

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
МОСКОВСКИЙ ИНЖЕНЕРНО-ФИЗИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
(ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ)

Е.А. Ананьева, М.А. Глаголева

**АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ ВОДЫ
И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИОННОГО ОБМЕНА
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛАХ**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

*Рекомендовано УМО «Ядерные физика и технологии»
в качестве учебного пособия
для студентов высших учебных заведений*

Москва 2008

УДК 543.42 + 544.344

ББК 24.46 + 24.58

А 64

Ананьева Е.А., Глаголева М.А. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Количественный анализ проб воды и водных растворов при изучении ионного обмена на синтетических смолах: Лабораторный практикум. М: МИФИ. 2008. – 52 с.

В пособии изложены теоретические основы ионного обмена, вытеснительной и проявительной (элюентной) хроматографии свойства ионитов. Рассмотрены варианты практического применения ионного обмена для очистки воды от катионов токсичных металлов, приводится информация о воздействии различных примесей, содержащихся в воде, на организм человека.

В экспериментальной части приведены описания 4-х лабораторных работ, которые включают проведение количественного анализа с помощью ИСП-спектрометра, разделение катионов металлов на катионитах методом фронтальной хроматографии, разделение катионов металлов на анионитах методом элюентной хроматографии и очистка проб воды с помощью катионитов.

Пособие предназначено для студентов групп Т7-01а и Т7-01ф, обучающихся по специальностям «Биофизика» и «Физика техногенных катастроф», а также для факультативных занятий со студентами 1 курса в рамках учебно-исследовательских работ.

Пособие подготовлено в рамках Инновационной образовательной программы МИФИ.

Рецензент канд. хим. наук, доц. О.Г. Скотникова

ISBN 978-5-7262-1066-7

© Московский инженерно-физический институт
(государственный университет), 2008

Цель:

- 1) знакомство с устройством и принципом действия ИСП-спектрофотометра и освоение методики работы с ним;
- 2) определение содержания примесей ионов металлов в пробах воды различного происхождения (природной, водопроводной, очищенной) и пробах снега;
- 3) очистка воды от примесей с применением ионообменных смол, сравнение их эффективности по различным примесям;
- 4) хроматографическое разделение ионов тяжелых металлов и построение выходных кривых.

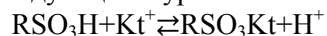
Приборы и реактивы:

ИСП-спектрофотометр, рН-метр-милливольтметр рН-150М со стеклянным и хлорсеребряным электродом сравнения или с комбинированным электродом, штатив для электродов, колонка для катионита со штативом, электроплитка, колбы конические, колбы мерные, воронка, пипетки.

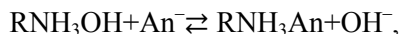
Ионообменные смолы (катиониты), вода из различных источников, дистиллированная вода, растворы солей металлов.

ИОННЫЙ ОБМЕН И ЕГО ИСПОЛЬЗОВАНИЕ

Ионный обмен. Иониты. Ионный обмен (или ионообменная адсорбция) наблюдается на границе раздела жидких растворов и твердых веществ, если эта граница характеризуется наличием выраженного двойного электрического слоя из фиксированных ионов и подвижных противоионов. Он представляет собой гетерогенную реакцию обмена подвижных противоионов электрического слоя на ионы того же знака из раствора. Реакции ионного обмена могут быть представлены следующими уравнениями:



и



где символом R обозначена полимерная матрица, Kt^+ и An^- – катионы и анионы раствора электролита, $(-SO_3^-)$ и $(-NH_3^+)$ – фиксированные в матрице ионы, H^+ и OH^- – соответствующие им подвижные противоионы.

Впервые явление ионнообменной адсорбции было описано Томпсоном и Уэем в 1850 г., обнаружившими независимо друг от друга способность почвы поглощать удобрения и вымываться в последствии дождевой водой.

Вещества, способные к ионному обмену, называют ионообменниками или ионитами, причем в зависимости от заряда адсорбируемых ионов (положительного или отрицательного) различают катиониты и аниониты. Наряду с этим существуют иониты, обладающие свойствами и катионита, и анионита. Они называются амфолитами.

Иониты относятся к полиэлектролитам (полимерным кислотам, основаниям или комплексным соединениям), то есть к высокомолекулярным соединениям, макромолекулы которых содержат ковалентно связанные группы, способные ионизоваться в полярных растворителях. Таким образом, макромолекула имеет электрический заряд, который компенсируется зарядом подвижных ионов (противоионов), находящихся в адсорбционной и диффузной частях электрического слоя. В отличие от растворимых полиэлектролитов (например, белков и нуклеиновых кислот), иониты обладают прочным пространственным каркасом и в воде не растворяются, а только набухают. Концентрация обменных групп в ионитах высока (до 10 моль/л), а противоионы локализованы около этих групп настолько сильно, что аналитически обнаружить присутствие противоионов в растворителе, контактирующем с ионитом, не удастся. Однако противоионы могут заменяться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Иониты классифицируют в зависимости от происхождения на природные и синтетические и в зависимости от состава – на неорганические и органические.

В природе встречаются иониты как органического, так и неорганического происхождения. К органическим природным веществам, обладающим ионообменными свойствами, относятся гуминовые вещества, дерево, шерсть, роговые вещества и пр., к неорганическим катионитам – силикаты (шабазит, глауконит и др.), к анио-

нитам – апатит. Почвы содержат как органические, так и неорганические ионообменники, причем они могут обменивать как катионы, так и анионы. Химическая стойкость и механическая прочность природных ионитов невелика, поэтому широкого применения в технике они не нашли.

Первыми синтетическими ионитами (катионитами) были плавные и гелеобразные пермутиты (алюмосиликаты). Впоследствии были получены иониты (аниониты) на основе гелей гидроксидов железа, алюминия, а также других элементов IV-VI групп, используемых в специальных целях (например, $\text{SnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ – для поглощения ионов F^-). Из других ионитов следует отметить фосфат циркония, селективно сорбирующий ионы Pb^{2+} , Sr^{2+} , Cs^+ , Ba^{2+} и применяющийся для удаления ^{90}Sr и ^{137}Cs из радиоактивных вод. Неорганические иониты, как правило, имеют кристаллическую или полумикрокристаллическую структуру, а ионы, способные к обмену, находятся в их решетках. Недостатком неорганических ионитов является неустойчивость к действию кислот и щелочей.

В большей степени распространены органические иониты (крахмал, целлюлоза и др.). Однако особенно широко используют отличающиеся большой механической прочностью, химической стойкостью, высокой емкостью и производительностью синтетические ионообменные смолы. Они представляют собой каркас из трехмерной углеводородной сетки с закрепленными на ней функциональными группами (рис. 1).

Первые ионообменные смолы были получены в 1934 г. Адамсом и Холмсом. Это были продукты поликонденсации фенолов или аминов с формальдегидом. Однако эти иониты обладали малой концентрацией способных к обмену протонов. Введение в матрицу группы $-\text{SO}_3\text{H}$ улучшило ее характеристики, но принципиально ситуация изменилась только после открытия Штаудингером в 1937 г. сополимеризации стирола и дивинилбензола, позволившей получить трехмерную матрицу, к которой пришивались ионогенные группы разной природы. Именно с этого началось промышленное производство ионитов. В качестве матрицы при изготовлении современных ионообменных смол применяют, в основном, такие полимеры, как полистирол, дивинилбензол, полиакриламид. Выпус-

кают смолы в виде мелких гранул сферической или неправильной формы, порошков, мембран, волокон, стержней и др.

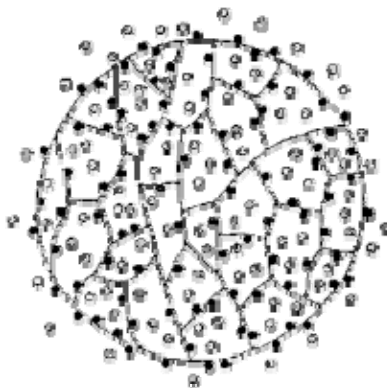
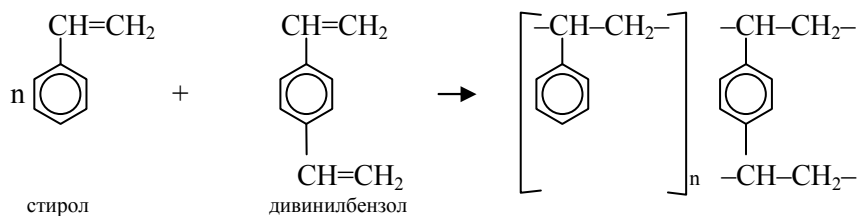


Рис. 1. Изображение структуры частицы ионообменной смолы:

- – заряженные функциональные группы, ковалентно связанные с нитями решетки;
- – свободно перемещающиеся противоположно заряженные протоионы, электростатически связанные с частицей ионита и способные претерпевать обмен с другими ионами

Для получения ионообменных смол используют реакции сополимеризации или поликонденсации мономера и сшивающего агента. Сшивание цепей происходит в пространстве, и образующиеся полимерные структуры являются трехмерными.

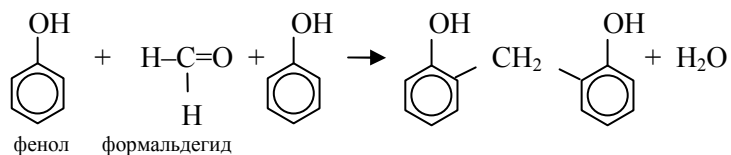
При полимеризации происходит соединение большого числа низкомолекулярных соединений (мономеров) в одну макромолекулу. Если в полимеризации участвуют молекулы нескольких исходных веществ, продукт полимеризации называется сополимером. Примером этого является сополимеризация стирола и дивинилбензола, используемая для получения катионита КУ-2:



Сшивающим агентом здесь является дивинилбензол. Изменение содержания дивинилбензола в реакционной смеси позволяет регулировать степень поперечной связанности (степень сшивки) поли-

мера. Процентное содержание этого компонента указывают при маркировке смолы.

При поликонденсации образование макромолекулы из мономеров сопровождается выделением низкомолекулярных веществ (воды, галоидоводорода и пр.). Примером этого является реакция поликонденсации фенола с формальдегидом (сшивающим агентом), используемая при получении катионита КУ-1:



При поликонденсации регулировать степень сшивки, изменяя содержание сшивающего агента, невозможно. Кроме того, следует отметить меньшую химическую стойкость, меньшую однородность структуры, а также по большей части неправильную форму частиц поликонденсационных смол.

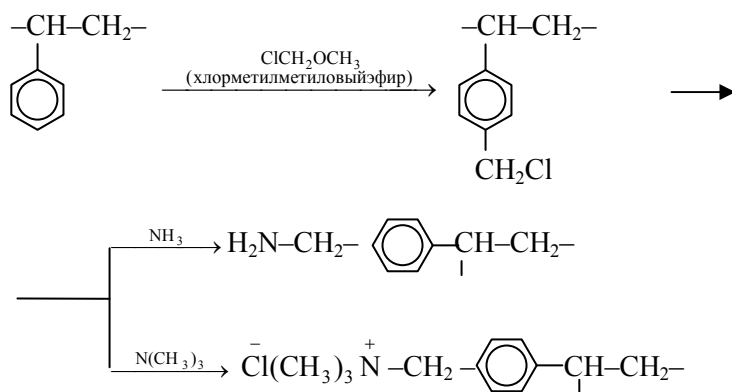
Как было отмечено выше, полученные полимеры практически не растворимы в воде и других растворителях и сами по себе не являются ядовитыми, однако в составе конечного продукта содержатся не полностью прореагировавшие мономеры, которые, будучи растворимыми, могут переходить в растворитель при контакте его со смолой. В свою очередь, эти вещества являются ядовитыми (например, формальдегид, бензол, акриламид, акрилонитрил – канцерогены (гигиенический норматив ГН 1.1.725-98)), поэтому при получении смол, особенно предназначенных для очистки потребляемой человеком воды, содержание остаточного мономера должно быть минимизировано. Для удаления остаточного мономера целесообразно предварительно промывать такие смолы большим количеством воды.

