

УДК 541.8;543.063.1

ВЛИЯНИЕ ФОНОВЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ФУНКЦИОНИРОВАНИЕ НАКОПИТЕЛЬНО-ИНДИКАТОРНЫХ СИСТЕМ

А. Л. КОЗЛОВА-КОЗЫРЕВСКАЯ¹⁾, Н. А. САНКЕВИЧ²⁾,
С. А. МЕЧКОВСКИЙ²⁾, Е. В. МОЛОТОК³⁾

¹⁾Белорусский государственный педагогический университет им. М. Танка,
ул. Советская, 18, 220030, г. Минск, Беларусь

²⁾Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, 220030, г. Минск, Беларусь

³⁾Полоцкий государственный университет,
ул. Блохина, 29, 211440, г. Новополоцк, Беларусь

Рассматриваются особенности функционирования накопительно-индикаторных систем, обусловленные природой и концентрацией ионов фоновых электролитов, которые наблюдаются в процессе обменной сорбции тяжелых металлов в зонах коацерватных структур, формирующихся на микрочастицах сульфида цинка в режиме микромасштабной аффинной хроматографии. Проведен сравнительный анализ использования в качестве носителей активной фазы (ZnS) оксида алюминия (сорбент А-SZ) и карбоксиметилцеллюлозы (С-SZ). Установлено, что карбоксиметилцеллюлоза как носитель имеет существенное преимущество. Также показано, что использование хлоридных, бромидных и фосфатных фонов предпочтительнее по сравнению с иодидными. Результаты проведенных исследований могут иметь практический интерес, в первую очередь для разработки доступных по стоимости и простых в исполнении тест-систем, потенциально пригодных для экологического мониторинга.

Ключевые слова: микромасштабная аффинная хроматография; коацерватные структуры; эффекты межфазного переноса; тяжелые металлы; носители активной фазы.

Образец цитирования:

Козлова-Козыревская АЛ, Санкевич НА, Мечковский СА, Молоток ЕВ. Влияние фоновых электролитов на функционирование накопительно-индикаторных систем. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2018; 2:30–35.

For citation:

Kozlova-Kozyrevskaya AL, Sankevich NA, Mechkovskij SA, Molotok EV. Background electrolytes influence on functioning of accumulative and indicator systems. *Journal of Belarusian State University. Chemistry.* 2018;2:30–35. Russian.

Авторы:

Алла Леонидовна Козлова-Козыревская – кандидат химических наук; доцент кафедры химии факультета естественных наук.

Наталья Александровна Санкевич – магистр естественных наук; старший преподаватель кафедры аналитической химии химического факультета.

Станислав Антонович Мечковский – доктор химических наук; профессор кафедры аналитической химии химического факультета.

Елена Васильевна Молоток – кандидат химических наук; доцент кафедры технологии и оборудования переработки нефти и газа механико-технологического факультета.

Authors:

Alla L. Kozlova-Kozyrevskaya, PhD (chemistry); associate professor at the department of chemistry, faculty of natural sciences. kozyrevskaya@tut.by

Natal'ya A. Sankevich, master of science (natural sciences); senior teacher at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

sankevich@natalia.by

Stanislav A. Mechkovskij, doctor of science (chemistry); professor at the department of analytical chemistry, faculty of chemistry.

Elena V. Molotok, PhD (chemistry); associate professor at the department of technology and equipment of oil refining and gas, faculty of mechanics and technology.

