

Средства, приборы и системы аналитического контроля

УДК 535.376

Ионообменные тонкопленочные сорбенты для концентрирования элементов в рентгенофлуоресцентном анализе

Л. Д. Данилин, В. В. Жмайло, А. П. Моротов, В. В. Назаров,
Н. В. Пилипенко, В. В. Чулков, В. Н. Фунин

ЛЕВ ДМИТРИЕВИЧ ДАНИЛИН — кандидат химических наук, начальник отдела Российского Федерального Ядерного Центра — ВНИИ экспериментальной физики (РФЯЦ-ВНИИЭФ).. Область научных интересов: синтез селективных ионообменников, получение пленок и покрытий разложением летучих соединений трансплутониевых элементов в паровой фазе.

ВАДИМ ВАДИМОВИЧ ЖМАЙЛО — научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: рентгеновская оптика, рентгеновская спектрометрия. E-mail Zhmailo@exrd.vniief.ru

АЛЕКСАНДР ПЕТРОВИЧ МОРОВОВ — кандидат физико-математических наук, начальник лаборатории РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: экспериментальная ядерная физика, рентгеновская спектрометрия. E-mail Morovov@exrd.vniief.ru

ВАДИМ ВАСИЛЬЕВИЧ НАЗАРОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: рентгенофлуоресцентный анализ вещества.

НИНА ВИКТОРОВНА ПИЛИПЕНКО — инженер РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: синтез тонкопленочных структур.

ВИТАЛИЙ ВАСИЛЬЕВИЧ ЧУЛКОВ — кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: рентгеновская спектрометрия. E-mail Chulkov@exrd.vniief.ru

ВАЛЕНТИН НИКОЛАЕВИЧ ФУНИН — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник РФЯЦ-ВНИИЭФ. Область научных интересов: рентгеновская спектрометрия, источники рентгеновского излучения.

607190 г. Саров, Нижегородская область, просп. Мира, д. 37, РФЯЦ-ВНИИЭФ.

Введение

Во многих сферах научной и технической деятельности крайне необходимы методики исследования элементного состава веществ, сочетающие высокую концентрационную чувствительность, многоэлементность, высокую точность с простотой и оперативностью анализа, во многих случаях весьма желательна неdestructивность пробы при анализе. В частности, потребность в таких методиках возникает при экологическом исследовании разнообразных природных объектов, в производстве сверхчистых веществ и материалов, в геологии при поиске редких и драгоценных полезных ископаемых, в медико-биологических исследованиях и др. Особенности элементного анализа здесь являются большое

число элементов, подлежащих определению в одной пробе, широкий интервал их концентраций, малые абсолютные количества исследуемого вещества ($\leq 0,1$ мг) и др.

В наибольшей степени указанным требованиям отвечает рентгенофлуоресцентный метод анализа TXRF (Total X-Ray Fluorescence), основанный на использовании эффекта полного внешнего отражения рентгеновского пучка, возбуждающего флуоресценцию пробы [1—7]. Исследуемая проба наносится на отражающую поверхность подложки в виде тонкого слоя, оптическая толщина которого мала как для возбуждающего излучения, так и для флуоресцентного излучения. Это позволяет избежать матричных эффектов, радикально упростить процедуру количественного анализа (особенно

при монохроматическом возбуждении) и существенно повысить чувствительность определения (предел обнаружения до 10^{-12} г) [8]. Тем не менее, возникает множество актуальных задач, где даже этим методом осуществить прямое измерение очень малых концентраций элементов затруднительно.

Для повышения чувствительности классического метода рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) обычно проводят предварительное концентрирование определяемых элементов. При этом преимущественно используют осаждение и соосаждение, сорбцию, экстракцию, выпаривание и электровыделение [9—12].

В методе TXRF концентрирование достигается за счет того, что проба исследуемого раствора (10—20 мкл) наносится и высушивается непосредственно на зеркальной поверхности подложки. При этом в образовавшемся тонком слое, естественно, достигается концентрирование элементов. Однако присутствие в такой пробе даже небольших количеств основных компонентов матрицы может существенно повышать значения пределов обнаружения [13]. Поэтому операции предварительного разделения и концентрирования микроэлементов занимают важное место в методе TXRF и являются обязательными процедурами для достижения высокой чувствительности при анализе веществ с большим содержанием матричных элементов (обзор методов концентрирования, применяемых в TXRF-анализе, дан в [14]). Следует отметить, что в этом случае, как и в обычном РФА, технология подготовки пробы довольно сложна и трудоемка. Поэтому оптимизации пробоподготовки для проведения микро- и следового анализа методом TXRF уделяется значительное внимание [15—17].

В нашей работе для повышения чувствительности метода TXRF и упрощения процедуры пробоподготовки предлагается применять ионообменное концентрирование [18, 19] — широко распространенный способ концентрирования в аналитической химии, в том числе и в рентгенофлуоресцентном анализе [20—22]. Реализация данного способа концентрирования применительно к методу TXRF заключается в использовании ионообменного материала в виде прозрачной для рентгеновского излучения сверхтонкой органической пленки (толщиной ~ 1 мкм), способной селективно извлекать из исследуемого раствора определяемые элементы. Анализ в этом случае сводится к измерению содержания микроэлементов в пленке. Поскольку метод TXRF обладает высокой абсолютной чувствительностью, то для анализа в пленке достаточно иметь крайне малые количества вещества ($\leq 10^{-9}$ г). В результате объединяются преимущества метода TXRF и механизма селективного ионообменного концентрирования.

Хелатообразующие сорбенты. Общие методы синтеза

В настоящее время для разделения и концентрирования элементов все более широкое применение находят ионообменные хелатообразующие смолы. Интерес к сорбентам этого типа обусловлен прежде всего их селективностью, позволяющей упрощать проведение аналитических операций избирательного концентрирования и разделения близких по химическим свойствам элементов.