В ряде случаев используемые для синтеза мономеры уже содержат функциональные группы. Если это не так, группы могут быть введены в структуру уже готового полимера.

В катионитах активными группами могут быть кислотные группы: сульфогруппы (-SO₃H), карбоксильные (-COOH), фосфорно-

кислотные ($-\text{PO}_3\text{H}_2$), гидроксильные ($-\text{OH}$)¹, фосфиновая ($-\text{P}(\text{OH})_2$), фосфоновая ($-\text{PO}(\text{OH})_2$) и пр. Например, в катионите КУ-1 в обмене катионов участвуют группы ($-\text{OH}$), изначально входящие в состав мономера (фенола) и группы ($-\text{SO}_3\text{H}$), образующиеся при сульфировании полимера. Этот катионит, содержащий два типа активных групп, относится к полифункциональным ионитам.

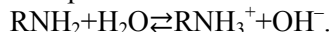
В анионитах ионный обмен обеспечивается за счет присутствия аминогрупп $-\text{NH}_2$, $=\text{NH}$, $\equiv\text{N}$. Присутствие таких групп достигается или за счет использования в качестве мономеров ароматических аминов, или в результате аминирования. Аминирование осуществляют, например, путем введения хлорметиловой группы с последующей обработкой аммиаком или аминами:



Аминогруппы можно рассматривать как результат замещения одного или нескольких атомов водорода в молекуле аммиака NH_3 углеводородными радикалами. В зависимости от количества замещенных ионов водорода различают первичные, вторичные, третичные амины. Четвертичное аммониевое основание можно предста-

¹ В имеющейся в спиртах группе ($-\text{OH}$) водород является более подвижным и реакционноспособным, чем водород, непосредственно связанный с атомами углерода, поэтому спирты, особенно ароматические, обладают свойствами слабой кислоты. Присутствие гидроксильной группы не делает спирты основаниями, поскольку атом кислорода в таких молекулах связан с атомом углерода прочной ковалентной связью.

вить как результат замещения всего водорода в положительно заряженном ионе аммония NH_4^+ . Так же, как и аммиак, подобные соединения по месту расположения атома азота по донорно-акцепторному механизму могут присоединять молекулу воды. Полученное в результате соединения является органическим основанием и диссоциирует с образованием иона OH^- , например:



Анионит может быть полифункциональным, содержащим несколько различных аминогрупп одновременно.

Амфолиты всегда являются полифункциональными ионитами.

Характеристики ионитов. Основными характеристиками ионитов являются емкость, кислотно-основные свойства, селективность, набухаемость, химическая стойкость и механическая прочность.

Способность ионита обменивать противоионы характеризуют его емкостью. Различают статическую и динамическую обменную емкость. *Статическая емкость* – это общее количество эквивалентов ионогенных групп, приходящееся на единицу массы сухого или единицу объема набухшего ионита. Для природных ионитов статическая емкость невелика и составляет порядка 0,2-0,3 ммоль экв/г. Для синтетических ионитов она на порядок выше.

Для определения статической емкости ионит насыщают какими-либо ионами, затем вытесняют эти ионы в раствор и определяют их количество. Например, катионит можно полностью насытить ионами водорода (перевести в H^+ -форму), затем промыть его раствором NaCl для вытеснения ионов H^+ ионами Na^+ , после чего оттитровать полученный раствор щелочью для определения количества вытесненных ионов H^+ . Можно также проводить прямое титрование катионита в H^+ -форме щелочью.

Нейтрализация катионита щелочью состоит из двух стадий: первая – это гетерогенная реакция обмена ионов, вторая – собственно реакция нейтрализации, протекающая в фазе раствора. Скорость реакции в целом, как правило, лимитируется первой стадией, что привносит специфику в методику титрования катионитов, однако, в принципе, кривые титрования для катионитов имеют тот же вид, что и соответствующие кривые сильных и слабых кислот. При

этом подобно кривым титрования многоосновных кислот в случае полифункциональных катионитов наблюдается несколько точек перегиба (рис.2).



Рис. 2. Кривые потенциометрического титрования катионитов: 1 – сильнокислотный катионит; 2 – слабокислотный катионит; 3 – полифункциональный ионит; 4 – катиониты, представляющие собой смеси многих кислот различной силы

Если катионит обладает свойствами сильной кислоты, что характерно при наличии функциональных групп ($-\text{SO}_3\text{H}$), то pH в области точки эквивалентности изменяется практически скачком. В этом случае обменная емкость не зависит от pH. Для слабокислотных катионитов, содержащих группы ($-\text{OH}$), ($-\text{COOH}$), ($-\text{SiOH}$), кривая титрования в области точки эквивалентности является полой, а максимальная емкость может быть достигнута только при высоких значениях pH. Если же ионит ведет себя как смесь многих электролитов различной силы, то скачок на кривой титрования вообще не будет выражен, а обменная емкость постепенно изменяется в широком интервале pH. Такими свойствами обладают почвы.

Кривые титрования анионитов аналогичны кривым титрования оснований. Как сильные основания ведут себя те аниониты, которые содержат группы ($-\text{Cl}(\text{CH}_3)_3 \overset{+}{\text{N}}$). Слабоосновные свойства связаны с присутствием групп ($-\text{NH}_2$), ($=\text{NH}$), ($\equiv \text{N}$).

Статическая емкость – это предельная величина, которая может быть достигнута для данного ионита. В динамических условиях поглощение ионов равновесного значения не достигает. В этой связи вводят понятие *динамической (или рабочей) емкости*, которая определяется только той частью ионогенных групп, которая задей-

ствована в конкретных условиях. Она зависит, главным образом, от скорости движения раствора через ионит и всегда меньше статической емкости. Работу ионита в динамических условиях характеризуют выходные кривые, то есть зависимости концентрации компонентов в фильтрате от объема раствора, прошедшего через ионит.

Для определения динамической емкости ионит сначала полностью переводят в какую-либо форму, замещая все подвижные противоионы ионом одного типа (например, катионит переводят в Na^+ -форму). Помещают ионит в колонку и с постоянной скоростью пропускают через него раствор электролита (для катионита, например, раствор HCl), измеряя концентрацию участвующих в обмене ионов в растворе на выходе из колонки. В первых порциях прошедшего раствора эти ионы отсутствуют, однако затем их концентрация повышается, достигая впоследствии насыщения при концентрации, соответствующей составу входящего раствора. Типичная зависимость, характеризующая работу ионита в динамических условиях, приведена на рис. 3. В точке E отмечен проскок поглощаемого иона. Общее количество ионов, поглощенных ионитом, определяется площадью, ограниченной кривой ABDE. Для получения величины статической емкости это количество следует отнести к единице массы ионита. Динамическая емкость или емкость до проскока определяется площадью прямоугольника ABCD. Так как положение точки E зависит от скорости пропускания раствора через ионит, динамическая емкость зависит от этого параметра, причем она будет тем меньше, чем выше скорость пропускания.

При контакте сухого ионита с раствором объем его заметно увеличивается (ионит набухает). *Набухание*, определяемое разностью объемов набухшего и сухого ионита, отнесенной к единице его массы, непосредственно влияет на кинетические характеристики ионита. На сильнонабухающих ионитах скорость обмена ионов выше, однако селективность (избирательность) – ниже.

Причиной набухания ионита является наличие фиксированных ионов и противоионов. Внутри сетчатой структуры содержание ионов выше, что приводит к возникновению осмоса и к притоку растворителя внутрь смолы. В концентрированных растворах набухание ионитов выражено слабее из-за уменьшения движущей

силы осмоса. Сами ионы кроме того ответственны за тенденцию полиэлектролита к растворению в воде. Однако эта тенденция из-за наличия макромолекулярного каркаса ограничена только поглощением воды и набуханием.

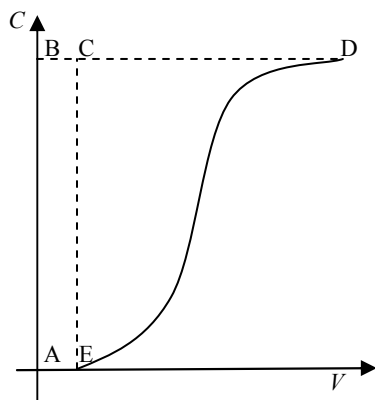


Рис. 3. Зависимость концентрации адсорбирующегося иона в растворе (C) на выходе из колонки от объема раствора, прошедшего через ионит (V)

Чем сильнее гидратируются противоионы, входящие в состав ионита, тем больше выражено его набухание. Так, к сильному набуханию приводит присутствие ионов водорода и гидроксила. Ионы с большим зарядом притягиваются функциональной группой сильно и поэтому менее благоприятствуют набуханию, чем однозарядные. С увеличением содержания гидратирующихся ионов, а значит и с увеличением обменной емкости, набухание растет. Благодаря этому сильные полиэлектролиты набухают значительно больше слабых. Однако, если иониты, относящиеся к слабым кислотам или основаниям, перевести в форму соли, усилив тем самым диссоциацию, то существенно увеличится и набухание. Так объемы ионита в форме соли и слабой кислоты могут отличаться в несколько раз.

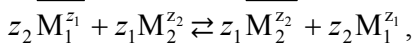
Особенности строения матрицы ионита также влияют на степень его набухания. Чем меньше сшивающего агента входит в состав матрицы, тем меньше силы, которые противостоят стремлению воды растянуть каркас, а значит, тем больше будет набухание такого ионита.

Скорость обмена между раствором и ионитом на слабонабухающих (сильноосшитых) ионитах невелика. Однако они обладают большей селективностью по сравнению со слабосшитыми ионитами. Для ускорения процесса обмена и обеспечения высокой селективности технологию получения сильноосшитых ионитов модифицируют, вводя в реакционную смесь на стадии синтеза полимера специальные вещества, образующие в гранулах ионита поры и каналы. Эти вещества в дальнейшем из пор удаляют, а сами поры заполняются растворителем без существенного изменения объема. Полученные таким способом иониты называются макропористыми.

Поскольку для большинства органических ионитов характерно значительное (в 1,5-3,5 раза) увеличение объема при набухании, это обстоятельство должно быть учтено при загрузке ионита. Чтобы избежать разрушения колонок перед загрузкой ионит необходимо предварительно замачивать. Неорганические иониты набухают слабо.

Равновесие ионного обмена. При контакте ионита и раствора электролита имеют место как ионообменная, так и молекулярная (или необменная) сорбции. Последнюю можно рассматривать как проникновение внешнего раствора между цепями полимерного каркаса. Однако молекулярная сорбция проявляется при высоких концентрациях электролита (более 1 моль/л). Для менее концентрированных растворов ее влияние на процесс в целом пренебрежимо мало.

