



УДК 541.183.123.2

Использование сорбционного способа удерживания кислоты в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в элементном анализе методом ИСП-МС

Подгорная Е.Б.¹, Бурова О.И.¹, Радилов А.С.¹, Хамизов Р.Х.²

¹Федеральное государственное унитарное предприятие (ФГУП) «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург

²Учреждение Российской академии наук Ордена Ленина и Ордена Октябрьской революции Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского, Москва

Поступила в редакцию 30.08.2013 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 минерализата, полученного разложением почвы азотной кислотой, на анионите АВ-17 в нитратной форме показана перспективность предложенного подхода для пробоподготовки в элементном анализе, в частности, для эффективного уменьшения кислотности растворов разложения трудно разлагаемых проб.

Ключевые слова: пробоподготовка, анализ, почвенный минерализат, сорбция, разделение

The results of studies are presented for testing new approach to the Acid Retardation method in which the separation of electrolyte mixes is realized at using columns with anion-exchanging beds filled with organic liquids immiscible with water and aqueous solutions. Component separation for natural solution of the digestion of, on soil on the anion exchanger AV-17 in the nitrate form show the proposed approach to be promising for sample preparation in elemental analysis, in particular, for efficient reduce of the acidity of solutions produced at the decomposition of hardly decomposed materials..

Keywords: sample preparing, analyses, soil mineralization product, sorption, separation

Введение

В современной аналитической практике широко используются высокотехнологичные спектральные методы инструментального контроля, в частности, масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). Применение этого метода часто требует предварительной подготовки проб, которая заключается в разрушении природной матрицы (минерализации) и растворении химических элементов объекта исследования. В качестве активного агента минерализации чаще используется концентрированная азотная кислота. Высокая концентрация кислоты в получаемом растворе не позволяет осуществлять измерение спектральных характеристик непосредственно в минерализате. Необходимое в таких

случаях разбавление минерализата приводит к тому, что значение концентрации микрокомпонентов проб оказывается за порогом предела обнаружения метода ИСП-МС. Ранее нами был предложен принципиально новый подход к пробоподготовке для элементного анализа [1]. Отличительная особенность предлагаемого нами подхода от известного варианта метода Acid Retardation [2-4] состоит в использовании сорбционной системы с двумя жидкими фазами: органической и водной, что позволяет 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. Целью настоящего исследования, явилось экспериментальное изучение возможности применения метода сорбционного разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами, как одного из этапов подготовки пробы природного объекта – почвы, для проведения измерений концентрации элементов методом ИСП-МС.

Эксперимент

Микроволновая минерализация проводилась согласно МУК 4.1.1483-03. Для минерализации использовалась смесь 70% азотной кислоты (перегнанной) и деионизованной бидистиллированной воды в соотношении 1:1. В качестве объекта исследования использовалось по 0.5 г пробы почвы дерново-подзолистой тяжелосуглинистой (ГСО 8702-2005). В работе исследовано разделение на анионите АВ-17-8-чС ГОСТ 20301-74 в нитратной форме. Использовалась лабораторная ионообменная колонка с сечением 1.0 см² и высотой слоя сорбента 20 см. Слой сорбента сверху закрывалась слоем кварцевых волокон. Через колонку, содержащую заполненный водой слой анионита, пропускали деканол до полного вытеснения водного слоя. Затем через колонку пропускалось 15 мл исходного минерализата со скоростью 0.2 мл/мин в направлении сверху вниз. Отбирались фракции по 2 мл. Многоэлементный анализ каждой фракции проводили с применением метода масс-спектрального анализа с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС) на масс-спектрометре ICP-MS 7700 x Agilent. Определялось содержание 25 химических элементов: Na, Mg, Al, K, Mn, Mo, Ca, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Cd, Pb, Li, Be, Sr, Sb, Ba, Tl, Sc, V. Аналитическая концентрация элементов определялась по среднему значению пяти параллельных измерений концентрации, рассчитанному с использованием программного обеспечения ICP-MS «MassHunter», при относительном стандартном отклонении не превышающем 5 %. Параллельно с элементным анализом контролировалась концентрация азотной кислоты методом прямого титрования 0.1 М КОН.

Обсуждение результатов

На рис. 1 представлены выходные кривые удерживания компонентов минерализата на колонке с анионитом. Видно, что азотная кислота удерживается сильнее, чем нитраты металлов. Фракция, соответствующая интервалу выходящего объема 4-6 мл, характеризуется необходимыми для аналитической пробы свойствами: концентрации большинства компонентов близки к их содержанию в

исходном растворе ($c_{Me}/c_{Me,0} \approx 1$), при этом кислотность растворов снижена более чем на порядок $c_H \ll c_{H,0}$ (3%). Данные статистической обработки результатов, представленные в таблице 1, показывают, что удовлетворительные результаты получаются для большинства элементов, кроме анионообразующих (As, Sb, Se, Mo) и некоторых тяжелых металлов (Ag, Tl, Cd, Pb).