Под хелатообразующими смолами понимают полимерные органические системы, содержащие в макромолекулярной цепи функциональные группы, способные образовывать с какими-либо химическими элементами внутрикмолекулярные (хелатные) соединения. При этом функциональная группа может входить в состав исходного мономера либо может быть «встроена» тем или иным способом в полимерную матрицу, в качестве которой могут выступать полистирол, поливиниловый спирт, полиэтиленполиамин, сополимеры акриловой и метакриловой кислот, полиэтилен, поливинилхлорид, перхлорвиниловая смола и т.д.

Хелатообразующие смолы от обычных ионитов отличаются высокой селективностью и прочностью связывания элементов. Сродство ионов металлов к соответствующим функциональным группам смолы зависит, главным образом, от природы функциональной группы, а размер и заряд иона и другие его свойства не играют заметной роли.

Прочность связи ионов металлов с функциональными группами в обычных ионитах не превышает 8—12 кДж/моль, тогда как в хелатообразующих смолах она составляет 60—100 кДж/моль. Отметим, что именно это обстоятельство часто приводит к необходимости прибегать к полному разрушению анализируемого объекта, например, сжиганию смолы перед аналитическим определением сорбированных элементов из-за практической невозможности их элюирования [23]. По прочности связывания ионов металла хелатообразующие смолы не уступают соответствующим мономерным хелатирующим реагентам, но в отличие от них для смолы наиболее вероятно координирование каждой ее функционально-аналитической группой только одного иона металла [24].

Обменная емкость хелатообразующих смол, как правило, ниже, чем у обычных ионитов и зависит от содержания функциональных групп, pH раствора, химической природы матрицы, метода синтеза и т.д.

Существенный недостаток хелатообразующих смол — малая скорость сорбции ионов, которая определяется как диффузией, так и реакцией комплексообразования. Улучшенными кинетическими характеристиками обладают смолы, приготовленные на основе макропористых матриц, волокнистых материалов, полимеров с большей набухаемостью. Для ускорения сорбции иногда применяют смешанные водно-органические растворы, интенсивное перемешивание, ультразвук, нагревание.

Важно отметить, что как обычные иониты, так и традиционные хелатообразующие ионообменники представляют собой не растворимые в органических и неорганических средах вещества, способные лишь к частичному набуханию (из-за введения кросс-агента, в роли которого чаще всего выступает дивинилбензол). Очевидно, что такие соединения не пригодны для получения сорбентов в виде тонких и супертонких пленок.

В принципе синтез растворимых ионообменников не представляется с химико-технологической точки зрения неразрешимой задачей. В рамках нашей работы проведено исследование методов синтеза хелатообразующих смол и дана оценка их с точки зрения возможности получения ионообменных материалов, обладающих хорошими показателями по набухаемости (растворимости), обменной емкости, селективности, химической стойко-

сти и механической устойчивости получаемых из них пленок.

Для синтеза хелатообразующих смол обычно используются те же методы, что и для получения обычных ионообменных материалов и комплексообразующих сорбентов [25—27]. В основном это поликонденсация с участием хелатирующих органических реагентов, полимераналогичные превращения на готовых полимерных матрицах, в которые вводятся хелатообразующие группы, и полимеризация виниловых мономеров с хелатирующими группами.

Поликонденсация. Исходный продукт — мономерный хелатирующий реагент вводят в реакцию с каким-либо сомономером, например формальдегидом, процесс поликонденсации ведут в присутствии кислотных или основных катализаторов. Варьируя соотношение исходных компонентов, можно получать полимеры линейного, разветвленного и пространственного строения. В качестве сшивающих реагентов используют фенол, резорцин, пирогаллол. Поликонденсация приводит обычно к смеси продуктов неопределенной химической структуры. Кроме того, зачастую получают продукты с небольшой сорбционной емкостью, с низкой химической стойкостью и механической устойчивостью. Существенным недостатком является потеря селективности образующейся полимерной смолы за счет снижения содержания функциональных групп в результате конденсации мономерного хелатирующего реагента, а также вследствие стерических затруднений, возникающих на стадии комплексообразования со «сшитой» смолой [28].

Методом поликонденсации получены многочисленные хелатообразующие сорбенты, в частности на основе *m*-фенилендиглицина, антралиновой, уксусной и полиаминокарбоновой кислот, комплексонов с гидроксильными группами, с группами 8-оксихинолина, салициловой, галловой, хромотроповой и других кислот, полифенолов и гетероциклических соединений. В качестве примера укажем способ получения комплексообразующей ионообменной смолы путем конденсации 3(5)-метилпиразола и формальдегида при 95—100 °С в присутствии минеральной или органической кислоты. Полученные этим способом поликонденсационные иониты избирательно поглощают благородные металлы в 1—4н. HCl или H₂SO₄ и в статических условиях имеют высокую сорбционную емкость (мг/г): Pt 662; Pd 350; Rh 700; Ir 1340; Au 1419. Определению не мешают Cu(II) и Fe(III) до 50 г/л, а также Ni(II) и Co(II) до 200 г/л [29].

Ряд сведений, касающихся получения поликонденсационных смол, их селективности и обменной емкости, можно найти в монографии [30]. Укажем лишь, что в подавляющем большинстве случаев конечные продукты представляют собой соединения, не растворимые ни в одном из известных органических растворителей, и поэтому совершенно не пригодны для формирования селективных сорбентов в виде тонких и супертонких пленок.

Полимераналогичные превращения. Этот метод наиболее распространен и широко используется для синтеза хелатообразующих сорбентов. Он основан на принципе химической модификации готовых полимерных матриц, реакционноспособные группы которых в определенных условиях могут взаимодействовать с мономерными хелатирующими реагентами. При этом изменяются со-

став и строение боковых цепей полимера, а природа полимерной матрицы меняется несущественно. Метод полимераналогичных превращений весьма гибок и дает возможность синтезировать самые разнообразные полимерные хелаты.