Процесс ионного обмена подчиняется закону стехиометрии, т.е. подвижные противоions ионита и ионы внешнего раствора обмениваются в эквивалентных количествах. Соответствующий процесс может быть представлен уравнением:



где z_1 и z_2 – зарядовые числа обменивающихся ионов M_1 и M_2 , а черта над символом иона означает, что он находится в фазе ионита. Таким образом, один ион Na^+ из внешнего раствора может заменить один подвижный противоion H^+ в ионите, один ион Ca^{2+} – два иона H^+ , один ион Al^{3+} – три.

Применительно к процессу ионного обмена закон действующих масс (ЗДМ) может быть записан в виде:

$$K_a = \frac{a_1^{z_2} \bar{a}_2^{z_1}}{a_2^{z_1} \bar{a}_1^{z_2}},$$

где a – активность, а K_a – термодинамическая константа равновесия, называемая константой ионного обмена. Для разбавленных растворов активности ионов можно заменить концентрациями.

Уравнение ЗДМ в этом случае принимает вид:

$$K = \frac{c_1^{z_2} \bar{c}_2^{z_1}}{c_2^{z_1} \bar{c}_1^{z_2}}$$

или

$$K' = K^{1/(z_1 z_2)} = \frac{c_1^{1/z_1} \bar{c}_2^{-1/z_2}}{c_2^{1/z_2} \bar{c}_1^{-1/z_1}}.$$

Если $z_1 < z_2$ то при разбавлении внешнего раствора числитель в дроби $\left(\frac{c_1^{z_2}}{c_2^{z_1}}\right)$ уменьшится сильнее, чем знаменатель, то есть дробь в целом уменьшится. Это означает, что отношение концентраций

$$\frac{c_1^{z_2} \bar{c}_2^{z_1}}{c_2^{z_1} \bar{c}_1^{z_2}}$$

уже не будет равно константе K и система будет выведена из состояния равновесия. При достижении нового положения равновесия уменьшение дроби $\left(\frac{c_1^{z_2}}{c_2^{z_1}}\right)$ будет компенсировано увеличением

дроби $\left(\frac{\bar{c}_2^{z_1}}{\bar{c}_1^{z_2}}\right)$. Так как суммарный заряд противоионов в ионите, определяемый суммарным зарядом фиксированных ионов, остается постоянным, одновременное уменьшение концентраций \bar{c}_1 и \bar{c}_2 невозможно, а, следовательно, увеличение дроби $\left(\frac{\bar{c}_2^{z_1}}{\bar{c}_1^{z_2}}\right)$ возможно единственным способом: увеличением \bar{c}_2 при одновременном уменьшении \bar{c}_1 . Это означает, что при разбавлении внешнего раствора в твердой фазе относительное содержание ионов высокой валентности увеличится.

Константа обменного равновесия зависит от природы ионита и природы обменивающихся ионов и отражает относительное сродство этих ионов к иониту или селективность.

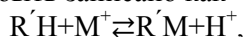
Важнейшими характеристиками иона, определяющими его адсорбируемость, являются заряд и размер. Чем выше заряд иона, тем сильнее его электростатическое взаимодействие с фиксированными ионами и тем сильнее тенденция к его поглощению поверхностью ионита. При оценке влияния размера следует учитывать, что ионы в водных растворах гидратированы. Радиусы гидратированных ионов могут быть рассчитаны по величине их эквивалентной электропроводности и называются стоксовскими радиусами. Если заряды ионов одинаковы, то чем выше в периодической таблице он располагается, тем больше напряженность электрического поля для этого иона, а, следовательно, тем больше диполей воды удерживается в составе его гидратной оболочки. Таким образом, в ряду Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ наибольшим стоксовским радиусом обладает имеющий самый маленький порядковый номер ион Li^+ . Адсорбция этого иона приведет к проникновению в гранулы ионита большего количества молекул воды, а, следовательно, вызовет большее набухание, которому противодействуют силы упругости сетки матрицы. Это означает, что из перечисленных ионов адсорбируемость иона Li^+ будет наименьшей. Это различие будет дополнительно увеличиваться при переходе к сильноосшитым матрицам, отличающимся малым набуханием.

Принципиальное влияние на селективность оказывает химическое сродство иона к иониту. Так, если ионит относится к слабым кислотам, то, так как в этом случае взаимодействие между ионом H^+ и фиксированным ионом сильно, ион H^+ будет адсорбироваться сильнее, чем ионы щелочных металлов. Напротив, если ионит – сильная кислота, то соответствующая функциональная группа легко отщепляет водород и адсорбция щелочных металлов будет выше.

Селективность ионита по отношению к определенным ионам может быть повышена при внедрении в ионит групп, содержащих такие элементы, которые образуют с ними плохо растворимые соединения или комплексы. Например, если ионит содержит группы

(-SH), то на нем будут селективно адсорбироваться те ионы, которые образуют нерастворимые сульфиды.

Наконец, следует учитывать, что процесс ионного обмена является обратимым, поэтому увеличение концентрации иона в растворе в соответствии с принципом Ле Шателье вызовет смещение положения равновесия в сторону поглощения этого иона ионитом. На этом основана регенерация ионообменных смол, которая состоит в вытеснении поглощенных ионов путем обработки концентрированным раствором соответствующего электролита. Так, если ионит представляет собой катионит в H^+ -форме, то уравнение ионного обмена для него может быть записано как



а значит, после насыщения ионита ионом M^+ регенерацию можно проводить путем обработки его кислотой. Это приведет к смещению равновесия влево, вытеснению поглощенных ионов M^+ в раствор и переводу ионита в исходную H^+ -форму. Именно это свойство позволяет многократно, даже в течение нескольких лет, использовать одну и ту же загрузку ионита.

На практике, в процессе ионного обмена участвует обычно более двух ионов. Можно считать, что обмен каждой пары ионов происходит независимо от присутствия в растворе других обменивающихся ионов. В этом случае количество ионов определенного типа, поглощенного ионитом (Γ_1), определяется активностями всех ионов в растворе и для случая однозарядных ионов может быть описано уравнением

$$\Gamma_1 = \frac{\Gamma^0}{1 + \sum_{i=2}^n (a_i/a_1) K_{1-i}},$$

где Γ^0 – предельная обменная емкость, а K_{1-i} – константы обмена i -тых ионов на ион 1. Уравнение хорошо выполняется при ионной силе раствора не более 0,1.

Ионообменная хроматография. Одной из важнейших областей применения процесса ионного обмена является хроматографический анализ. В основу хроматографического анализа положено разделение веществ, причем даже очень близких по свойствам и при малой их концентрации. Различные варианты хроматографии

используют как для аналитического, так и для препаративного разделения различных смесей и даже при промышленном получении веществ.

Хроматография – это метод разделения веществ, основанный на различии скоростей прохождения компонентов подвижной фазы при прохождении через неподвижную фазу. Возникновение различия скоростей связано с тем, что перемещение компонентов возможно только в случае нахождения их в подвижной фазе, поэтому если какой-либо компонент прочнее удерживается в неподвижной фазе, скорость его перемещения будет ниже.

Метод хроматографии был открыт в 1903 г. русским ученым, по специальности ботаником, М.С. Цветом при проведении исследований состава пигментов группы хлорофилла, полученных из зеленых листьев растений. Он обнаружил, что если раствор хлорофилла вылить в колонку, заполненную адсорбентом (карбонатом кальция), то окрашенная жидкость распадается на ряд окрашенных зон,двигающихся при прохождении растворителя с различной скоростью. Отдельные компоненты первоначальной смеси можно получить в чистом виде, собирая соответствующие порции раствора по мере выхода их из колонки или разделив колонку на сегменты и вымывая пигмент растворителем из каждого сегмента. Так как разделяемые М.С. Цветом компоненты были окрашены, он назвал свой метод хроматографией (от слова «цвет»), хотя и указывал, что этим же методом могут быть разделены и бесцветные вещества. Широкое распространение хроматографический метод получил после опубликования в 1941 г. работы А. Мартина и Л. Джеймса, ставших за разработку этого метода лауреатами Нобелевской премии.

В настоящее время хроматографию используют в аналитических и препаративных целях. Ее широко применяют при научных исследованиях, в химической и фармацевтической промышленности, медицине, для контроля практически всех объектов окружающей среды, в газовой и нефтеперерабатывающей промышленности и т. д. Препаративную хроматографию используют для получения узких фракций смесей и чистых веществ в производстве хим. реактивов, а также в фармацевтической, парфюмерной промышленности, при разделении изотопов, в биохимии и т. п.

В настоящее время применяют как жидкостную, так и газовую хроматографию, используя в качестве подвижной фазы соответственно жидкость или газ. Жидкостную хроматографию, в свою очередь, классифицируют по механизму процесса, приводящего к распределению компонентов между подвижной и неподвижной фазой. Так, при адсорбционной хроматографии происходит физическая адсорбция молекул, при ионообменной – процесс ионного обмена, при распределительной – переход растворенных веществ из подвижного растворителя в неподвижный, при осадочной – образование осадков при взаимодействии с нанесенным на инертный носитель осадителем, наконец, при гель-хроматографии – проникновение частиц в поры неподвижной фазы¹. Если при ионообменной хроматографии разделение осуществляется за счет способности веществ образовывать комплексы, то хроматография называется лигандной или лигандообменной. Ее частным случаем, в свою очередь, является аффинная или биоспецифическая хроматография, основанная на специфическом взаимодействии ковалентно связанных с неподвижной фазой аффинных лигандов с определенными веществами. В случае аффинной хроматографии в роли примесей выступают биологически активные вещества (белки, ферменты), вступающие с лигандом (тоже, как правило, органическим) в специфическое биохимическое взаимодействие. Например: антитело-антиген, гормон-рецептор. Благодаря высокой специфичности аффинная хроматография является очень эффективной.

Хроматографию можно проводить в узкой длинной трубке, заполненной сорбентом (в колонке) (колоночная хроматография), на бумаге (бумажная) и адсорбенте, нанесенном тонким слоем на пластинку из инертного материала (тонкослойная). Наиболее широко распространена колоночная хроматография.

По методу проведения хроматографию подразделяют на фронтальную, вытеснительную и элюентную.

¹ При гель-хроматографии молекулы веществ разделяются по размеру за счёт их разной способности проникать в поры носителя. При этом первыми на выходе появляются наиболее крупные частицы, способные проникать лишь в небольшое число пор.

При использовании фронтального метода раствор, содержащий разделяемые компоненты, пропускают через колонку, а на выходе из колонки равными порциями непрерывно отбирают фильтрат до тех пор, пока составы раствора на входе и выходе не станут одинаковыми. При этом в первых порциях фильтрата будут содержаться только те ионы, которые содержались в ионите изначально (ионы I), затем, по мере насыщения ионита, в фильтрате появятся те ионы исходного раствора, которые слабее связываются с ионитом (W). По мере пропускания раствора их концентрация в фильтрате будет нарастать, достигая концентрации в исходного раствора. Более прочно связанные ионы (S) появляются в последних порциях фильтрата. Выходные кривые для метода фронтальной хроматографии приведены на рис. 4. Фильтрат, соответствующий области I на рис. 4, содержит только исходные противоионы ионита (ионы I). В области II в фильтрате присутствуют одновременно ионы I и W , в области III, то есть после того как все исходные противоионы ионита уже вытеснены, а прорыв прочно связанных ионов еще не произошел, – только ионы W , в области IV – оба иона (W и S), но по сравнению с раствором на входе фильтрат обогащен компонентом W , и, наконец, в области V из колонки вытекает неизменный по составу раствор. Таким образом, в соответствии с рис. 4 метод фронтальной хроматографии можно использовать для выделения из смеси ионов в чистом виде того, который наименее прочно связан с ионитом. Если компоненты близки по свойствам, кривые на рис. 4 сильно сближаются, поэтому для разделения подобных компонентов метод фронтальной хроматографии непригоден.