BACKGROUND ELECTROLYTES INFLUENCE ON FUNCTIONING OF ACCUMULATIVE AND INDICATOR SYSTEMS

A. L. KOZLOVA-KOZYREVSKAYA^a, N. A. SANKEVICH^b, S. A. MECHKOVSKIJ^b, E. V. MOLOTOK^c

^aBelarusian State Pedagogical University named after Maxim Tank,
18 Savieckaja Street, Minsk 220030, Belarus

^bBelarusian State University, 4 Niezaliežnasci Avenue, Minsk 220030, Belarus

^cPolotsk State University, 29 Blachin Street, Novopolotsk 211440, Belarus

Corresponding author: N. A. Sankevich (sankevich@natalia.by)

The article considers the functioning features of the accumulative indicator systems associated with the nature and concentration of background electrolytes ions as well as the features caused by the process of exchange sorption of heavy metals in coacervate structure zones which are formed on zinc sulfide microparticles in the microscale affine chromatography mode. A comparative analysis of the use of aluminum oxide (A-SZ sorbent) and carboxymethylcelluloses (C-SZ) as carriers for active phase (ZnS) has been done. It is established that carboxymethylcellulose as a carrier has essential advantage. It was also demonstrated that the use of chloride, bromide and phosphate background solutions is more preferable than iodide. The results of this research may have practical interest, especially in production of cheap and easy test systems for environmental monitoring.

Key words: microscale affinity chromatography; coacervate structures; interphase transfer effects; heavy metals; carriers for active phase.

Введение

В хроматографических процессах, где разделение исследуемых компонентов реализуется в условиях многократного повторения актов межфазного переноса, незначительные изменения структурных и энергетических свойств контактирующих фаз могут определяющим образом влиять на ход и результаты эксперимента. Свойства подвижных водных фаз во многом обусловлены свойствами ионизованных частиц [1]. При этом природа аниона, по сравнению с катионом, играет значительную роль.

Стационарные фазы, как правило, характеризуются процессом формирования ассоциатов [1; 2], т. е. фрагментов, содержащих небольшое число атомных ядер, где их взаимное расположение в определенной мере фиксировано. Образующиеся таким образом агрегаты имеют тенденцию к послойному варианту гидратации, при котором первый гидратный слой проявляет высокую стабильность. Вторичные слои содержат воду с разупорядоченной структурой. Таким образом, предположительно можно судить о двухстадийном характере образования окрашенных продуктов сорбции. На первой стадии может происходить накопление ионов металла в зоне, прилегающей к микрочастицам активной фазы (за пределами уплотненного гидратного слоя [1]). На второй стадии вследствие достижения некоторой «пороговой» концентрации [3; 4] происходит разрушение гидратной оболочки микрочастиц сорбционно-активного вещества, что приводит к скачкообразному изменению окраски в узкой сорбционной зоне.

В данной работе изучены особенности функционирования накопительно-индикаторных систем, обусловленные природой ионов фоновых электролитов, которые наблюдаются в процессе обменной сорбции тяжелых металлов в зонах коацерватных структур, формирующихся на микрочастицах сульфида цинка в режиме микромасштабной аффинной хроматографии [5].

Объекты исследования, методика эксперимента

В качестве носителей активных фаз использованы оксид алюминия (сорбент A-SZ) и карбоксиметилцеллюлоза (C-SZ). Сорбционно-активная фаза (ZnS) наносилась методом осаждения, которое для сульфида цинка проводили путем пропитки носителей, предварительно высушенных при 105 °С, вначале 2 моль/л раствором нитрата цинка(II), затем (после высушивания) 2 моль/л раствором сульфида натрия. Полученные продукты промывали водой и высушивали на воздухе. Образцы хранили в закрытых полиэтиленовых сосудах.

Изучение аналитических свойств материалов проводили в динамическом режиме с использованием микроколонок (внутренний диаметр 1,5 мм, высота 17 мм), содержащих исследуемый сорбент с высотой слоя 1,5–2,0 мм. Для градуировки колонок использовали стандартные растворы солей (нитраты, хлориды, сульфаты) исследуемых металлов с варьированием их концентраций в пределах 10^{-3} – 10^{-9} моль/л. Чтобы растворы в итоге были прозрачными, при их приготовлении, а также после введения фоновых

ионов по мере необходимости проводили подкисление азотной кислотой. Эти растворы выполняли функции подвижных фаз при реализации сорбции ионов металлов в режиме фронтальной хроматографии (скорость потока 1 мл/мин). Измеряемой величиной (т. е. аналитическим сигналом) в данных условиях служил объем накопления V – объем подвижной фазы, отвечающий четко наблюдаемому образованию окрашенной хроматографической зоны на верхнем срезе слоя сорбента. Измерение объема осуществляли с помощью микробюреток с ценой деления $0,001\text{--}0,01\text{ см}^3$. По угловому коэффициенту α функциональной зависимости сигнального объема подвижной фазы от концентрации определяемого иона металла оценивали уровень инструментальной чувствительности.