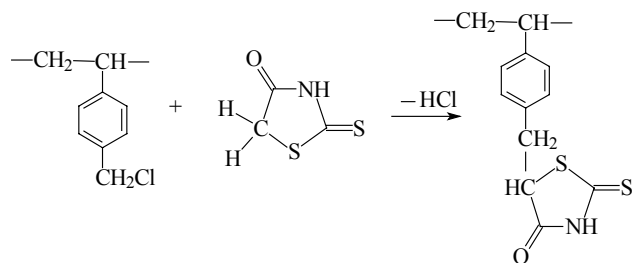
Наиболее часто в качестве полимерных матриц используются линейный или сшитый полистирол, целлюлоза, поливиниловый спирт, сополимеры метакриловой и акриловой кислот, акрилонитрил, хлорсодержащие полимеры. Среди этих материалов первенство, несомненно, принадлежит полистирольным матрицам. Поскольку нас интересуют растворимые смолы, основное внимание было уделено полистирольной матрице линейного строения.

Для получения полимерных хелатообразующих сорбентов на основе линейного полистирола в него вводят функциональные группы, для чего его хлорметируют, нитруют и реже литируют. Хлорметилирование обычно проводят хлорметилметиловым эфиром в присутствии кислот Льюиса (ZnCl₂, AlCl₃, SnCl₄ и т.д.). Набухание полистирола в этом эфире обеспечивает равномерное распределение групп CH₂Cl в звеньях макромолекул и понижает число узлов, способствующих сшиванию соседних звеньев. Катализатор оказывает определенное воздействие на характер замещения и для получения низких степеней замещения удобнее использовать безводный хлорид цинка или эфират трехвалентного бора [31].

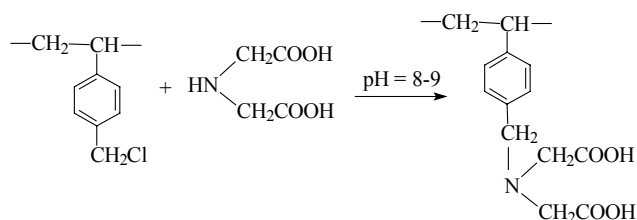
Несмотря на принимаемые меры предосторожности в процессе хлорметилирования все же происходит частичная сшивка макромолекул даже в случае сильноразбавленных реакционных растворов, причем интенсивность процесса возрастает с увеличением концентрации хлорметильных групп в полимере.

Для химической модификации полимерных матриц (после хлорметилирования) используют широкий спектр разнообразных химических реакций: карбоксилирование, аминирование, фосфорилирование и т.д.

Введение в полистирольную матрицу групп роданина, 3(5)-метилпиразола, 3,5-диметилпиразола позволяет получать хелатообразующие смолы, обладающие высоким сродством к платиновым металлам, золоту и серебру. Взаимодействие между хлорметильной группой и роданином осуществляется по водороду метиленовой группы пиразола:

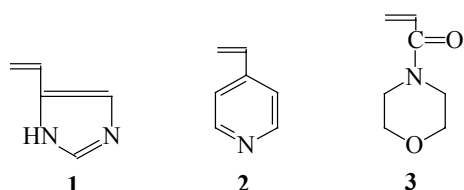


В качестве примера приведем также реакцию хлорметилированного полистирола с иминодиуксусной кислотой в слабощелочной среде, продуктом которой является хелатирующие вещества — основа смол Chelex 100, Дауэкс А-1, АНКБ и других, обладающих высоким сродством к ионам ртути и меди:



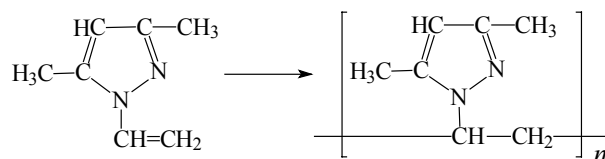
Не исключено, что в процессе модификации происходит сшивка макромолекулярных цепей, что может стать причиной частичной или полной потери растворимости образующейся смолы. Этот эффект тем значительнее, чем выше степень модификации линейной матрицы. Вместе с тем последнее обстоятельство повышает концентрацию хелатирующих групп как в толще пленки из этой смолы, так и на ее поверхности, что способствует процессу поглощения ионов. Отметим также, что модифицированные структуры, как правило, гидрофобны, и это ухудшает кинетические свойства сорбентов. При малых степенях превращения возрастает неоднородность распределения функциональных групп и усиливаются стерические затруднения для связывания их с сорбируемыми ионами. Для получения большей обменной емкости сильноокислых катионитов и сильноосновных анионитов при их синтезе стремятся достигнуть введения групп SO_3H и $\text{N}^+\text{R}_3\text{X}^-$ в каждое фенильное ядро. При использовании полистирола в качестве матрицы для приготовления катализаторов (ферментативный катализ, катализ переходными металлами и т.д.) количество введенных групп должно быть не менее 10% [32].

Полимеризация виниловых соединений с хелатирующими группами. Приведенные выше рассуждения естественным образом приводят к выводу о целесообразности применения полимеризации для получения хелатообразующих смол из мономеров, молекулы которых содержат соответствующие хелатирующие группы. Однако несмотря на кажущуюся простоту и привлекательность этого метода, он находит пока ограниченное применение. Одна из причин этого — отсутствие нужных мономеров с ионогенными группами из-за сложности их синтеза. Кроме того, полимеризация (или сополимеризация) виниловых соединений с близким расположением в них ионогенных групп, зачастую диссоциирующих в реакционной среде, приводит к обрыву растущих полимерных цепей, что не дает возможности синтезировать высокомолекулярные продукты. Тем не менее известны полученные таким образом носители, содержащие, например, 4-винил-имидазольные (1), 4-винилпиридиновые (2) и N-акрилоилморфолиновые группировки (3).