В случае вытеснительной или проявительной (элюентной) хроматографии компоненты исходного раствора сорбируют в начале колонки, а затем через нее пропускают инертный раствор, содержащий ионы, сорбирующиеся или лучше (H), или хуже (I) разделяемых компонентов, причем первый случай соответствует вытеснительному, а второй – проявительному методу.

Выходные кривые вытеснительной хроматографии приведены на рис. 5. Хорошо сорбирующиеся ионы H вытесняют из начальной зоны колонки все ионы, причем в фильтрате ионы появляются в порядке возрастания их сорбируемости, то есть в такой последовательности: I , W , S , H . Если свойства ионов W и S близки, то соот-

ветствующие им зоны на выходных кривых будут перекрываться, а качество разделения будет невысоким. В этом случае целесообразно проведение повторного разделения фракций, в которых присутствуют оба разделяемых компонента.

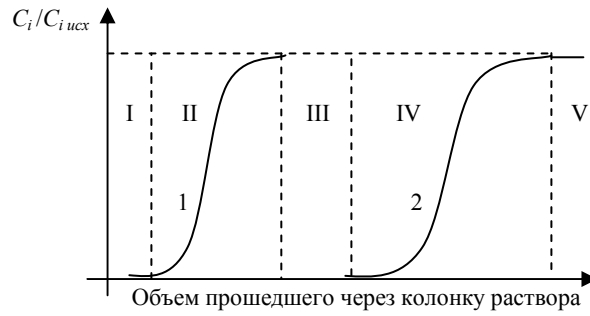


Рис. 4. Выходные кривые при фронтальной хроматографии. 1 – изменение концентрации иона W в растворе на выходе; 2 – то же для иона S

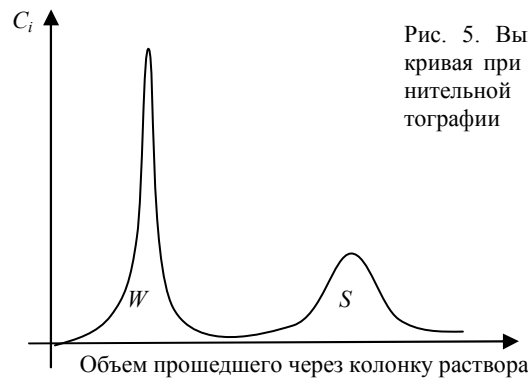


Рис. 5. Выходная кривая при вытеснительной хроматографии

При проывительной (элюентной) хроматографии ионы I адсорбируются хуже разделяемых ионов W и S , но они постоянно обновляются, поэтому вытеснение ионов W и S имеет место, и оба иона перемещаются по колонке. Если длина колонки достаточна, в конечном итоге ионы окажутся в различных ее зонах. На выходе компоненты появляются в порядке возрастания сорбируемости. В отличие от вытеснительной хроматографии здесь зоны не имеют

резко выраженных фронтов (рис. 6). Проявительный метод является одним из наиболее распространенных, поскольку позволяет добиться практически полного разделения компонентов исходного раствора, однако следует учитывать, что в процессе разделения происходит разбавление компонентов.

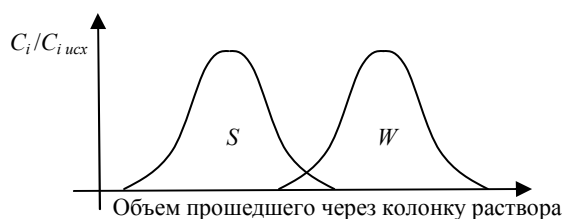
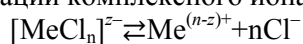


Рис. 6. Выходная кривая при элюентной хроматографии. 1 – изменение концентрации иона W в растворе на выходе; 2 – то же для иона S

Если разделяемые компоненты близки по свойствам и сорбируются ионитом примерно одинаково, качество разделения будет невысоким. Для его улучшения разделение целесообразно проводить в присутствии комплексообразователя, приводящего к образованию комплексных соединений разделяемых ионов с сильно отличающимися константами нестойкости. Так, разделяемые катионы могут быть пропущены через катионит, который впоследствии промывают раствором, содержащим анионы лигандов. Чем прочнее комплекс, образуемый каким-либо катионом с этим лигандом, тем легче катион будет вымываться из колонки. Дополнительно улучшить разделение можно, последовательно изменяя pH используемых растворов элюентов, поскольку pH влияет на прочность комплексных ионов.

Используя модификацию этого метода, можно добиться разделения катионов, применяя не катионит, а анионит, однако предварительно разделяемые катионы следует превратить в комплексные анионы. Так известно, что катионы некоторых металлов можно разделить, предварительно превратив их в хлоридные комплексы и используя в качестве элюента растворы соляной кислоты разной концентрации.

Катион металла может удерживаться на анионите, только если он входит в состав аниона $[\text{MeCl}_n]^{z-}$, т.е. до тех пор, пока равновесие процесса диссоциации комплексного иона смещено влево.



В соответствии с принципом Ле Шателье по мере уменьшения концентрации ионов Cl^- диссоциация усиливается. При низкой концентрации хлорид-ионов разрушатся как прочные, так и непрочные комплексы, при относительно высокой – только непрочные. Поэтому для дифференцированного вымывания комплексных ионов сначала колонку обрабатывают концентрированным раствором HCl , добиваясь вымывания катионов, образующих комплексы с большой константой нестойкости, а затем переходят к менее концентрированным растворам, вытесняя катионы из устойчивых комплексов.

Проблема очистки воды от примесей. Одной из важнейших областей применения ионообменных смол является очистка воды, предназначенной для использования в бытовых целях и в производственных процессах. Процесс очистки в этом случае можно рассматривать как частный случай фронтальной хроматографии.

В целях водоснабжения используют воду различных источников, как поверхностных (реки, колодцы, родники, пруды), так и глубинных (скважины). При контакте с почвой, атмосферой и конструкционными материалами вода загрязняется различными неорганическими и органическими веществами. Некоторые из этих веществ, по крайней мере в ограниченном количестве, полезны и даже необходимы для человека, некоторые являются вредными и их содержание в питьевой воде строго регламентируется. Сведения о предельно-допустимых концентрациях некоторых веществ в воде хозяйственно-бытового назначения приведены в таблице 1. Высокие требования к качеству воды применяются также в различных производственных процессах. Основными неорганическими примесями, присутствующими в воде, являются соединения железа и соли жесткости (соли кальция и магния).

Как правило, наибольшим содержанием железа отличаются болотные, кислые, грунтовые и термальные воды. Основным природным источником поступления железа в поверхностные воды явля-

ются процессы химического выветривания горных пород. Значительная часть железа поступает также с подземным стоком. Антропогенное загрязнение водных объектов соединениями железа обусловлено их выносом со сточными водами предприятий горнодобывающей, металлургической и химической промышленности. Высокое содержание в питьевой воде солей железа ухудшает ее органолептические свойства и приводит к риску возникновения заболеваний.

Таблица 1

Предельно-допустимые концентрации некоторых веществ в воде хозяйственно-бытового назначения

№№ п/п	Показатели, мг/л	ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01	Примечание (поражаемые органы)
1	Алюминий	0.5	ЦНС
4	Барий	0.1	сердечно-сосудистая система, репродукт. функция
5	Бериллий	0.0002	канцероген
6	Бор и бораты суммарно	0.5	ЖКТ, репродукт. функция, углеводный обмен
7	Жесткость общая, мг-экв/л	до 7.0	Избыток поражение почек, недостаток нарушение обмена веществ
8	Железо общее	0.3	раздражающее действие на слизистую и кожу, гемахроматоз, аллегия, ускоряют рост железобактерий, вытесняющих полезные микроорганизмы
9	Кремний	10	канцероген
10	Кадмий	0.001	почки, надпочечники. ЖКТ, костная система
11	Кобальт	0.1	кровотворная система
12	Марганец суммарно	0.1	ЦНС, гемопоэз
13	Медь, мг/л	1.0	печень, почки, ЖКТ, слизистые
15	Мышьяк суммарно	0.05	ЦНС, кожа, периф. сосудистая систем, канцероген
16	Нефтепродукты	0.1	
17	Никель	0.1	ЖКТ, красная кровь

Продолжение табл.

№№ п/п	Показатели, мг/л	ПДК СанПиН 2.1.4.1074-01	Примечание (поражаемые органы)
18	Нитраты	45	кровь, сердечно-сосудистая система, канцероген
21	Ртуть	0.0005	ЦНС, кровь, почки, нарушение репродуктивной функции
22	Свинец	0.03	центральная и периферическая нервная система, метаболизм кальция, гемопоэз, порфириновый обмен
23	Селен	0.01	печень, соединительная ткань, ЖКТ, сосудистая система, кожа, ЦНС
26	Сурьма	0.05	нарушение жирового и углеводного обмена
27	Фенольный индекс	0.25	
28	Формальдегид	0.05	канцероген
30	Фториды	1.5	флюороз зубов и скелета, кретинизм
32	Хром (VI)	0.05	печень, почки, ЖКТ, слизистая, канцероген
33	Цианиды	0.35	щитовидная железа, ЦНС
34	Цинк	5.0	нарушение метаболизма меди и железа

Соли жесткости в естественных условиях поступают в воду в результате взаимодействия растворенного CO_2 с карбонатными минералами и при других процессах выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также процессы, протекающие с участием микроорганизмов в почвах на площади водосбора и в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий и стоки с сельскохозяйственных угодий. Избыточное содержание солей жесткости ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус, может быть причиной образования накипи, а также способствует заболеваниям почек. Вместе с тем, недостаток солей жесткости в воде также вреден, так как связан с нарушением процессов обмена веществ. Поэтому в бутилированных водах регламентируется не только максимальное, но и минимальное их содержание (для кальция – 25-130 мг/л, для магния – 5-

65 мг/л). Вода с жесткостью менее 4 ммоль/л эквивалента характеризуется как мягкая, от 4 до 8 – средней жесткости, от 8 до 12 – жесткая, более 12 – очень жесткая. Вода московского водопровода имеет жесткость порядка 3-4. До 70% жесткости обычно обусловлено присутствием ионов кальция.

В воде поверхностных источников, как правило, возрастает вероятность загрязнений ионами тяжелых металлов, источником которых являются выхлопные газы автомобилей и промышленные выбросы. Вместе с тем, наличие самых разнообразных примесей нельзя исключить и в воде глубинных источников, из-за практики некоторых предприятий закачивать свои сточные воды в глубинные скважины. Сведения о некоторых вредных примесях и о их влиянии на здоровье человека приведены в табл. 1. Среди прочих примесей особо следует отметить относящиеся к канцерогенам бериллий, кадмий, мышьяк, никель, хром (шестивалентный) (ГН 1.1.725-98).

Для очистки воды от примесей используют различные фильтры. В частности, для связывания соединений железа эффективны фильтры на основе марганцевых руд, для удаления солей жесткости широко используют ионообменные смолы, органические соединения поглощают с помощью активированного угля и пр. Примеси, для которых трудно подобрать фильтрующие материалы, могут быть извлечены из воды при помощи специальных мембран с порами, размер которых не позволяет проходить частицам растворенных веществ. Однако подобные мембраны задерживают не только вредные, но и полезные вещества, недостаток которых в питьевой воде вредно сказывается на здоровье человека, поэтому применение этих фильтров требует использования минерализаторов для обогащения воды полезными веществами.

МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

Основные положения. Используемые в данной работе системы содержат одновременно большое число компонентов, причем их содержание может различаться на порядки. В таких условиях при-

менение рутинного химического или фотоколориметрического анализа требует проведения предварительного разделения компонентов и концентрирования тех из них, которые присутствуют в следовых количествах. Огромное количество предварительных стадий в подобных случаях не только требует больших затрат времени, но связано с увеличением ошибок измерения, загрязнением пробы дополнительными примесями, причем устранение мешающих влияний на практике часто вызывает огромные затруднения и не позволяет получить достоверные результаты. В подобных случаях предпочтение при выборе метода анализа целесообразно отдать атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой.

Спектральные методы анализа включают атомную и молекулярную оптическую спектроскопию. Первая основана на наблюдении за результатами взаимодействия электромагнитного вещества с атомами (в том числе ионизированными), а вторая – с молекулами. Атомная спектроскопия позволяет установить элементный состав пробы, однако определить, в каком валентном состоянии и в виде какого соединения присутствует определяемый элемент, используя этот метод в чистом виде, нельзя. Если принципиально важным является определение содержания какого-либо элемента в конкретной форме, то следует провести предварительную пробоподготовку для выделения из пробы именно этой формы с последующим атомным спектральным анализом соответствующей фракции.

Определение элементного состава в атомной спектроскопии проводят либо по спектрам поглощения, либо по спектрам излучения атомов. В соответствии с этим атомную спектроскопию подразделяют на абсорбционную или эмиссионную. Для наблюдения спектров излучения следует сообщить атомам дополнительную энергию для перевода их в возбужденное состояние, что происходит при соударении атомов с обладающими высокой энергией электронами. Время жизни возбужденного состояния составляет 10^{-8} с, после чего атомы спонтанно переходят на более низкие энергетические уровни с испусканием кванта света. Спектр излучения атома является линейчатым, по набору линий этот атом может быть идентифицирован. При возбуждении внешних (валентных) электронов атомы излучают в видимой и ультрафиолетовой облас-

ти спектра. При возбуждении электронов с внутренних уровней атома наблюдается более жесткое рентгеновское излучение. Для идентификации элементов по спектрам излучения в видимой или УФ области следует разрушить химические связи между атомами, т. е. перевести вещество в состояние атомного пара, так как только в этом случае внешние электроны не будут испытывать влияния других атомов. Такое состояние достигается в плазме. При измерениях в рентгеновской области спектра эта процедура не является необходимой, так как переходы между энергетическими уровнями осуществляются за счет электронов, не участвующих в образовании химических связей.

Возможными являются не любые электронные переходы, а лишь те, которые удовлетворяют квантовомеханическим правилам отбора. В связи с этим число линий в спектрах различных атомов неодинаково. Наиболее простые спектры характерны для щелочных металлов, имеющих всего один валентный электрон. Значительно сложнее они для f -элементов. Дополнительное усложнение спектров происходит в случае, если имеет место не только атомизация вещества, но и ионизация атомов, чему способствует использование высокотемпературной плазмы (как в ИСП-спектрометре). Кроме того, поскольку в плазме содержатся также молекулы и радикалы, в спектре излучения присутствуют соответствующие им полосы, существенно отличающиеся от линий атомов и ионов по ширине. Наконец, следует учитывать наличие сплошного фона. Оно обусловлено свечением, возникающим 1) при торможении электронов вблизи ионов, 2) при рекомбинации радикалов, 3) из-за свечения твердых частиц, попавших в плазму, 3) из-за свечения электродов. Уровень фона и наличие молекулярных полос зависят от природы источника излучения и его температуры.

Следует также отметить, что линии в спектре отдельного атома различаются по интенсивности, причем наиболее интенсивная линия соответствует переходу с ближайшего возбужденного уровня на основной. При изменении температуры относительная интенсивность отдельных линий изменяется. Так, для линий с энергией, сильно отличающейся от kT , она слабо зависит от температуры, причем если соответствующая энергия значительно превосходит kT , то интенсивность такой линии близка к нулю. Напротив для

линий с энергией, соизмеримой с kT , интенсивность с ростом температуры сильно увеличивается. Вместе с тем, по мере роста температуры увеличивается доля атомов, подвергшихся ионизации, а изменение соотношения между содержанием атомов и ионов ведет к соответствующему перераспределению интенсивностей их линий. В целом интенсивность линий, принадлежащих определенным частицам, растет по мере увеличения их числа, однако в области высоких концентраций частиц линейность характеристики нарушается из-за эффекта самопоглощения, т. е. поглощения плазмой испускаемых возбужденными частицами квантов света.

Для перевода вещества в состояние атомного пара используют плазму различного происхождения. Это может быть плазма пламени, газоразрядных трубок, плазмотронов, плазма дугового разряда постоянного или переменного тока, искрового разряда. плазмы различного происхождения отличаются температурой. Так, если температура плазмы пламени составляет 2000 – 5000 К, то температура ИСП плазмы достигает 10000 К. Температура плазмы дает возможность определения конкретного вещества. Так, если первый потенциал ионизации атома невелик, для его возбуждения достаточно низкотемпературной плазмы. Оптимальной будет та температура, при которой проявления, связанные с ионизацией атомов, только начинаются. Чем выше потенциал ионизации, величина которого зависит от радиуса атома и устойчивости его электронной конфигурации, тем более высокотемпературная плазма требуется для его возбуждения. Кроме того, высокая температура плазмы необходима в тех случаях, когда исходные соединения присутствуют в виде термически устойчивых молекул.

Устройство (основные узлы) и принцип действия спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ИСП, ИСР)

Создание атомно-эмиссионных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой относится к началу 60-х годов прошлого века. Атомизация пробы (в классическом варианте жидкой) и возбуждение эмиссии в таких спектрометрах происходят при индукционном разогреве вещества в плазменной горелке.

Горелка, изображенная на рис. 7, представляет собой три коаксиальные трубки с протекающим внутри газом (аргоном), поме-

щенные внутрь индукционной 2-3- витковой катушки, по которой течет ток высокой частоты (10-50 мГц). Внешний поток газа является охлаждающим. Он подается в трубку тангенциально и при движении создает вихри. По внутренней трубке течет поток транспортирующего газа, переносящий в виде аэрозоля анализируемую пробу. Этот поток газа пробивает канал в высокотемпературной плазме. Проходя по внутренней трубке, проба разогревается. Изменение температурного профиля по мере движения потока сквозь катушку отображено на рис. 8. На выходе из катушки поток плазмы создает факел, являющийся источником излучения. Для анализа используют область факела протяженностью в 1 мм, находящуюся на расстоянии 12-20 мм от выхода из катушки. Назначение промежуточного потока газа, называемого плазмообразующим, состоит в поддержании определенной высоты факела, однако горелка может работать и с нулевым потоком газа в средней трубке. Расход газа (л/мин) составляет: для внешнего потока – 10-20, для внутреннего – 1, для промежуточного – 0-1.

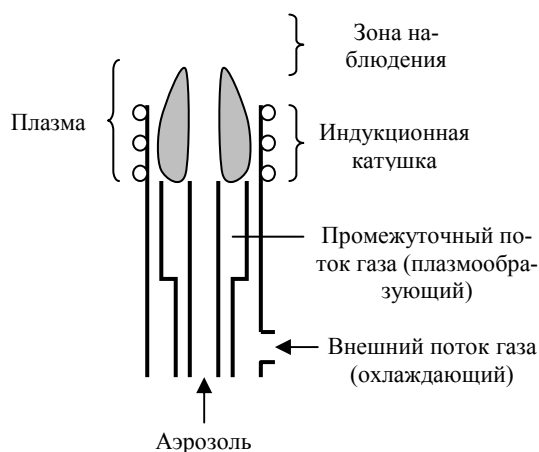
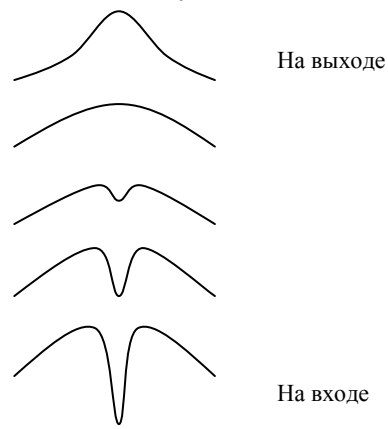


Рис. 7. Схема получения высокочастотной индуктивно-связанной плазмы

Индуктивная связь, т.е. взаимодействие пульсирующего магнитного поля и протекающего сквозь катушку потока, обеспечивающее разогрев, возникает только в том случае, если поток явля-

ется электропроводящим. В исходном состоянии он таковым не является, поэтому сначала в газе создают ионы, используя



кратковременный высокочастотный разряд (искру) от катушки Тесла. При этом происходит образование нитевидных светящихся областей. Когда плотность нитей становится достаточной для существенного увеличения электропроводности, магнитная индукция будет связывать в газе большие количества энергии, приводя к образованию плазмы. Далее существование плазмы поддерживается за счет индуктивной связи.

Рис. 8. Распределение температур в пламени по длине ИСР-горелки

Температура получающейся плазмы зависит от частоты тока в катушке и определяется параметрами высокочастотного генератора, от которого она работает. Так, при более высоких частотах, например, при 40 и 56 МГц (по сравнению с 27,12 МГц для кварцевого генератора) создается плазма с более низкой температурой. Плотность электронов при этом падает, а шум растет, приводя к снижению пределов обнаружения элементов. Следует также отметить влияние мощности, увеличение которой способствует росту интенсивности как сигнала, так и шума, уровень которого в области высоких мощностей растет даже сильнее уровня сигнала. Оптимальной считается мощность порядка 1 кВт. Так как сигнал чувствителен к колебаниям мощности генератора, для обеспечения воспроизводимости результатов измерений в пределах 1 %, колебания мощности должны быть не более 0,05%.

Особенности ИСР-горелки состоят в том, что 1) температура в центре канала меньше температуры окружающей плазмы, но она достаточно высока для осуществления атомизации; 2) проба разогревается по мере прохождения сквозь горелку (см. рис. 7), причем

такой способ нагрева уменьшает самопоглощение; 3) полученная таким образом плазма обеспечивает высокую стабильность условий возмущения излучения.

Проба поступает в горелку в виде аэрозоля, в котором транспортирующим газом является аргон. Создание аэрозоля происходит в распылителе, изображенном на рис. 9.

Для эффективного распыления скорость газа должна быть соизмерима со скоростью звука. При расходе порядка 1 л/мин это обеспечивается за счет подвода газа по капилляру с диаметром 0,5 мм. Распыление происходит, когда газовый поток инжектируется под углом в поступающий поток жидкости. Образовавшийся при этом аэрозоль поступает в распылительную камеру, где происходит удаление крупных капель (более 10 мкм). Аэрозоль, не содержащий таких капель, подается в плазменную горелку, а неиспользованная жидкость сливается в дренаж. Для стабильной работы распылителя следует обеспечить высокую стабильность газового потока и предотвратить колебания давления в распылителе.

В конечном итоге, выполнение перечисленных требований приводит к тому, что только порядка 1-2 % пробы переносится в горелку, а остальная ее часть сбрасывается в дренаж.

