0.94 ± 0.03
1.00 ± 0.03	0.84	16	0.82 ± 0.06
1.10 ± 0.03	1.26	15	1.4 ± 0.2
1.30 ± 0.04	1.34	3	1.5 ± 0.3
1.60 ± 0.05	1.64	2	1.6 ± 0.1
2.00 ± 0.06	1.96	2	2.0 ± 0.2

Таблица 2. Результаты анализа натурального образца очищенных промывных сточных вод гальванического участка промышленного предприятия

Элемент	Независимый анализ, мг/л	Фотоколориметрический метод анализа с использованием органических реагентов	Предложенный метод, мг/л (МНК)	Предложенный метод (по точкам) (P = 0,95, n = 5)
Fe	0.29± 0.03	ГОСТ 4011-72 (сульфосалициловая к-та)	0.39	0.42 ± 0.11
Ni	0.95± 0.05	РД 52.24.494-2006 (диметилглиоксим)	0.81	0.80 ± 0.2
Cu	0.36±0.09	ГОСТ 4388-72 (диэтилдитиокарбаминат натрия)	0.24	0.23 ± 0.07
Zn	0.35±0.09	ГОСТ 18293-72 (дитизон)	0.38	0.39 ± 0.2

Обратная задача динамики сорбции и восстановление краевых условий

На стыке аналитической и физической химии возникает большое количество задач, которые требуют дальнейшего развития теории и техники сорбционных процессов. К таким задачам относится восстановление зависимости от времени концентрации одного или большего числа компонентов в растворе, который поступал в сорбционную (хроматографическую) колонку, на основании анализа распределения концентрационных профилей в ионообменном слое. С точки зрения математического моделирования ионообменной динамики речь идет о задаче восстановления граничных условий, которая принадлежит к классу «некорректных задач». Ее решение представляется важным для развития новых методов экологического мониторинга. Показательным примером являются развиваемые в настоящее время методы и средства, которые получили название «экологический полицейский» и которые направлены на обеспечение контроля за скрытыми (криминальными) сбросами опасных компонентов в сточных водах промышленных предприятий. Задача состоит в том, чтобы с помощью распределений (концентрационных профилей) одного или нескольких компонентов в колонке, через которую постоянно течет один и тот же раствор, определить или восстановить: когда (может быть, несколько раз) и какое количество растворов контролируемых компонентов и с какой концентрацией добавляли во входящий в колонку раствор.

Основные уравнения математической модели сорбционного процесса в случае внешне-диффузионной линейной задачи в точности совпадают с уравнениями (11) и (12), однако вместо (13) граничные и начальные условия для каждого из компонентов следует записать следующим образом:

$$U|_{T=-\varepsilon X/\Gamma} = 0, \quad q|_{T=-\varepsilon X/\Gamma} = 0, \quad U|_{X=0} = \phi(T) \quad (19)$$

где $\phi(T)$ некоторая функция. Для типичных хроматографических задач это, скорее всего, дельта-функция, отображающая ввод в колонку пробы в виде короткого импульса. Для задачи со скрытыми залповыми сбросами промышленных предприятий эта функция зависимости концентрации компонента от времени может иметь прямоугольную форму.

Рассмотрим сначала прямую задачу, описываемую уравнениями (11), (12) и (19), пример решения которой представлен на рис.10 [6,7,16,17]. Через колонку специальной конструкции [18] с модифицированным сильноокислотным катионитом КУ-2х8 постоянно в течение почти 350 часов с линейной скоростью 25 см/ч пропускали модельный раствор Москвы-реки (при $pH \approx 5$, для имитации условий в створе очищенного стока гальванического производства). В определенные моменты времени, соответствующие интервалам: $t_1 = 0-3$ часа; $t_2 = 96-99$ часов; $t_3 = 217-220$ часов, в колонку вводили такой же фоновый раствор, но содержащий по 10 мг/л меди и никеля. На рисунке показано сравнение расчетных концентрационных профилей с экспериментальными значениями распределения концентраций в образцах катионита, полученных после опыта с помощью послойного вытеснения иона из колонки. Видно, что первые два пика и по количеству контролируемого компонента и по расположению их центров хорошо "считаются", последние профили, расположенные ближе ко входу в колонке, различаются, что, как было показано ранее [16], связано с определенным "вымыванием" модифицирующих реагентов.