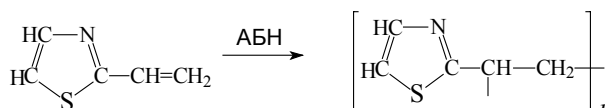


На основе N-винил-3,5-диметилпиразола получен полимер, растворимый в спирте, бензоле, хлорсодержащих углеводородах и дающий прочные пленки. Про-

цесс полимеризации инициируется бензоилпероксидом или азо-бис-изобутиронитрилом (АБН):



Аналогичным образом на основе 2-винилтиазола может быть получен растворимый в бензоле полимер:



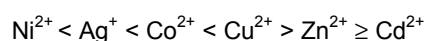
Оба указанных мономера сополимеризуются со стиролом. В качестве хелатообразующих ионообменных сорбентов интерес могут представлять полимеры на основе S-винил-2-меркаптобензтиазола, N-винил-1,2,3-бензтриазола, 2-винилбензтиазола и сополимеры со стиролом, метилметакрилатом, акриламидом [33].

Использование мономеров с хелатирующими группами позволяет формировать тонкие и супертонкие пленки на поверхности стекла и других подходящих подложек путем полимеризации, например, при УФ и рентгеновском облучении, при тепловом воздействии.

Хелатообразующие сорбенты на перхлорвиниловой матрице

С точки зрения пригодности для получения растворимых хелатообразующих смол нами были детально исследованы перхлорвиниловые матрицы. Впервые работы по использованию перхлорвиниловых матриц были выполнены, вероятно, Б.Н. Ласкориним с сотр. [34], который исследовал процесс их аминирования различными аминами, среди которых наиболее эффективным оказался полиэтиленполиамин. Реакция начинается сразу после смешения реагентов и сопровождается заметным разогреванием реакционной массы, из которой затем можно отливать гомогенные мембраны емкостью по HCl до 1,5 мгэкв/г. Среди первых осуществленных процессов аминирования винилсодержащих полимеров отметим также получение слабоосновных ионообменников обработкой поливинилхлорида жидким аммиаком [35].

Известно, что как полимеризационные, так и поликонденсационные смолы, содержащие аминогруппы, хорошо сорбируют ионы d -элементов из аммиачных растворов, при этом по отношению к смолам, включающим полиэтиленполиаминовые фрагменты, наблюдается такая последовательность сродства ионов [38]:



Заметим, что в основе синтеза этого класса хелатообразующих смол лежит реакция Меншуткина ($\text{NR}_3 + \text{RHal} \rightarrow \text{R}_3\text{N}^+\text{Hal}^-$).

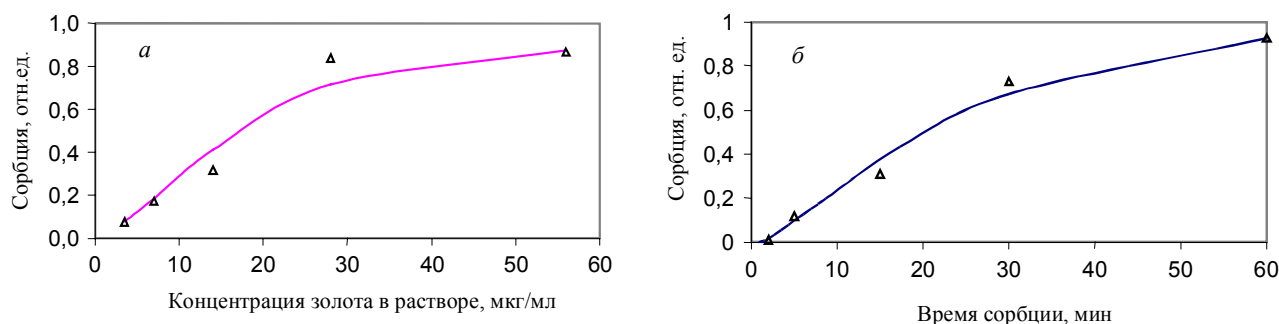


Рис. 1. Изотерма (а) и кинетическая кривая (б) сорбции золота(III) из раствора в 1М НСl на пленках перхлорвиниловая матрица-роданин:

а — время сорбции 60 мин; б — концентрация Au в растворе 111,5 мг/мл

С использованием реакции Меншуткина на перхлорвиниловой матрице нами были синтезированы разнообразные соединения, содержащие фрагменты 3,5-диметилпиразола, роданина, 8-оксихинолина, тиомочевины, иминодиуксусной кислоты, антралиновой кислоты, тионалида, дифенилкарбазида, моноэтамолamina, ди- и триэтиламина, полиэтиленполиамина, теноилтрифторацетона. Большинство синтезированных веществ окрашено в охристые или коричневые тона различной степени интенсивности и напоминает волокнистую структуру. В зависимости от условий синтеза могут быть получены как растворимые, так и нерастворимые, но сильнонабухающие продукты. Типичные растворители для них — хлороформ, бензол, кетоны, диоксан. Наиболее легко реакция протекает с участием аминов или полиаминов, при этом для получения растворимых продуктов следует ограничивать степень конверсии.

Растворы аминированной перхлорвиниловой смолы в указанных выше растворителях интенсивно окрашены в красно-коричневые тона. Из них могут быть получены тонкие и супертонкие пленки, способные к поглощению ионов различных металлов, в частности, металлов d-группы. Супертонкие пленки на основе перхлорвиниловых смол, аминированных моноэтанол амином и полиэтиленполиамином, из аммиачных растворов эффективно сорбируют $^{109}\text{Cd}(\text{II})$ — обогащение твердой фазы по сравнению с жидкой выше в 50—75 раз. При этом активность пленки во времени возрастает, и далее проявляется тенденция к своеобразному насыщению.