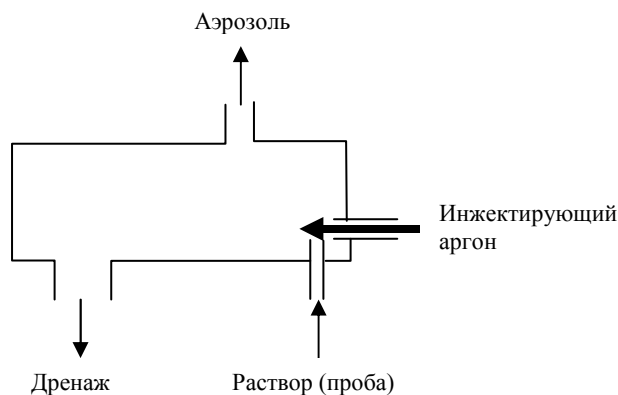


Рис. 9. Принципиальное устройство распылителя

Режим работы распылительной камеры влияет на скорость получения аэрозоля, это, в свою очередь, вызывает изменение условий возбуждения плазмы и в конечном итоге сильно отражается на качестве измерений. В частности, соотношение «сигнал/шум» зависит от скорости подачи жидкости. Изменение режима может быть обусловлено засаливанием распылителя, поэтому проведение анализа растворов с высоким общим содержанием солей (порядка 1-4 г/л) недопустимо.

Регистрация излучения в ИСР-спектрометрах происходит при помощи или полихроматоров, или сканирующих монохроматоров. В полихроматорах происходит одновременная обработка сигналов на разных длинах волн, в монохроматорах – поочередная, таким образом, продолжительность анализа при использовании полихроматоров ниже, однако, стоимость таких приборов выше. В полихроматорных спектрометрах обеспечение обработки большого числа фиксируемых линий является дорогостоящим, и поэтому количество элементов, определяемых с их помощью, меньше, чем в сканирующих спектрометрах. Дополнительным достоинством сканирующих приборов является гибкость в выборе линий, служащих для идентификации какого-либо элемента. Так как любой элемент дает несколько линий в спектре, то для анализа можно выбрать ту линию, которая не перекрывается с линиями других элементов, присутствующих в этой пробе. Если для конкретной пробы имеется несколько неперекрывающихся линий определяемого элемента, то выбирать целесообразно ту, для которой отношение «сигнал-фон» выше. Возможность выбора линии особенно ценна при определении следовых количеств элемента, на некоторые линии которого накладываются линии макроэлементов. Вместе с тем, если приходится использовать линию, которая хотя незначительно, но все-таки перекрывается с линией другого элемента, то в сканирующих приборах учет поправки на перекрывание будет хуже, поскольку при одновременной обработке сигналов сказывается фактор флуктуации интенсивности во времени. Что же касается поправок на увеличенный фон, то они, напротив, лучше учитываются при многократном позиционном сканировании.

В целом, можно отметить, что если состав анализируемых проб не очень сложен, лучше использовать полихроматорный прибор.

При проведении анализа на следы элементов, особенно в сложных многокомпонентных системах, предпочтение следует отдать скаанирующим приборам.

Режим генерации гидридов. Если вводить пробу в горелку не в виде аэрозоля, а в виде газа, то чувствительность прибора возрастает на несколько порядков. Перевод анализируемых элементов в газообразное состояние достигается путем смешивания в непрерывном потоке подкисленной пробы с раствором тетрагидробората (NaBH_4 или LiBH_4), приводящего к образованию летучих гидридов некоторых элементов, испаряющихся уже при комнатной температуре. Этот процесс называется генерацией гидридов. Чтобы исключить колебания скорости процесса, вызываемые различием температур проб, их перед анализом выдерживают при комнатной температуре в течение нескольких часов. Генерацию гидридов целесообразно проводить только тогда, когда выход реакции близок к 100%. В противном случае даже небольшие изменения внешних условий могут привести к значительному изменению эффективности генерации, а, следовательно, к уменьшению стабильности плазмы и к плохой воспроизводимости результатов.

Летучие гидриды образуют только некоторые элементы (например, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te, Hg), причем часто только в определенных степенях окисления. Так, для эффективного образования гидридов As, Sb и Bi должны иметь степень окисления +3, Se – +4, Te – +5. Поскольку эти элементы могут присутствовать в пробе и в более высоких степенях окисления, предварительно следует обеспечить их восстановление, причем именно до нужной степени окисления. Особенно трудно это сделать для селена, легко восстанавливающегося до элементарного состояния. Подходящим восстановителем в этом случае является бромид. Эффективность образования гидридов сильно зависит от pH среды, причем оптимальное значение pH для разных элементов различно. Отсюда следует, что одновременно перевести все гидридообразующие элементы в газообразное состояние нельзя, а значит их одновременный анализ в режиме генерации гидридов невозможен. При получении гидридов в ИСП-спектрометрах смешивание соответствующих растворов происходит в капиллярном узле, после чего полученная смесь по-

дается в разделитель фаз, изображенный на рис. 10. Из разделителя фаз газообразные продукты переносятся аргоном в плазму, а оставшаяся жидкость через U-образную трубку поступает в слив. Наличие такой трубки обеспечивает небольшое избыточное давление, способствующее выталкиванию газов. Если проба содержит поверхностно-активные вещества, то стабильность работы разделителя фаз может нарушиться из-за вспенивания жидкости. Для предотвращения этого процесса можно вводить антивспениватели, однако эффективнее провести предварительную пробоподготовку для удаления органических веществ.

Повышение чувствительности при работе в режиме генерации гидридов обусловлено несколькими причинами. К ним относятся: 1) снижение фона при наличии в плазме водорода; 2) однородность газа (в отличие от аэрозоля), позволяющая подводить к плазменной горелке меньшую мощность; 3) высокая эффективность переноса аналита в плазму; 4) исключение мешающего влияния некоторых

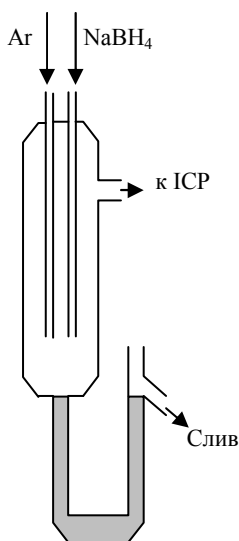


Рис. 10. Устройство разделителя фаз

макроэлементов, не образующих летучих гидридов (например, Са, Mg, Al, Fe и др.). Последнее очень важно при определении следовых количеств ртути, линии которой перекрываются с линиями перечисленных элементов.

Пробоподготовка при выполнении анализа на ИСП-спектрометре.

В классическом варианте проба, анализируемая на ИСП-спектрометре, должна быть жидкой. Присутствие твердых частиц, оседающих на стенках системы и вызывающих засорение узких трубок, должно быть исключено, поэтому пробы предварительно фильтруют через мембранный фильтр с диаметром пор 0,45 мкм.

Для стабилизации проб их подкисляют азотной кислотой. Это предотвращает выпадение гидроксидов и

препятствует изменениям, связанным с биоактивностью. Последнее особенно важно при определении ртути и мышьяка, легко включающихся в биоцикл. Концентрация кислоты в пробе и в стандарте, использованном при градуировке, должна быть примерно одинакова. Это связано с тем, что при изменении концентрации кислоты в растворе изменяется соотношение «сигнал-шум», причем в наибольшей степени матричный эффект характерен для серной кислоты. В принципе, это относится и к другим матричным веществам. Так, при проведении более точных исследований следует учитывать помехи, создаваемые такими элементами, обычно присутствующими в макроколичествах, как, К, Na, Mg, Са. В этом ряду элементы расположены в порядке усиления создаваемых ими помех. Например, если использовать для градуировки стандарт, не содержащий эквивалентного количества кальция и магния, то ошибка, обусловленная наличием их макроколичеств в пробе, составит для большинства элементов примерно 0,01 мкг/л (для кремния и серы она больше: порядка нескольких мкг/л).

При анализе морской воды или других вод с высоким содержанием (свыше 1000 мг/л) пробоподготовка должна обязательно включать разбавление. В противном случае происходит засоление системы, а плазма будет нестабильной.

Если определяемые элементы присутствуют в пробе в ультра-следовых количествах, то для повышения чувствительности следует проводить концентрирование. Простейшим методом концентрирования является выпаривание, но применение этого приема часто невозможно из недопустимого увеличения общего содержания (свыше 1000 мг/л) или потери летучих компонентов пробы. В таких случаях используют методы селективного концентрирования, позволяющие в значительной степени удалить из пробы мешающие макроэлементы. К ним относятся экстракция и соосаждение. Ионный обмен может быть и селективным, и нет. При селективном ионном обмене удастся уменьшить содержание мешающих макроэлементов до 90%.

Метод соосаждения рекомендуется применять при определении селена и теллура в присутствии меди и никеля при работе в режиме генерации гидридов. Мешающее влияние этих элементов обусловлено их способностью образовывать плохо растворимые селениды

и теллуриды, что препятствует переводу селена и теллура в газовую фазу.

При анализе горных пород пробоподготовка состоит в переводе элементов в раствор. Для этого твердое вещество можно сплавить с карбонатом или гидроксидом натрия с последующим растворением полученного продукта. Однако в этом случае в пробе нельзя будет определить содержание натрия, присутствующего в значительно меньших количествах по сравнению с реактивами, используемыми при сплавлении. Горные породы можно обрабатывать плавиковой кислотой, но при этом происходит потеря кремния. Часто используют смесь хлорной и азотной кислоты, которая хорошо разлагает органические соединения, оставляя в нерастворимом виде только остаток кремнезема.

В некоторых вариантах ИСП-спектрометров предусмотрена возможность испарения твердой фазы под действием лазерного луча, при нагревании с помощью графитовых стержней и др. В этих случаях описанная выше пробоподготовка не нужна.

Основные характеристики ИСП-спектрометров следующие.

1. ИСП-спектрометрия не выявляет различия между валентными состояниями и формами, в которых элемент присутствует в пробе. Если эта информация является необходимой, требуется пробоподготовка, обеспечивающая перевод разных форм элемента в разные фракции с последующим анализом полученных фракций.
2. Этот метод анализа является разрушающим.
3. Метод позволяет определять огромное количество элементов (одновременно 30-50), включая легкие (Li, Be, B), РЗЭ, тугоплавкие металлы.
4. По элементному составу ИСП-спектрометрия имеет следующие ограничения. Для определения фтора, хлора, брома требуется использование специальной оптики, прозрачной в ультракоротковолновой области. Чувствительность метода по азоту и кислороду мала, чувствительность по рубидию, вольфраму, танталу, и благородным металлам – выше, но в ряде случаев недостаточна. Следует отметить, что в случае рубидия использование других методов анализа позволяет достичь значительно лучшей

чувствительности. Сведения о чувствительности по различным элементам для ИСР спектрометра Profile Plus, используемого в настоящей работе, приведены в табл. 2.

Таблица 2.