Результаты и их обсуждение

В связи с широкими концентрационными интервалами для аналитов зависимость измеряемого отклика V целесообразно представить в логарифмической форме (рис. 1).

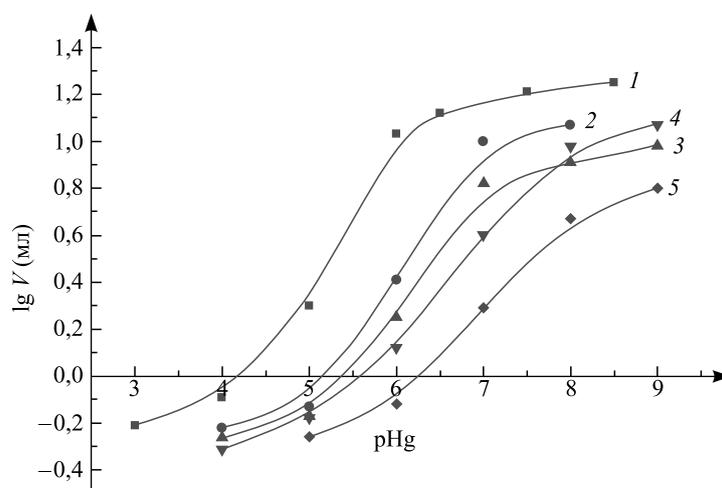


Рис. 1. Зависимость логарифма объема от концентрации ионов ртути(II) в подвижной фазе при варьировании фона: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H_2O ; 5 – Na_2HPO_4 . Сорбент А-SZ, концентрации фоновых растворов 10^{-2} моль/л

Fig. 1. Dependence of the logarithm of the volume on the concentration of mercury(II) ions in the mobile phase with varying background: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H_2O ; 5 – Na_2HPO_4 . Sorbent A-SZ, concentration of background solutions 10^{-2} mol/L

Полученные результаты свидетельствуют о наличии трех информационных зон, по которым возможно получение количественных данных [6; 7]. Зона максимальной чувствительности находится в интервале $pC \approx 4\text{--}8$. Расположенные в данной зоне участки градуировочных кривых свидетельствуют о сильно выраженной нелинейности между концентрацией аналита (Hg^{2+}) и измеряемым сигналом – двум десятичным порядкам концентрации ионов ртути соответствует один десятичный порядок измеряемого объема. При этом угловые коэффициенты функций $\lg V = f(p\text{Hg})$ существенно изменяются при концентрации ртути ниже 10^{-8} моль/л для раствора в бидистиллированной воде (кривая 4), 0,01 моль/л растворов Na_2HPO_4 (кривая 5) и NaCl (кривая 3). В случае фоновых 0,01 моль/л растворов NaBr и NaI изменение наклонов наблюдается при $pC = 7$ (NaBr) и $pC = 6$ (NaI). Эти эффекты связаны с особенностями гидратных структур ионов фоновых растворов, от которых существенно зависит «пороговая» концентрация ионов Hg^{2+} . При таковой происходит разрушение наиболее стабильных гидратных слоев в коацерватных системах, сформированных иммобилизованными на поверхности частиц Al_2O_3 частицами ZnS. При этом четко выражены эффекты ионных радиусов фоновых электролитов (I^- , Br^- , Cl^-) и величины ионного заряда (HPO_4^{2-}).

Функциональная зависимость сигнала от концентрации в дифференциальной форме (рис. 2) представляет интерес для выбора оптимальной концентрационной зоны и фона, где измеряемый сигнал характеризуется приемлемой чувствительностью.