При использовании для синтеза смол гетероциклических азотсодержащих соединений приходится прибегать к различным приемам активации аминогруппы, простейшими из которых могут быть температурные и временные факторы реакции. Так, оптимальным режимом синтеза с участием 3,5-диметилпиразола, роданина, 8-оксихинолина и других реагентов является длительное (до 40—50 ч) нагревание на водяной бане в закрытой емкости либо в аппарате, снабженном мешалкой и обратным холодильником. При длительном нагревании реакционного раствора выпадают сильноокрашенные вязкие осадки, растворимые в подходящем растворителе (ацетон, хлороформ, диоксан и др.). В качестве примера приведем методику синтеза хелатообразующей смолы на основе перхлорвиниловой матрицы и 3,5-диметилпиразола.

К 10 г (0,16 моль) перхлорвиниловой смолы в подходящем растворителе прибавляют раствор 4,8 г (0,05 моль) 3,5-диметилпиразола и 1,0 г KI в качестве катализатора [37]. Полученную смесь нагревают в течение 4—6 ч на кипящей водяной бане при перемешивании. Еще горячий реакционный раствор выливают в 1,5 л холодной дистиллированной воды, выпавший осадок отделяют и тщательно промывают водой до обесцвечивания фильтрата. При необходимости смолу измельчают, промывают изопропиловым спиртом и сушат на воздухе.

Пленки из модифицированной перхлорвиниловой смолы удобно получать путем полива раствора полимера в хлороформе непосредственно из реактора специальной конструкции на подложку. Пленки формируются в режиме свободного стекания раствора полимера под действием силы тяжести. Для обеспечения постоянной скорости стекания и получения равномерных по толщине пленок реактор сочленяется со специальной системой, поддерживающей в линии нужную степень разрежения. Этот способ позволяет готовить пленки площадью от нескольких см^2 до 100 см^2 . При толщине $\leq 1 \text{ мкм}$ пленки интерферируют при естественном освещении, что дает возможность качественно оценивать их толщину и ее равномерность. Пленки обладают достаточной механической прочностью и длительное время сохраняются без разрушения.

На рис. 1 представлены результаты изучения сорбции золота(III) из раствора в 1М НСl на пленках перхлорвиниловой смолы, аминированной роданином. Как видно из изотермы адсорбции, до концентрации золота(III) в растворе 20—25 мг/мл зависимость линейна, при концентрации выше 30 мг/мл наступает насыщение сорбента, что может быть связано с малой его емкостью либо с сорбцией лишь на поверхностных слоях.

С уменьшением концентрации интенсивность сорбции резко снижается (рис. 2), что находится в согласии с концентрационной зависимостью сорбции металла (см. рис. 1а).

Полученные нами данные свидетельствуют о возможности практического использования синтезированных хелатообразующих сорбентов из модифицированных перхлорвиниловых смол.

Гетерогенные тонкопленочные сорбенты

Анализ массопереноса через тонкие и супертонкие пленки в рамках теории Доннана, а также экспериментальные исследования [19, 38] показали, что в гомоген-