Пределы обнаружения для ИСР спектрометра Profile Plus

№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л	№ п/п	Элемент	Предел обнаружения, мкг/л
1	Ag	0.5	25	Hg	1.0	49	Rh	9.0
2	Al	1.0	26	Ho	0.5	50	Ru	1.3
3	As	4.0	27	I	12.0	51	S	7.0
4	Au	5.0	28	In	5.0	52	Sb	2.0
5	B	0.5	29	Ir	6.0	53	Sc	0.07
6	Ba	0.004	30	K	5.0	54	Se	3.0
7	Be	0.08	31	La	0.7	55	Si	1.5
8	Bi	2.0	32	Li	0.4	56	Sm	3.0
9	C	202	33	Lu	1.0	57	Sn	3.0
10	Ca	0.1	34	Mg	0.04	58	Sr	0.1
11	Cd	0.15	35	Mn	0.07	59	Ta	9.0
12	Ce	6.0	36	Mo	0.7	60	Tb	3.0
13	Co	0.3	37	Na	1.0	61	Te	6.0
14	Cr	0.5	38	Nb	2.0	62	Th	7.0
15	Cs	2.0	39	Nd	3.0	63	Ti	0.2
16	Cu	0.7	40	Ni	0.4	64	Ta	3.0
17	Dy	1.0	41	Os	10	65	Tm	1.0
18	Er	1.0	42	P	7.0	66	U	13
18	Eu	1.0	43	Pb	1.4	67	V	0.4
20	Fe	0.3	44	Pd	1.4	68	W	8.0
21	Ga	2.3	45	Pr	5.0	69	Y	0.5
22	Gd	3.0	46	Pt	2.6	70	Yb	5.0
23	Ge	2.0	47	Rb	9.0	71	Zn	0.3
24	Hf	0.8	48	Re	5.0	72	Zr	0.3

5. Температура в рабочей зоне ИСР-горелки высока и составляет порядка 10000 К, что обеспечивает высокую эффективность возбуждения. В сочетании с низким фоном это обуславливает высокую чувствительность метода. Пределы обнаружения для большинства элементов лежат в диапазоне 1-100 мкг/л. Возможно одновременно проанализировать в пробе элементы, содержание которых отличается на несколько порядков, например,

- присутствующие в ультраследовых количествах (менее 1 мкг/л) и в макроколичествах (до 1000 мкг/л).
6. Самопоглощение в ИСР-спектрометрах практически отсутствует, поэтому интенсивность сигнала в них сохраняет линейность при увеличении концентрации в пределах 4-5 порядков.
 7. Низкий уровень матричных и межэлементных влияний обеспечивает высокую для инструментальных методов воспроизводимость результатов (порядка 1% за исключением случая ультраследовых количеств). Правильность в ИСР-спектрометрии определяется воспроизводимостью.
 8. Для обеспечения устойчивости плазмы солевой фон анализируемых проб должен быть небольшим (желательно до 1000 мг/л). В связи с этим при анализе проб с высоким содержанием требуется разбавление. Это является недостатком метода, поскольку разбавление ведет к увеличению погрешности и связано с возможностью загрязнения пробы.
 9. Эффективность переноса пробы в плазменную горелку невелика (порядка 1-2%), что приводит к относительно большому ее расходу при анализе (порядка десятков миллилитров на одно измерение), существенно превышающему расход для атомно-абсорбционных спектрометров.
 10. Дополнительное расширение возможностей ИСР- спектрометра достигается при введении в его состав блоков, использующих для обработки сигналов на выходе из плазменной горелки или атомную флуоресценцию, или масс-спектрометрию.
 11. ИСР-спектрометрия используется, как правило, для анализа жидких проб, которые переводятся в распылителе в аэрозольное состояние. В принципе, в плазменную горелку можно подавать и аэрозоль, содержащий твердые частицы, но их размер должен быть ограничен 10 мкм.
 12. При необходимости анализа твердых веществ осуществляют пробоподготовку, направленную на их перевод в жидкое состояние. Однако существуют модификации ИСР-спектрометров, в которых твердая фаза может быть переведена в газообразное состояние и в таком виде проанализирована.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Лабораторная работа №1 **Проведение количественного анализа с помощью ИСР-спектрометра**

1. Включение прибора.
 - 1.1. Включите вытяжную вентиляцию. Эксплуатация прибора при отсутствии вытяжной вентиляции **ЗАПРЕЩЕНА**.
 - 1.2. Включите подачу аргона, для чего откройте вентиль на баллоне с аргоном почти до конца. Убедитесь, что давление на выходе соответствует 6-6,5 бар. При необходимости отрегулируйте давление, вращая муфту, расположенную под манометром на баллоне.
 - 1.3. Переключатель на охладителе «Lutron» установите в положение «I» (включено).
 - 1.4. Включите компьютер, запустите программу WINICP.
 - 1.5. Закрепите капилляры, по которым подводится раствор пробы, в держателе перистальтического насоса, расположенного на передней панели прибора. Для этого, предварительно вручную натянув капилляры, поверните соответствующие ручки держателя до щелчка.
 - 1.6. Убедитесь, что капилляр, по которому осуществляется подача раствора, опущен в дистиллированную воду.
 - 1.7. Включите ИСР-спектрометр нажатием зеленой кнопки на передней панели прибора.
 - 1.8. Проверьте работу насоса. Для этого в приложении «RUNNER» на вкладке «CONTROL» в поле «Pump» нажмите кнопку «On». Убедившись, что жидкость по капиллярам циркулирует, выключите насос нажатием кнопки «Off».
 - 1.9. Обратите внимание на кнопку «STOP». Она используется для экстренной остановки.
 - 1.10. Осуществите зажигание плазмы.
 - 1.10.1. Зажигание плазмы осуществляют путем нажатия кнопок холодного или горячего запуска («Cold Autostart» или «Hot Autostart»), находящихся на вкладке

- «CONTROL» в поле «Plasma». Если перерыв в работе прибора был менее 1,5-2 ч, то осуществляют горячий запуск, если более – то холодный.
- 1.10.2. При нажатии кнопки запуска в строке состояния загорается надпись «BUSY», а в информационном окне «action» высвечивается выполняемое действие. Если происходят какие-либо сбои в работе прибора, то информация о них высвечивается в окне «error».
 - 1.10.3. Если попытка запуска неудачна, программа предпринимает повторную попытку самостоятельно. Можно также остановить запуск, нажав на кнопку «Extinguish now», после чего вновь нажать на кнопку запуска.
 - 1.10.4. При зажигании плазмы раздается характерный звук, а спустя некоторое время автоматически включается перистальтический насос.
 - 1.10.5. После запуска прогрейте прибор в течение 10-15 мин, после чего можно приступить к проведению анализа. Если имеются перерывы в анализе проб, прибор следует отключать, а подачу аргона прекращать. При последующем включении следует проводить горячий запуск.
2. Анализ образцов.
 - 2.1. Перед выполнением анализа следует проверить градуировку прибора. Эту операцию проводит преподаватель до начала лабораторной работы.
 - 2.2. Пробы, предназначенные для анализа, следует очистить от механических примесей, профильтровав их через мембранный фильтр при помощи подключенной к водоструйному насосу колбы Бюхнера. Пробы с высоким содержанием (более 1000 мг/л) следует разбавить дистиллированной водой.
 - 2.3. Методика анализа зависит от того, известен ли предварительно качественный состав пробы.
 - 2.3.1. Если качественный состав пробы известен, то для выполнения анализа проведите следующие операции:

2.3.1.1. Находясь в приложении «ICP RUNNER», выберите вкладку «SAMPLE».

2.3.1.2. В расположенном справа окне списка содержится информация о длинах волн, используемых для определения различных элементов, и о состоянии (вкл или выкл). Выберите определяемые элементы, щелкая на флажке «вкл/выкл».

2.3.1.3. Введите имя образца в поле редактирования «Sample ID».

2.3.1.4. Нажмите кнопку «Run Manual». При этом анализ будет запущен.

2.3.1.5. Во время анализа перейдите на вкладку «Output», чтобы просматривать результаты в реальном времени.

2.3.1.6. После завершения измерений для вывода результатов определения концентрации проделайте следующее:

2.3.1.6.1. Перейдите в приложение «DATABASE» нажатием кнопки «DB». Откройте вкладку «REPORT». В группе «Report Spec», в выпадающем списке будет показано имя «Tutorial», а в окне «Record List» приводится список всех стандартов и образцов, которые были проанализированы к этому моменту. Выделите в списке галочкой запись, относящуюся к последнему анализу.

2.3.1.6.2. Нажмите кнопку «Generate Report».

2.3.1.6.3. В группе «Destination» («Назначение») щелкните на переключатель «viewer only» («только просмотр»). Далее нажмите кнопку «Generate». Прогресс отчета демонстрируется в группе «Status». По окончании процедуры нажмите «x», чтобы закрыть окно. Вновь появится предыдущее окно. Щелкните в нем на вкладке «Viewer», чтобы увидеть созданный отчет.

2.3.2. Если качественный состав пробы неизвестен, то следует провести сканирование с целью выявления присутствующих в пробе элементов. Для проведения сканирования проделайте следующие операции:

2.3.2.1. Нажмите кнопку базы данных «DB» на панели инструментов в ICP Runner.

2.3.2.2. Просмотрите, какие элементы доступны при сканировании, для чего перейдите на страницу «LINE SELECT».

На этой странице можно просмотреть перечень элементов, пользуясь периодической таблицей или списком, составленным в алфавитном порядке («Periodic» или «Alphabetic»).

2.3.2.3. При необходимости можно внести в перечень дополнительные элементы, щелкнув на символе выбираемого элемента. При этом появится таблица линий, имеющаяся в библиотеке. Выделите желаемую линию (обычно одна определяется как «best» («лучшая») или имеющая наибольшее отношение «сигнал/фон»). Просмотрите, какие элементы оказывают мешающее влияние при анализе с использованием этой линии, для чего нажмите кнопку «Interferents». При прочих равных предпочтение следует отдавать линиям, помеченным римской цифрой II, для которых эмиссия имеет ионное, а не атомное происхождение. После того, как выбор линии завершен, нажмите кнопку «Insert». Линия будет добавлена в список на левой стороне страницы. Чтобы просмотреть информацию о параметрах исследования по конкретной линии, нужно щелкнуть на вкладке «LINE INFO».

2.3.2.4. Для запуска процедуры сканирования вернитесь в приложение «RUNNER» и откройте вкладку «SCAN».

2.3.2.5. Введите имя пробы в поле редактирования «Scan ID». Погрузите капилляр в пробу и нажмите кнопку «Scan».

2.3.2.6. При сканировании на странице «PROFILES» в просмотром окне для каждого элемента изображаются кривые. Отметьте, для каких элементов на кривых проявляются пики. Эти элементы присутствуют в составе пробы.

2.3.2.7. После завершения сканирования результаты можно посмотреть в «DATABASE» на странице «SCANS». Чтобы посмотреть кривые сканирования, сначала добавьте результаты в базу данных, нажав кнопку «Add scans» («Добавить сканирования»), а затем щелкните на флажке того сканирования, которое вы хотите просмотреть. Чтобы увидеть результаты сканирования каждого элемента, щелкните на выпадающем списке с меткой «Line» и выберите желаемый элемент.

2.3.2.8. Сканирования по длинам волн можно использовать для оценки концентраций в образцах. Для этого:

2.3.2.8.1. Нажмите кнопку с меткой «Calc conc» («Расчет концентраций»). Появится всплывающее окно «Concentrations From Scans» («Концентрации из сканирования»).

2.3.2.8.2. С помощью выпадающих списков выберите сканирования для стандартов, в которых концентрации элементов известны (сканирования стандартов предварительно были проведены преподавателем).

2.3.2.8.3. Щелкните на флажке «Use Bkg Correction» («Использование коррекции фона»).

2.3.2.8.4. Нажмите кнопку «Calculate Concentrations» («Рассчитать концентрации»). Результаты появятся в колонке с меткой «Concentration».

2.3.2.8.5. Нажмите кнопку «Close».