Как правило, в сложных и малоисследованных системах функция отклика заранее неизвестна. Полученные данные для ионов ртути(II) при варьировании анионного фона свидетельствуют о высокой чувствительности сигнала к природе аниона. Наблюдается изменение в больших интервалах как высоты пика, так и места пика относительно оси $p\text{Hg}$.

Особенно значимо в исследуемых системах влияние иодид-ионов как на чувствительность сигнала, так и на концентрационную зону ионов ртути, соответствующую максимальной чувствительности.

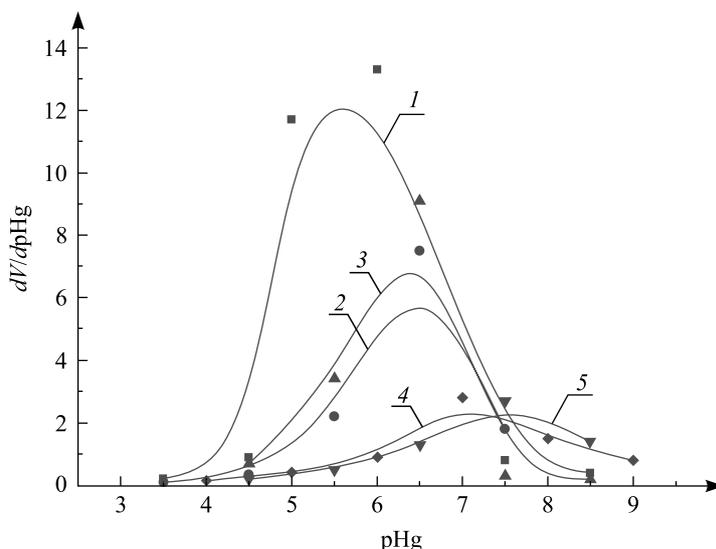


Рис. 2. Дифференциальная форма зависимости сигнала от концентрации ионов ртути(II) в подвижной фазе при варьировании фона: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H₂O; 5 – Na₂HPO₄. Сорбент А-SZ, концентрации фоновых растворов 10⁻² моль/л
Fig. 2. Dependence of the signal from the concentration of mercury(II) ions in the mobile phase with varying background: 1 – NaI; 2 – NaBr; 3 – NaCl; 4 – H₂O; 5 – Na₂HPO₄ in differential form. Sorbent A-SZ, concentration of background solutions 10⁻² mol/L

По сравнению с хлоридным и бромидным фонами иодид-ионы вызывают смещение экстремума сигнальной кривой более чем на десятичный порядок. В связи с представлениями о функциях коацерватных структур стационарной фазы объяснить наблюдаемый эффект можно относительно низкой способностью иодид-ионов содействовать разрушению коацерватных структур, сформированных частицами сульфида цинка. Существенную роль в этом, по нашему мнению, играют структурные характеристики воды в подвижной фазе, хотя данное явление можно связать и с процессом комплексообразования. Устойчивость галогенидных комплексов ртути возрастает в ряду Cl⁻, Br⁻, I⁻, что также согласуется с полученными экспериментальными данными.

Градуировочные данные (в дифференциальной форме) микромасштабной аффинной хроматографии (см. рис. 2) представляют интерес главным образом для определения концентрационной зоны аналита, характеризующейся максимальной инструментальной чувствительностью. В хроматографии, так же как в спектроскопии и термогравиметрии, площадь под сигналом, пропорциональная количеству аналита, показывает область концентрации с максимальной инструментальной чувствительностью [5; 8]. Данные для галогенидов ртути демонстрируют значимое превосходство хлоридных, бромидных и фосфатных фонов по сравнению с иодидными. Площадь под сигналом существенно зависит от природы фонового электролита, в частности от размеров аниона (рис. 3). Численные значения молярных объемов фоновых ионов взяты из [9].