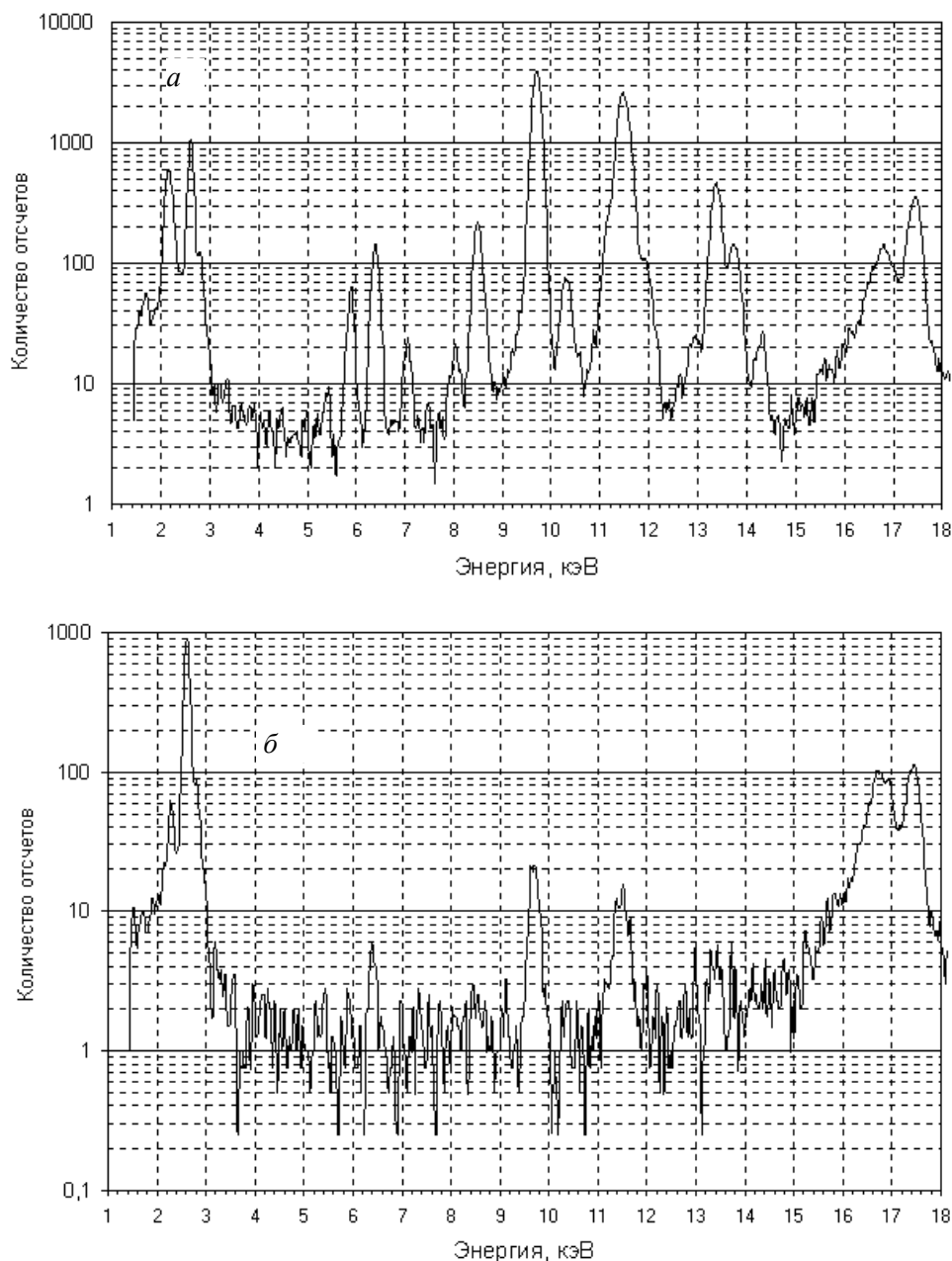


Рис. 2. Спектры флуоресценции пленок перхлорвиниловая матрица-роданин с золотом(III), сорбированным из раствора 1 М HCl:

а — с концентрацией $[Au] = 111,5$ мкг/л, объем раствора 2 мл; б — $[Au] = 1,1$ мкг/л, объем раствора 5 мл; свободные пленки, время сорбции 60 мин

ных пленочных сорбентах эффективно "работают" лишь поверхностные слои пленки. Поэтому их сорбционная емкость невелика. В связи с этим весьма плодотворной оказалась реализованная нами идея использования наполненных матриц, как «чистых», так и предварительно модифицированных каким-либо низкомолекулярным хелатирующим реагентом. В качестве наполнителей применяли тонкоразмолотые ионообменные смолы, относящиеся к сильноосновным анионитам, сильноили слабокислотным катионитам. Кроме того, в качестве наполнителей были использованы также поликонденсационные смолы, полученные на основе фенола, формальдегида и 8-оксихинолина, мочевины и (или) тиомочевины, формальдегида и 8-оксихинолина.

В качестве пленкообразователя использовались перхлорвиниловая смола и селективные ионообменники, синтезированные по реакции перхлорвиниловой матрицы с низкомолекулярным хелатирующим реагентом (иминодиуксусная кислота, глицин, полиэтиленполиамин и др.).

Исследование сорбции ионов ряда металлов (Pt, Au, Pt, Co, Cu, Zn) на подобных гетерогенных тонкопленочных ионитах показало значительно более высокую их обменную емкость, чем у гомогенных ионообменных пленок.

Пленки перхлорвиниловой смолы (ПХВ), наполненные тонкоразмолотым анионитом АРА-4П, эффективно сорбируют ртуть, золото и платину из солянокислых

растворов в области концентрации 0,1—1,0 М. При концентрации HCl ≤ 0,1 М сорбируются лишь ртуть и золото, причем ртуть поглощается весьма эффективно.

Сорбенты типа ПВХ-иминодиуксусная кислота-фенол-формальдегид-оксинолин (ФЕФОКС) хорошо поглощают ртуть из кислых (рН = 1,0) и слабокислых (рН = 5) растворов на фоне Со, Zn и Cu в концентрации 10⁻⁴ г/г. Пленки на основе ПВХ-глицин-ФЕФОКС при рН = 4,7 из смеси Со, Zn и Cu (10⁻⁴ г/г) сорбируют практически только медь и следовые количества ионов цинка.

Наиболее перспективными являются пленки на основе ПВХ-тиомочевина-формальдегид-оксинолин (ТИМОФОКС) и пленки на основе сорбента ПВХ-полиэтиленполиамин-КАРФ (КАРФ — катионит, содержащий фосфорнокислотные группы КРФ-4).

Исследования влияния на сорбцию гетерогенными пленочными структурами с использованием радиоактивного кобальта ⁶⁰Со различных факторов (продолжительность сорбции, кислотность среды, концентрация кобальта в растворе, температура) дали следующие результаты.

С возрастанием рН сорбция кобальта увеличивается, что характерно для слабокислотных катионитов. При рН ≈ 5, вблизи максимума сорбционной способности пленки, предельное (равновесное) содержание поглощенного кобальта составляет ~ 30%. При этом коэффициент обогащения пленки кобальтом достигает ~ 2,5·10³.

При повышении температуры от 20 до 70 °С сорбция кобальта возрастает примерно в 1,6 раза. Изотерма сорбции близка к линейной.

Исследование кинетики сорбции на пленочном сорбенте ПВХ-полиэтиленполиамин-КАРФ кобальта ⁶⁰Со в широком интервале его концентрации (10⁻⁹—10⁻³ г/г) показало, что при временах экспозиции менее 60 мин кинетическая кривая сорбции близка к линейной (рис. 3). Нормированные значения массы извлеченного пленкой микроэлемента имеют разброс примерно в два раза, в то время как концентрации растворов различаются на четыре порядка. Учитывая погрешности, связанные с приготовлением растворов, технологией синтеза сорбентов, погрешностями измерений и др., сходимость полученных результатов можно считать вполне удовлетворительной.

Заметное влияние на сорбцию оказывает фактор перемешивания раствора: при концентрациях Со 10⁻⁸, 10⁻⁹ и 3·10⁻¹⁰ г/г количество сорбированного элемента возрастает в 1,8; 3,7 и 3,2 раза, соответственно (продолжительность сорбции 60 мин, рН среды 4). Это свидетельствует о том, что скорость сорбции лимитируется диффузией ионов в растворе.