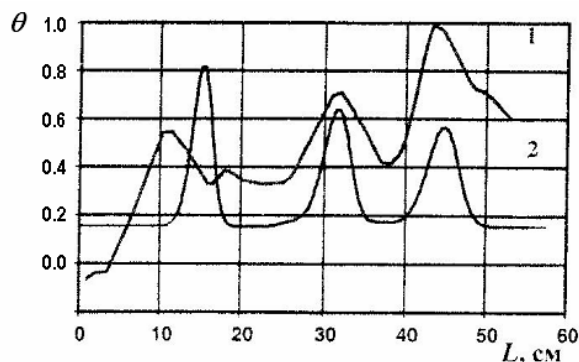


Рис. 10. Сравнение расчетных и экспериментальных результатов при решении прямой задачи динамики сорбции

Решение обратной задачи заключается в восстановлении параметров сброса, т.е. входной концентрации $\phi(T)$ по экспериментальной зависимости $q^*(X)$, которая определена не лучше, чем с некоторой погрешностью Δ . Математическая задача формулируется как решение интегрального уравнения:

$$q(X, T) = \int_0^{T_1} K(X, T_0 - T) \phi(T) dT \quad (20)$$

где $K(X, T) = \exp(-X - T) J_0(2\sqrt{XT})$ описывается также через приведенные выше функции Бесселя J_0 нулевого порядка от мнимого аргумента. Отнесение этой задачи к классу некорректных математических задач связано с тем, что решение (20) может чрезвычайно сильно меняться при малых погрешностях Δ . В диссертационной работе [16] подробно рассмотрен один из наиболее часто используемых методов регуляризации для решения таких задач, связанный с дополнительными предположениями о "гладкости" искомых функций. Здесь мы не будем останавливаться на этих вопросах. На рис 11а приведены экспериментальные данные по распределению концентраций меди в колонке, полученные в опыте, имитирующем 4 "залповых сброса" разной мощности. В качестве фонового раствора использовали смесь хлоридов и нитратов кальция, магния и натрия ($pH=5.5$) в концентрациях катионов, соответствующих их содержанию в р. Москве.

Использовали сильнокислотный катионит, модифицированный смесью солей меди, никеля и цинка (0.1% каждого от соответствующей емкости). Как видно на рисунке, эксперимент показывает концентрационный профиль только с тремя основными пиками. Однако исходные экспериментальные условия и восстановленные граничные условия, приведенные на рис. 11б, практически полностью совпадают.

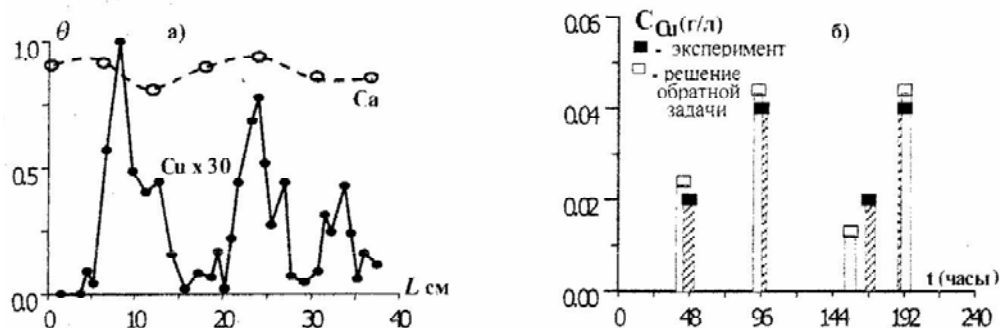


Рис. 11. Распределение меди в колонке после эксперимента (а) и сравнение экспериментальных и расчетных граничных условий (б)

Возможность реализации указанного метода связана не только со сложностями математического моделирования и решения обратных задач. Другая проблема обнаруженная в ходе проведенных исследований хроматографического поведения переходных металлов, моделирующих загрязняющие микрокомпоненты, состоит в нарушении линейности начального участка ионообменных изотерм в области низких и сверхнизких концентраций ионов металлов, сравнимых со значениями их ПДК. Такой эффект был обнаружен для монофункциональных катионитов различных марок и был охарактеризован термином «микропримесная полифункциональность». Были предложены способы модификации ионитов для преодоления указанных проблем.

Таким образом, с помощью решения обратных задач динамики сорбции ионообменная колонка может быть использована в качестве «запоминающего устройства» для того, чтобы по геометрическому распределению концентраций на определенный момент времени $\bar{c}(L)_t$ восстановить входную функцию во времени $c(t)_L$.