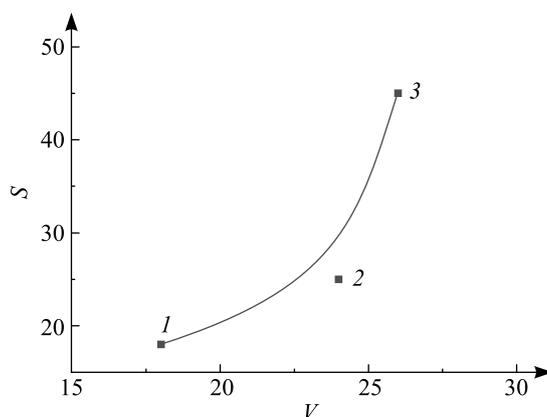


Рис. 3. Зависимость площади пика от молярных объемов [9] фоновых ионов: 1 – Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻
Fig. 3. Dependence of the peak area from the molar volumes [9] of background ion's solutions: 1 – Cl⁻; 2 – Br⁻; 3 – I⁻

Чувствительность метода зависит также от структурных особенностей носителя аффината. Из сопоставления данных, приведенных на рис. 1 и 4, следует, что карбоксиметилцеллюлоза в качестве носителя имеет значительное преимущество по сравнению с оксидом алюминия, заключающееся в более широком рабочем диапазоне накопительно-индикаторных систем на основе органического носителя.

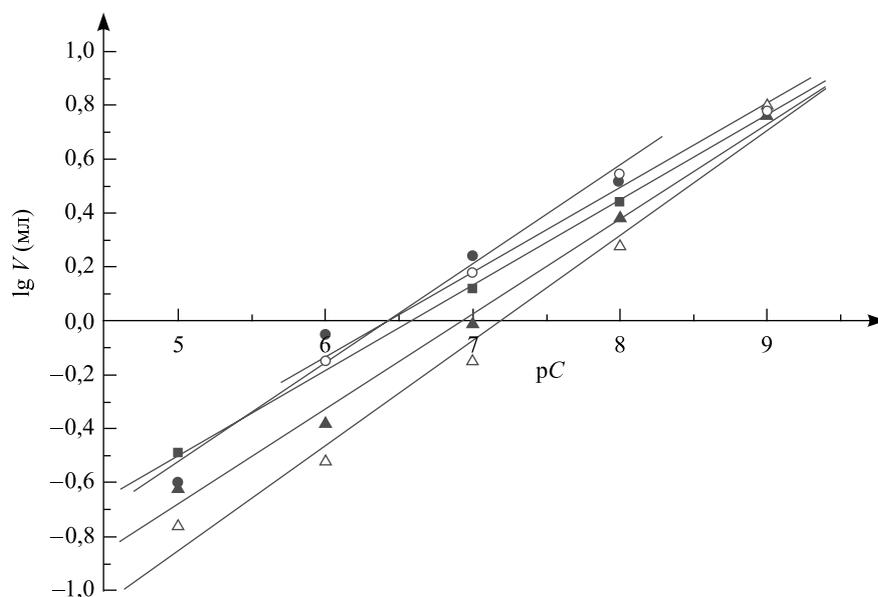


Рис. 4. Зависимость логарифма объема накопления от отрицательного логарифма концентрации иона металла в подвижной фазе:

■ – Sb(III); ● – Cu²⁺; ▲ – Hg²⁺; △ – Bi(III); ○ – Ag⁺. Сорбент C-ZnS

Fig. 4. The logarithmic dependence of the accumulation volume on the negative logarithm of the metal ion concentration in the mobile phase:

■ – Sb(III); ● – Cu²⁺; ▲ – Hg²⁺; △ – Bi(III); ○ – Ag⁺. Sorbent C-ZnS

Угловые коэффициенты градуировочных функций (α)

Angular coefficients of calibration functions (α)

Сорбент	Ион металла					
	Ag(I)	Cu(II)	Bi(III)	Hg(II)	Pb(II)	Sb(III)
Карбоксиметилцеллюлоза – ZnS	0,37	0,35	0,38	0,38	0,35	0,44