Что касается селективности гетерогенных пленочных сорбентов, то качественную оценку ее дает сопоставление спектра флуоресценции капли модельного раствора, приготовленного на основе морской воды с добавлением дозированного количества некоторых элементов, со спектром ионообменной пленки ПВХ-

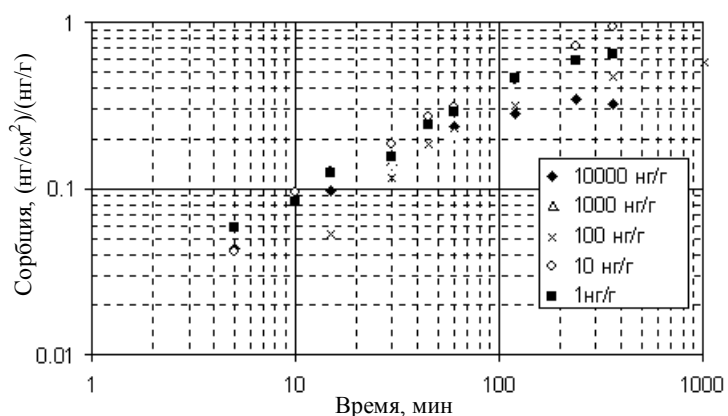


Рис. 3. Кинетическая зависимость сорбции ⁶⁰Со из растворов различной концентрации на гетерогенном пленочном сорбенте перхлорвиниловая матрица-полиэтиленполиамин-КАРФ.

Толщина пленки 4 мкм, объем раствора 30 мл, рН = 4. Указаны значения сорбции, нормированные на единичную концентрацию

ТИМОФОКС, предназначенной для извлечения ртути после выдерживания ее в этом растворе (рис. 4). Из спектров следует, что процесс сорбции носит сугубо избирательный характер, а чувствительность определения ртути при использовании гетерогенного пленочного сорбента значительно возрастает (коэффициент обогащения пленки ртутью в данном случае составил ~ 100).

Заключение

Для получения растворимых в органических растворителях хелатообразующих смол, способных образовывать тонкие и супертонкие пленки, наиболее приемлемы метод полимераналогичных превращений и полимеризация виниловых мономеров с хелатирующими группами. Однако полученные таким образом тонкопленочные сорбенты имеют ограниченную сорбционную емкость вследствие того, что поглощаемые элементы накапливаются преимущественно в поверхностном слое пленки.

Более перспективными представляются гетерогенные структуры, в которых сорбент в форме ультрадисперсных гранул равномерно распределен в объеме полимерной матрицы, что соответственно приводит к более однородному распределению сорбируемых элементов и к улучшению кинетических характеристик. Из подобных структур достаточно легко получаются пленки необходимой толщины. Путем варьирования концентрации и типа сорбента можно регулировать сорбционную емкость и другие параметры селективного поглощения.

Для широкого использования ионообменных тонкопленочных сорбентов в TXRF-анализе необходимо разработать простую и дешевую технологию их изготовления. Помощь в решении этой проблемы может оказать, например, реализация идеи прививки сорбционного материала на поверхность специально приготовленной подложки.

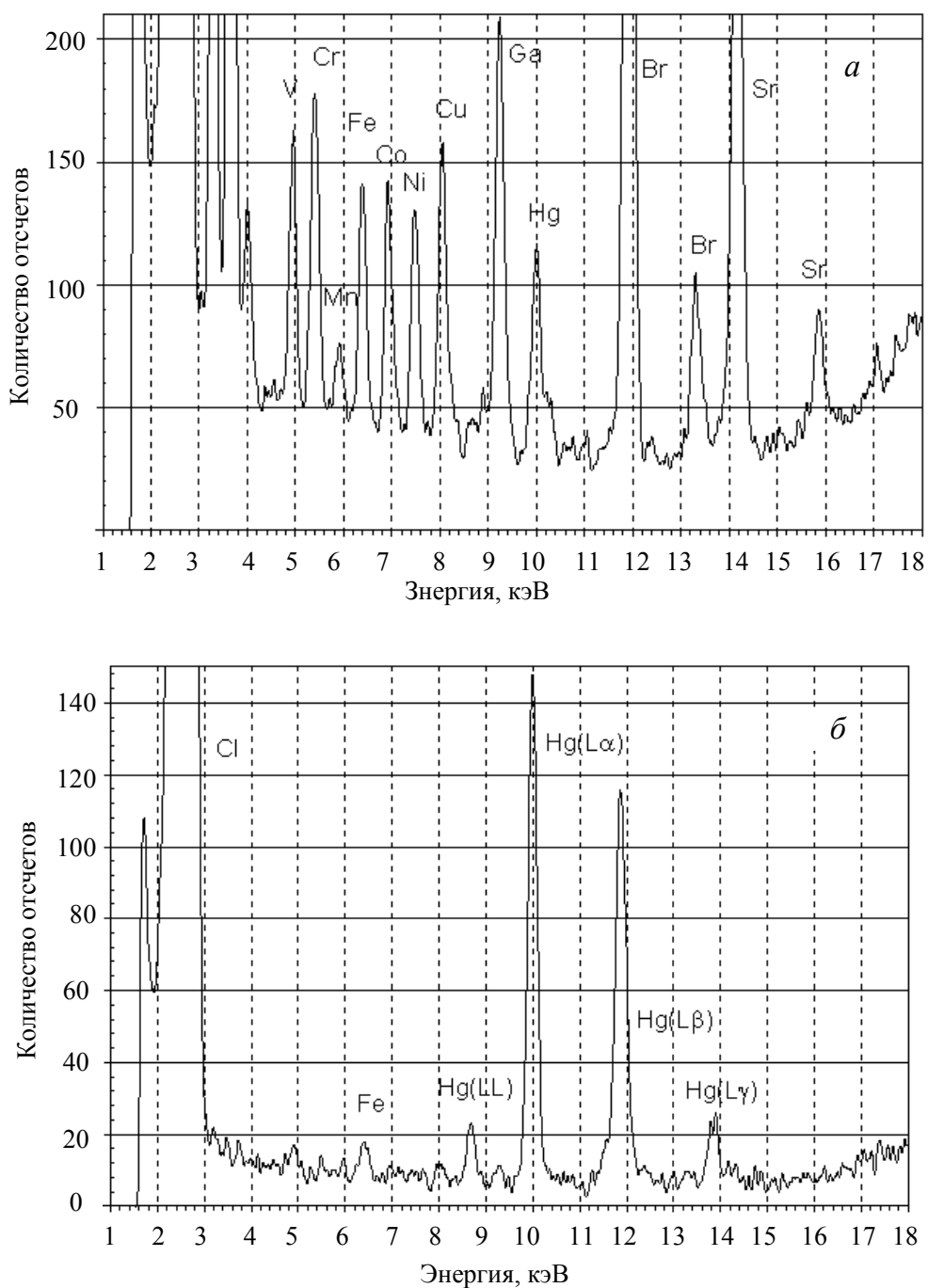


Рис. 4. Спектры флуоресценции каплевой пробы модельного раствора (а) и пленки перхлорвиниловая матрица-ТИМОФОКС после выдерживания ее в растворе (б).