Список литературы

- 1 Золотов Ю.А., Цизин Г.И., Дмитриенко С.Г., Моросанова Е.И., Сорбционное концентрирование микрокомпонентов из растворов. Применение в неорганическом анализе, М., "Наука", 2007, 320 с.
- 2 Myasoedova G.V. POLYORGS as complexing sorbents for preconcentration of trace metals. // Fresenius Z.Anal.Chem.. 1991. V. 341. № 10. P.586-591.
- 3 Моходоева О.Б., Мясоедова Г.В., Кубракова И.В. Сорбционное концентрирование в комбинированных методах определения благородных металлов. // Ж. аналит. химии. 2007. т. 62. № 7. С. 679-695.
- 4 Хамизов Р.Х., Груздева А.Н., Токмачев М.Г., Цизин Г.И., Тихонов Н.А., Кумахов М.А. Высокочувствительный рентгенофлуоресцентный анализ растворов с использованием сорбционной накопительной микросистемы // Журн. аналит. химии, 2009. т.64. вып. 9. С.939 – 943.

5 Статкус М.А., Цизин Г.И., Математическое моделирование сорбционного концентрирования в проточных системах анализа, Вестн. Моск. Ун-та, Сер.2. Химия, 2009, т.50, № 4, С.238-244.

6 Агафонова Ю.В., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х., Веласкес-Родригес Е.Р., Веницианов Е.В., Житенева Т.А., Ножов А.М., Тихонов Н.А., Равновесие и динамика ионного обмена в проблеме контроля загрязнений водных объектов системами типа "экологический полицейский", Сорбционные и хроматограф. процессы, 2001, т.1, вып.3, С.305-313

7 Агафонова Ю.В., Хамизов Р.Х., Тихонов Н.А., Веницианов Е.В., Закономерности динамики ионного обмена в системах типа "экологический полицейский", Сорбционные и хроматограф. процессы, 2002, т.2, вып.5/6, С.586-595

8 Веницианов В.В., Волков Б.И., Иоффе В.П., Колосова Г.М., Рубинштейн Н.Н., Некоторые задачи динамики сорбции в област линейной изотермы при внешне-диффузионной кинетике, Завод. лаб., 1971, № 5, С. 544-555

9 Rubinstein R.N., Senyavin M.M., Venitsianov E.V., Makhalov E.M., Alekseenko V.A., Nikashina V.A., Determination of the optimal conditions for ion-exchange process, J. Chromat., 1974, v.102, p.235-242.

10 Сафонов М.С., К теории динамики сорбции в условиях образования стационарного фронта, Ж.физ. химии, 1965, т.39, № 8, с. 1982-1989

11 Веницианов В.В., Рубинштейн Н.Н., Динамика сорбции из жидких сред, М., "Наука", 1983, 238 с.

12 Захарченко Е.А., Динамическое концентрирование палладия и платины волокнистыми "наполненными" сорбентами, Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. ГЕОХИ РАН. 2005 г. , 113 с.

13 Болотоков А.А., Кумахов М.А., Груздева А.Н., Хамизов Р.Х., Подгорная Е.Б. О возможности рентгенофлуоресцентного микроанализа растворов с предварительным концентрированием / Сорбц. хроматограф. процессы, 2011, т.11, №1, с.88-99

14 Груздева А.Н. Сорбционно-рентгенофлуоресцентное определение металлов в растворах с использованием закономерностей кинетики сорбции. Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. ГЕОХИ РАН. 2010 г. , 139 с.

15 Хамизов Р.Х., Кумахов М.А., Никитина С.В., Михин В.А., Жигулева Т.И., Авотинш Н.О. Флуоресцентный сенсор на основе многоканальной структуры, Патент РФ. № 2252411, опубл.05.20.2005. (Khamizov R.Kh., Kumakhov M.A., Nikitina S.V., et al., Fluorescent sensor on the basis of multi-channel structures, CA Patent CA249923, Publ. 09.10.2005, Jap.Patent 300536, Publ. 27.10.2005, US Patent 7,271,895, Publ.18.09.2007, Pat.of India 10653/DEL, Publ. 05.01.2007.)

16 Агафонова Ю.В. Физико-химическое обоснование и лабораторная апробация интегрально-сорбционного метода контроля загрязнений водных объектов, Дисс. ... канд. хим. наук. Москва. РХТУ им Д.И.Менделеева, 2003 г. , 185 с

17 Агафонова Ю.В., Хамизов Р.Х. Сорбционный метод динамики загрязнения природных вод, Наука Кубани, 2000, вып.5(12), с.87-88

18 Агафонова Ю.В., Аргин М.А., Крачак А.Н. Веласкес-Родригес Е.Р., Веницианов Е.В., Хамизов Р.Х., Способ сорбционного контроля загрязнений водных объектов, Патент РФ. № 2176788, опубл.10.120.2001, Бюлл. № 34

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