Как показывают данные таблицы, во всем диапазоне изученных концентраций значения угловых коэффициентов градуировочных функций меньше 1. Таким образом, отчетливо проявляется отрицательная кооперативность процесса связывания металла сорбционными центрами. Следствием этого является определенная чувствительность констант распределения к изменению концентрации в жидкой фазе. Уменьшение этих констант приводит к расширению рабочей области в сторону высоких концентраций. С другой стороны, возрастание констант распределения с разбавлением раствора (основной признак отрицательной кооперативности) обуславливает сужение переходной сорбционной зоны, а это, в свою очередь, создает благоприятные условия для накопления микроэлемента в узком слое [8; 10; 11]. В результате существенно снижается предел обнаружения.

Рассмотренные выше эффекты, по-видимому, имеют важное значение в природных явлениях, в частности при накоплении тех или иных элементов на минеральных образованиях, играющих роль сорбционных барьеров [12–14]. Буферность почв относительно тяжелых металлов и радионуклидов, безусловно, определяется характером концентрационной зависимости констант распределения, т. е. степенью проявления положительной или отрицательной кооперативности. Можно полагать, что информация такого рода будет полезной и при выборе сорбционно-активных материалов для промышленных очистных и разделительных установок.

В силу ограниченности литературных данных о механизмах, вызывающих положительные или отрицательные кооперативные эффекты, объяснить их влияние на аналитические характеристики датчиков с единых позиций затруднительно.

Заключение

Методом микромасштабной аффинной хроматографии в динамическом режиме изучены свойства накопительно-индикаторных систем на основе оксида алюминия и карбоксиметилцеллюлозы. В качестве активной фазы использован ZnS. В концентрационном интервале 10^{-3} – 10^{-9} моль/л исследована сорбция Hg^{2+} и ряда других металлов ($Sb(III)$, Pb^{2+} , Cu^{2+} , $Bi(III)$ и Ag^+) при варьировании их концентраций, а также, в случае ртути, фонового электролита (NaI , $NaBr$, $NaCl$, H_2O и Na_2HPO_4). Показано, что чувствительность метода зависит от носителя аффинанта, электролитного фона, размера сорбируемых частиц и частиц фоновой среды. Данные представленных в работе экспериментов свидетельствуют о преимуществе карбоксиметилцеллюлозы над оксидом алюминия, а хлоридных, бромидных и фосфатных фонов – над иодидными.

Библиографические ссылки

1. Лук ВВ. Влияние электролитов на структуру водных растворов. В: Роулэнд С, редактор. *Вода в полимерах*. Москва: Мир; 1984. с. 50–79.
2. Антонченко ВЯ, Давыдов АС, Ильин ВВ. *Основы физики воды*. Киев: Наукова думка; 1991. 671 с.
3. Мечковский СА, Карпукович НВ, Козыревская АЛ. Аномальные явления в процессах межфазного распределения ионов тяжелых металлов. *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2003;3(3):320–329.
4. Мечковский СА, Божко ОВ. Фронтальная хроматография ионов металлов на высокодисперсных природных и синтетических сорбционно-активных материалах. *Свиридовские чтения*. 2007;3:127.
5. Туркова Я, Мелон Б, Микеш О. и др. Лабораторное руководство по хроматографическим и смежным методам. Часть 2. Москва: Мир; 1982. 381 с.
6. Шараф МА, Имман ДЛ, Ковальски БР. Хемометрика. Санкт-Петербург: Химия; 1989. 272 с.
7. Колесниченко СЛ. Структурная организация и свойства воды. *Харчова наука і технологія*. 2013;69–71.
8. Ролдугин ВИ. Фрактальные структуры в дисперсных системах. *Успехи химии*. 2003;72(10):931–959.
9. Шапаронов ВИ. Введение в современную теорию растворов. Москва: Высшая школа; 1976.
10. Мечковский СА, Божко ОВ, Санкевич НА. Накопительно-индикаторные системы на основе высокодисперсных сорбционно-активных материалов. *Свиридовские чтения*. 2005;2:68–73.
11. Санкевич НА, Мечковский СА. Накопительно-индикаторные системы. В: Рахманько ЕМ, редактор. *Четвертая Республиканская конференция по аналитической химии с международным участием «Аналитика РБ – 2015»*. Минск: Издательский центр БГУ; 2015. с. 98.
12. Сидоренко ГН, Лаптев БИ, Горленко НП, Саркисов ЮС, Антошкин ЛВ. Оценка изменений структуры воды и водных систем при различных воздействиях. *Вестник новых медицинских технологий*. 2016;23(4):203–212.
13. СяоЦзин Ли, Санкевич НА, Мечковский СА. Влияние неводных растворителей на функции аффинных компонентов в микромасштабной хроматографии. *Свиридовские чтения*. 2015;11:230.
14. Санкевич НА, Мечковский СА. Эффекты процессов структурной самоорганизации стационарной и подвижной фаз в аффинной микромасштабной хроматографии. *Свиридовские чтения*. 2016;12:110.