Состав раствора: V, Cr, Mn = 20 мкг/мл, Fe, Ni, Cu, Hg = 2 мкг/мл, Ga = 5 мкг/мл, 50% морской воды, pH = 1. Время регистрации спектра 30 мин (а), 60 мин (б). Продолжительность сорбции на пленку 60 мин.

Тонкопленочные селективные сорбенты могут найти применение и в других методах элементного анализа.

* * *

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 286-96).

ЛИТЕРАТУРА

1. Yoneda Y., Horiuchi T. Rev. Sci. Instr., 1971, v. 42(7), p. 1069.
2. Wobrauschek P., Kregsammer P., Ladisch W. e. a. Spectrochim. Acta, 1993, v. 48B, № 2, p. 143—151.
3. Knoth J., Schwenke H., Fresenius Z. Anal. Chem., 1978, v. 291, p. 200.
4. Torok S.B., Labar J., Van Grieken R.E. Anal. Chem., 1996, v. 68, № 12, p. 467R-485R.
5. Морозов А.П., Васин М.Г., Виноградов Ю.И. и др. Завод. лаб., 1997, № 6, с. 26—29.
6. Strelk K., Wobrauschek P., Bauer V. e. a. Spectrochim. Acta B, 1997, v. 52, № 7, p. 861—872.
7. Knoth J., Prange A., Schneider H., Schwenke H. Ibid., 1997, v. 52, № 7, p. 907—913.
8. Ladisch W., Rieder R., Wobrauschek P., Aiginger H. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 1993, v. A330, p. 501—506.
9. Золотов Ю.А., Кузьмин Н.М. Концентрирование микроэлементов. М.: Химия, 1982, 288 с.
10. Кузьмин Н.М., Золотов Ю.А. Концентрирование следов элементов. М.: Наука, 1988, 268 с.
11. Лобанов Ф.И., Яновская И.М., Макаров Н.В. Успехи химии, 1983, т. 52, № 5, с. 854—864.
12. Смагунова А.Н., Базыкина Е.Н. Ж. аналит. химии, 1985, №5, с. 773—91.
13. Prange A., Stobet R. Anal. Chem., 1985, v. 57, p. 2880.
14. Prange A. Spectrochimica Acta B, 1989, v. 44, p. 437.
15. Claes M., De Vokx P., Willard N. e. a. Ibid., 1997, v. 52, № 7, p. 1063—1070.
16. Болормаа О., Карпукова О.М., Гэрбиш Ш и др. Аналитика и контроль, 1999, № 3, с. 27—31.
17. Tomohiro K., Masaaki I. Analyst., 1998, v. 123, № 9, p. 1813.
18. Патент РФ № 2105291 по заявке № 96117160 от 27.08.96, бюл. № 5 20.02.98.
19. Morovov A.P., Danilin L.D., Zhmailo V.V. e. a. Advances in X-ray Analysis, 1998, v. 41.
20. Taussaint C.J., Aina G., Bo F. Anal. Chim. Acta, 1977, v. 88, p. 193.
21. Myasoedova G.V., Shcherbinina N.I., Savvin S.B. J. Anal. Chem. (in Russian), 1983, v. 38, № 8, p. 1503—1514.
22. Ревенко А.Г. Завод. лаб., 1994, т. 60, № 11, с. 16—29.
23. Мархол М. Ионообменники в аналитической химии. Т. 2. М.: Мир, 1985, с. 415.
24. Schmucker F. Talanta, 1965, v. 12, p. 281.
25. Салдадзе К.М., Копылова-Вялова В.Д. Комплексообразующие иониты (комплекситы). М.: Химия, 1980, с. 246—250.
26. Синяевский В.Г. Селективные иониты. Киев, Техника, 1967, с. 168.
27. Херинг Р. Хелатообразующие ионообменники. М.: Мир, 1971, с. 283.
28. Blasius E., Kynast G. J. Anal. Chem. B., 1964, v. 203, p. 321.
29. Патент РФ № 2028315, бюл. № 4, 09.02.1995.
30. Мясоедова Г.В., Саввин С.Б. Хелатообразующие сорбенты. М.: Наука, 1984, с. 171.
31. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. М.: Мир, 1983, с. 66.
32. Полимеры специального назначения. М.: Мир, 1983, с. 44.
33. Энциклопедия полимеров. М.: Сов.энциклопедия, 1974, с. 747—752.
34. Ласкорин Б.Н., Смирнова Н.М. Ж. аналит. химии, 1961, № 8, с. 1700—1709.
35. Салдадзе К.М., Пашков А.В., Титов В.С. Ионообменные высокомолекулярные соединения. М.: ГНТИ, 1960, с. 80.
36. Копылова В.Д., Салдадзе К.М., Асламбадзе Г.Д., Марева И.Н. В кн.: Ионный обмен и иониты. Л.: Наука, 1970, с. 251—258.
37. Скуйинш А.Г., Зицманис А.Х., Клявиньш М.К., Лейкин Ю.А. Ж. прикл. химии, 1990, т. 63, 12, с. 2739—2743.
38. Morovov A.P., Danilin L.D., Zhmailo V.V. e. a. Advances in X-ray Analysis, 2000, v. 42.