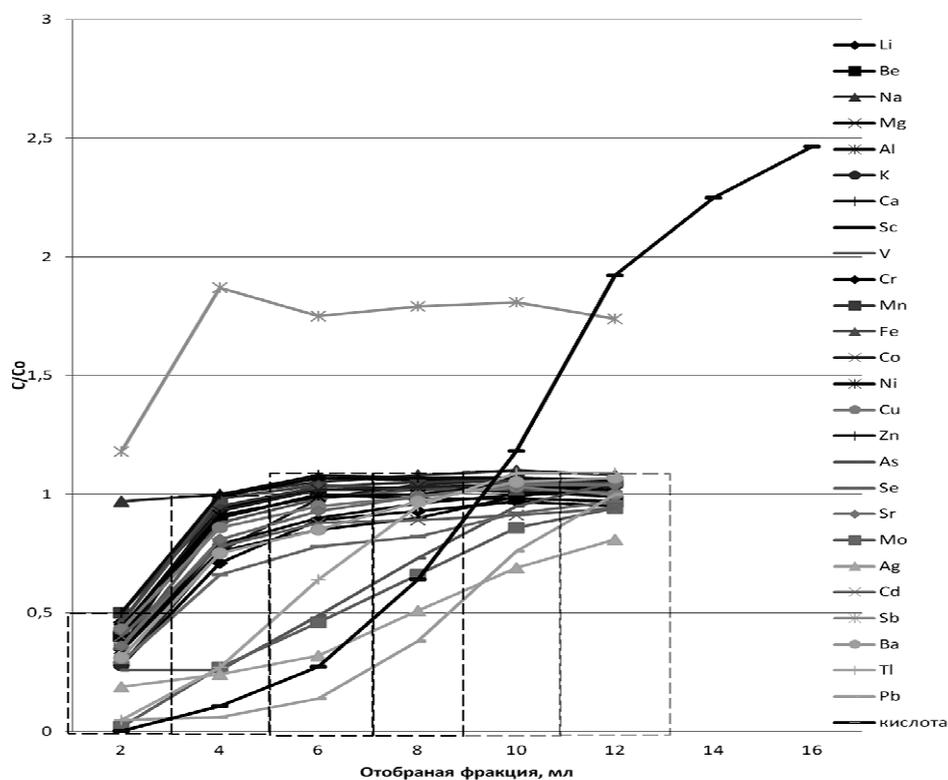


Рис.1. Выходные кривые сорбции компонентов минерализата почвы

Таблица 1. Результаты статистического анализа третьей фракции ($V=2$ мл) отбора, удовлетворяющей условиям проведения спектрального анализа ($S_{к-ты}=3\%$)

Элемент	Кол-во серий, n	Среднее значение C/C_0	Стандартное отклонение	Стандартная ошибка среднего	$\pm\Delta(0,95)$
1	2	3	4	5	6
Li	5	0.990	0.060	0.035	0.111
Be	5	0.999	0.060	0.035	0.110
Na	5	1.047	0.075	0.043	0.138
Mg	5	1.021	0.079	0.045	0.145
Al	5	1.044	0.081	0.047	0.148
K	5	0.979	0.081	0.047	0.149
Ca	5	0.904	0.077	0.044	0.141
Sc	5	0.847	0.032	0.019	0.060
V	5	0.977	0.063	0.036	0.115
Cr	5	1.068	0.045	0.026	0.083
Mn	5	1.034	0.046	0.027	0.085

1	2	3	4	5	6
Fe	5	1.041	0.072	0.042	0.132
Co	5	1.018	0.053	0.031	0.097
Ni	5	0.995	0.092	0.053	0.169
Cu	5	0.953	0.009	0.005	0.017
Zn	5	1.080	0.062	0.036	0.113
As	5	0.488	0.073	0.042	0.135
Se	5	0.781	0.058	0.034	0.107
Sr	5	0.934	0.060	0.035	0.111
Mo	5	0.465	0.045	0.026	0.082
Ag	5	0.316	0.137	0.079	0.251
Cd	5	0.880	0.071	0.041	0.131
Sb	5	1.755	0.427	0.246	0.783
Tl	5	0.645	0.092	0.053	0.168
Pb	5	0.140	0.036	0.021	0.065

Полученные результаты свидетельствуют о том, что с использованием небольших анионитных колонок методом фронтальной хроматографии компонентов жидкого концентрата (после СВЧ или автоклавного разложения) удается отделить раствор смеси солей (нитратов) от концентрированной азотной кислоты практически без изменения концентрации большинства солей.

Это позволяет уменьшить степень разбавления проб перед инструментальным (например ICP MS) анализом металлов более, чем на порядок. Выявление особенностей поведения и механизмов, выделяющих ряд элементов из общей закономерности будет предметом дальнейших исследований.

Заключение

Экспериментально, на примере реального минерализата почвы, подтверждена возможность применения сорбционного метода удерживания кислоты с использованием колонок с двумя жидкими фазами для пробоподготовки в элементном анализе методом ИСП-МС.

Список литературы

1. Подгорная Е.Б., Крачак А.Н., Хамизов Р.Х. Использование сорбционного способа разделения растворов кислот и их солей в системах с двумя жидкими фазами для решения проблем пробоподготовки в анализе. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011г. т.11. вып.1. С.99-110.
2. 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.
3. 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.

4. 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.

Подгорная Елена Борисовна - к.х.н., ст. науч.сотр. Федерального государственного унитарного предприятия (ФГУП) «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург

Радилов Андрей Станиславович - д.м.н., заместитель директора ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург

Бурова Ольга Игоревна – мл. науч.сотр. ФГУП «НИИ гигиены, профпатологии и экологии человека» Федерального медико-биологического агентства, Санкт-Петербург

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

Podgornaya Elena B. - Cand.Sci. (Chem), senior researcher, Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology (RIHOPHE), St-Petersburg, e-mail: ebpodgornaja@rihophe.ru

Radilov Andrey S. - Vice-Director, Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology (RIHOPHE), St-Petersburg

Burova Olga I. - junior researcher, Research Institute of Hygiene, Occupational Pathology and Human Ecology (RIHOPHE), St-Petersburg

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