References

1. Luk VV. Effect of electrolytes on the structure of aqueous solutions. In: Roulend S, editor. *Voda v polimerakh* [Water in polymers]. Moscow: Mir; 1984. p. 50–79. Russian.
2. Antonchenko VYa, Davydov AS, Il'in VV. *Osnovy fiziki vody* [Fundamentals of physics of water]. Kiev: Naukova dumka; 1991. 671 p. Russian.
3. Mechkovskij SA, Karpukovich NV, Kozyrevskaya AL. The abnormal phenomena in processes of interphase distribution of heavy metals ions. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2003;3(3):320–329. Russian.
4. Mechkovskij SA, Bozhko OV. Frontal chromatography of metal ions on high-disperse natural and synthetic sorption and active materials. *Sviridovskie chteniya*. 2007;3:127. Russian.
5. Turkova Ya, Meloun B, Mikesh O, et al. *Laboratornoe rukovodstvo po khromatograficheskim i smezhnym metodam. Chast' 2* [Laboratory manual on chromatographic and related methods. Volume 2]. Moscow: Mir; 1982. 381 p. Russian.
6. Sharaf MA, Immen DL, Koval'ski BR. *Khemometrika* [Chemometrics]. Saint Petersburg: Khimiya; 1989. 272 p. Russian.
7. Kolesnichenko SL. Structural organization and properties of water. *Harchova nauka i tehnologija*. 2013;69–71. Russian.
8. Roldugin VI. Fractal structures in the disperse systems. *Uspekhi khimii*. 2003;72(10):931–959. Russian.
9. Shahparonov VI. *Vvedenie v sovremennuju teoriju rastvorov* [Introduction to the modern theory of solutions]. Moscow: Vysshaya shkola; 1976. Russian.
10. Mechkovskij SA, Bozhko OV, Sankevich NA. Accumulative and indicator systems on the basis of high-disperse sorption and active materials. *Sviridovskie chteniya*. 2005;2:68–73. Russian.
11. Sankevich NA, Mechkovskij SA. Accumulative and indicator systems. In: Rakhman'ko EM, editor. *Chetvertaya Respublikanskaya konferentsiya po analiticheskoi khimii s mezhdunarodnym uchastiem «Analitika RB – 2015»*. Minsk: Publishing Center of the Belarusian State University; 2015. p. 98. Russian.
12. Sidorenko GN, Laptev BI, Gorlenko NP, Sarkisov YuS, Antoshkin LV. Evaluation of the changes of water structure and water systems under various effects. *Vestnik novykh meditsinskikh tekhnologii*. 2016;23(4):203–212. Russian.
13. Xiaojing Li, Sankevich NA, Mechkovskij SA. Influence of non-aqueous solvents on functions affine components in a microscale chromatography. *Sviridovskie chteniya*. 2015;11:230. Russian.
14. Sankevich NA, Mechkovskij SA. Effects of processes of structural self-organization of stationary and mobile phases in an affine microscale chromatography. *Sviridovskie chteniya*. 2016;12:110. Russian.