2.3.2.9. Если калибровка по некоторым из найденных при сканировании элементов отсутствует, можно приблизительно определить их концентрацию при условии, что калибровка по некоторым другим (базовым) элементам имеется. Для этого используют опцию «SEMIQUANT» («ПОЛУКОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ»). Полуколичественный анализ основан на допущении, что для данного набора рабочих условий отношение наклона калибровочной прямой базового элемента к наклону калибровочной прямой анализируемого элемента всегда постоянно. Для проведения полуколичественного анализа проделайте следующее:

2.3.2.9.1. Перейдите на страницу «SEMI-QUANT» вкладки «MAIN» в приложении ICP Runner. Выберите опции «calibrate bases» (при этом будет осуществлена калибровка базового элемента) и «sample concentration» (определение концентрации элемента в образце). Если необходимы данные сканирований по элементам, содержание которых в образце выше заданного концентрационного предела, то нужно выбрать окна «sample concentration» («концентрация образца») и «scan outliers only» («сканировать только сверхпредельные»). Предельные концентрации для одного или более элементов можно установить с помощью окон «upper limit» («верхний предел») и/или «lower limit» («нижний предел») на странице «LINE INFO» в

database. На странице «LINE SELECT» в database. можно уточнить выбор базовых элементов.

2.3.2.9.2. Анализ образцов в опции «SEMIQUANT» подобен обычному анализу, описанному выше, но его следует запускать из окна «SEMIQUANT».

3. Выключение прибора.
 - 3.1. Не прерывая горение плазмы, промойте тракт в течение 15-20 мин, опустив капилляр, по которому происходит подача раствора, в дистиллированную воду.
 - 3.2. Закройте программу WINICP.
 - 3.3. Выключите прибор.
 - 3.4. Ослабьте натяжение капилляров, по которым проходит раствор, предварительно повернув ручки держателя.
 - 3.5. Выключите подачу аргона.
 - 3.6. Охладитель можно выключать спустя не менее 20 мин после завершения работы прибора.

Лабораторная работа № 2
Разделение катионов металлов на катионитах
методом фронтальной хроматографии

1. Ознакомьтесь с установкой для построения выходных кривых (рис. 11).

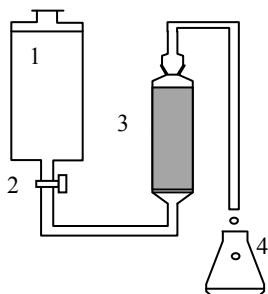


Рис. 11 Установка для построения выходных кривых: 1 – делительная воронка, заполненная исходным раствором солей металлов; 2 – кран; 3 – колонка с катионитом; 4 – коническая колба (с делениями) для сбора фракций раствора на выходе

- Приготовьте 500 мл раствора, содержащего хлориды указанных преподавателем металлов с концентрацией каждого 0,1 н.
- Залейте раствор в делительную воронку, предварительно закрыв кран 2.
- Откройте кран 2 и пропускайте раствор через колонку с примерно постоянной скоростью две капли в минуту, отбирая фракции по 50 мл в конические колбы с нанесенными делениями.
- Проведите количественный анализ исходного раствора и растворов фракций, собранных в конических колбах, используя ИСП-спектрометр. Результаты измерений внесите в табл. 3.

Таблица 3

Состав растворов до и после пропускания через катионит

Раствор	Объем раствора, прошедшего через катионит, мл	Содержание компонентов, мг/л	
		Катион 1	Катион 2
Исходный	-		
Фракция 1			
...			

- По данным табл. 3 постройте выходные кривые (зависимости концентрации каждого компонента в растворе на выходе из колонки от объема пропущенного раствора).
- Графически определите для каждого иона динамическую обменную емкость до «проскока» (появления иона на выходе из колонки) и до полного насыщения ионита этим ионом (см. рис. 4).

Лабораторная работа № 3.
Разделение катионов металлов на анионитах
методом элюентной хроматографии

- Ознакомьтесь с установкой для хроматографического разделения.
- Заполните колонку дистиллированной водой, а затем вводите анионит ЭДЭ-10П в Cl-форме.

3. Слейте воду. Перекройте кран на выходе колонки и заполните ее концентрированной соляной кислотой. Немного откройте кран так, чтобы кислота вытекала из колонки по каплям со скоростью примерно 10 капель в минуту. Время пропускания кислоты через колонку должно составить порядка 40 мин.
4. Во время пропускания кислоты приготовьте раствор, содержащий нитраты свинца, цинка и меди в указанных преподавателем концентрациях.
5. Рассчитайте, какие объемы концентрированной 12М соляной кислоты и воды нужно смешать для приготовления растворов элюентов, имеющих концентрации 2М и 0,5 М.

$$V_{\text{HCl}} = \frac{C_{\text{HCl}} \cdot 250}{12}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 250 - V_{\text{HCl}}$$

Результаты расчета внесите в табл. 4.

Таблица 4

Приготовление растворов элюентов

№ п/п	Концентрация элюента C_{HCl} моль/л	Объем исходного 12М раствора кислоты V_{HCl} , мл	Объем воды $V_{\text{H}_2\text{O}}$, мл
1	2		
2	0,5		

6. В конических колбах приготовьте по 250 мл растворов элюента – 2М и 0,5М раствора кислоты, добавляя кислоту в воду.
7. По каплям пропустите через колонку 50 мл приготовленного раствора нитратов. Выждите 15 мин. За это время нагрейте в конической колбе дистиллированную воду до температуры примерно 80-90°C.
8. С той же скоростью пропустите через колонку 150 мл более концентрированного раствора элюента. Выходящий из колонки раствор соберите в коническую колбу №1. На этой стадии из колонки вытесняются катионы меди.
9. Пропустите через колонку 150 мл менее концентрированного раствора элюента. Выходящий из колонки раствор соберите в

коническую колбу №2. На этой стадии из колонки вытесняются катионы цинка.

10. Пропустите через колонку горячую дистиллированную воду. Выходящий из колонки раствор соберите в коническую колбу №3. На этой стадии из колонки вытесняются катионы свинца.

11. Проведите количественный анализ исходного раствора и растворов фракций, собранных в колбах №№1-3, используя ИСР-спектрометр. Результаты измерений внесите в табл. 5.

Таблица 5

Результаты хроматографического разделения катионов металлов на анионите ЭДЭ-10П в С1-форме

Исследуемый раствор	Содержание катионов					
	в мг/л			в % от содержания в исходном растворе		
	медь	цинк	свинец	медь	цинк	свинец
Исходный						
Фракция №1						
Фракция №2						
Фракция №3						

Лабораторная работа № 4.

Очистка проб воды с помощью катионитов

1. Ознакомьтесь с установкой для хроматографического разделения.
2. Заполните колонку дистиллированной водой, а затем введите указанный преподавателем катионит.
3. Слейте воду. Перекройте кран на выходе колонки и заполните её раствором соли NaCl или кислоты HCl (по указанию преподавателя). Немного откройте кран так, чтобы раствор вытекал из колонки по каплям со скоростью примерно 10 капель в минуту. Время пропускания раствора через колонку должно составить порядка 40 мин.
4. По каплям пропустите через катионит 250 мл указанной преподавателем пробы воды, собирая фракции по 50 мл в конические колбы №№1-5.

5. Проведите количественный анализ исходного раствора и растворов фракций, собранных в колбах №№1-5, используя ИСР-спектрометр. Результаты измерений внесите в табл. 6.

Таблица 6

Результаты очистки пробы воды
с использованием ионообменной смолы

Примесь	Содержание примесей в исследуемом растворе												
	Исходная проба		Фракция №1		Фракция №2		Фракция №3		Фракция №4		Фракция №5		
	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	мг/л	%	

ПРИМЕЧАНИЕ: Содержание каждой примеси укажите в мг/л и в % от содержания в исходном растворе.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Что называется ионным обменом (ионообменной сорбцией)?
2. Что представляет собой ионит? Какие функциональные группы обеспечивают способность ионита к обмену катионами и какие – анионами? Приведите реакции ионного обмена.
3. Какова концентрация обменных групп в выпускаемых промышленностью ионообменных смолах?
4. Перечислите иониты природного происхождения.
5. Какие реакции используют для синтеза ионообменных смол? По каким свойствам отличаются смолы, полученные разными методами?
6. Что называется статической и динамической емкостью ионообменных смол?
7. Как определяют статическую емкость ионита?
8. Приведите кривые титрования для катионитов, являющихся слабыми и сильными кислотами, а также для полифункциональных катионитов.
9. Опишите метод определения динамической емкости ионита.

10. Что называется набуханием? От каких факторов оно зависит? Какие характеристики ионита связаны с его набухаемостью?
11. Какие характеристики ионов влияют на величину их адсорбируемости?
12. Какие реакции используют для регенерации ионообменных смол?
13. Что называется хроматографией? Для каких целей ее используют?
14. Приведите классификацию хроматографических методов по механизму процесса, приводящего к перераспределению компонентов?
15. Опишите способ проведения колоночной, бумажной и тонкослойной хроматографии.
16. Что такое фронтальная хроматография? Приведите выходные кривые для этого метода.
17. Чем отличаются вытеснительная и проявительная хроматография? Каковы выходные кривые для этих методов?
18. Каким образом можно улучшить разделение близких по свойствам компонентов?
19. Каким образом можно разделить катионы, используя анионит?
20. Какие примеси в природной воде являются наиболее распространенными?
21. Перечислите примеси, обладающие канцерогенными свойствами?
22. Каковы источники поступления в воду примесей тяжелых металлов?
23. Какими примесями могут загрязнять воду плохо приготовленные ионообменные смолы?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Физическая химия/Под ред. Б.П.Никольского. Л.: Химия, 1987.
2. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Н.Е., Физическая и коллоидная химия. М.: Высшая школа, 1990.
3. Ершов Ю.А., Попков В.А., Берлянд А.С., Книжник А.З. Общая химия. Биофизическая химия. М.: Высшая школа, 1993.
4. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М.: Химия, 1982.
5. Фридрихсберг Д. Курс коллоидной химии. Л., 1984.
6. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М., 1989.
7. Риман В., Уотсон Г. Ионнообменная хроматография в аналитической химии. М.:Мир, 1973.
8. Кокотов Ю.А., Пасечник В.А. Равновесие и кинетика ионного обмена. Л.:Химия, 1970.
9. Основы аналитической химии: Практическое руководство/ Под ред. Ю.А. Золотова. М.: Высшая школа, 2001.
10. Яшин Я.И. Физико-химические основы хроматографического разделения. М.: Химия, 1976.
11. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елькин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы. Л.: Наука, 1989.
12. Хроматографический анализ окружающей среды/ Под ред. Р.Гроба. М.: Мир, 1979.
13. Томпсон М., Уолш Д.Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. М.: Недра, 1988.

Е.А. Ананьева, М.А. Глаголева

**АТОМНО-ЭМИССИОННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ
С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ.
КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПРОБ ВОДЫ
И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ
ПРИ ИЗУЧЕНИИ ИОННОГО ОБМЕНА
НА СИНТЕТИЧЕСКИХ СМОЛАХ**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ

Редактор

Т.В. Волвенкова

Подписано в печать 15.12.2008. Формат 60×84 ¹/₁₆.

Уч.-изд.л. 3,25. Печ.л. 3,25. Тираж 120 экз.

Изд. № 3/22. Заказ №

Московский инженерно-физический институт
(государственный университет)
115409, Москва, Каширское ш., 31.
Типография издательства «ТРОВАНТ»,
г. Троицк Московской области