

4. XIV Национальная научно-практическая конференция “Practical Conference “Natural Science Education at a General School” , Литва, апрель 2008г. С 134-136.

**МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПРИМЕНИМОСТИ
ХРОМАТОТИТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА К
ОПРЕДЕЛЕНИЮ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОДУКТАХ ПИТАНИЯ**

Козыревская А.Л., Суханкина Н.В.

Белорусский государственный педагогический университет им. М.Танка
kozyrevskaya@tut.by

Данные литературных источников и результаты выполненных за последние годы экспериментов показывают, что к исследованию сорбционных систем в режимах высоких степеней разбавления наиболее эффективно применение новейших вариантов фронтальной микромасштабной хроматографии. При этом в качестве наиболее надежных и доступных разновидностей хроматографического исследования могут быть выделены два варианта: 1) хроматотитриметрический метод определения следовых концентраций цезия и стронция, основанный на сочетании хроматографического накопления микрокомпонентов с фотометрической индикацией образуемого окрашенного продукта сорбции и измерением соответствующего объема подвижной фазы, выполняющего функции аналитического сигнала; 2) фронтальная хроматография как способ получения изотерм межфазного распределения микрокомпонентов в широком интервале изменения их концентраций, где в качестве измеряемой величины используется площадь над выходной кривой, т.е. количественная характеристика, обладающая свойством возрастания ее численного значения по мере уменьшения концентрации исследуемых компонентов. Уникальные особенности обоих вариантов хроматографического исследования обеспечивают получение ранее недоступной информации о концентрационно-зависимом межфазном распределении микрокомпонентов [1-2].

Для количественного определения содержания тяжелых металлов в продуктах питания нами была получена серия композиционных катионообменников, селективных к ионам изучаемых металлов, иммобилизацией на носители сорбционно-активных фаз. Определены основные сорбционные характеристики (емкость, набухаемость) ионообменников: алкилрезорциновый пенопласт и композиционные материалы на его основе; гексацианоферраты, иммобилизованные на пористые носители; композиционный сорбент на основе диоксида марганца; гуминовые и фульвокислоты; минеральные составляющие почв.

Разработаны количественные хроматотитриметрические методы определения Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^3 в вытяжках соков, овощей, фруктов в интервале концентраций $10^{-2} - 10^{-7}$ моль/л с погрешностью, не превышающей 15% отн. при $P=0,95$. Оптимальная воспроизводимость метода ($S_r < 0,1$ при $P=0,95$) находится в области концентраций $10^{-3} - 10^{-6}$ моль/л. Правильность измерений подтверждена атомно-эмиссионным и радиометрическим методами [3].

Анализ литературных источников показывает, что до настоящего времени не разработаны критерии для количественной оценки интенсивности межфазного переноса микроэлементов, в том числе ионов тяжелых металлов, в продуктах питания. Обусловлено это крайне ограниченной информацией о концентрационной зависимости коэффициентов распределения металлов при высоких степенях разбавления и сложностью состава сорбционно-активных фаз. Не соответствуют современным требованиям и традиционно применяемые экспериментальные методы исследования форм нахождения тяжелых металлов в продуктах питания. Вместе с тем, существуют

принципиальные возможности разработки теоретических подходов общего плана и экспериментальных приемов широкого спектра применения, позволяющих на основании ограниченного числа экспериментов количественно оценивать межфазное распределение и миграцию Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , также как и других микрокомпонентов, на разных концентрационных уровнях.

Метод микромасштабной фронтальной хроматографии принят нами в качестве базового при изучении закономерностей сорбции ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} синтетическими и природными сорбентами. Обусловлено это существенным преимуществом данного метода в условиях, когда целевые компоненты находятся в концентрациях, близких к предельным (минимальным) для применяемых аналитических методов их количественного определения. Лабораторные эксперименты по реализации сорбции максимально приближены к режимам функционирования реальных накопительных систем: водоочистных сооружений, концентрирующих устройств аналитического назначения, процессах накопления и высвобождения ионов металлов в природе (почвы, растения, органы животных, горные породы, донные отложения и т.п.) [1-2].

Оптимизация чувствительности определения сорбционных характеристик методом фронтальной хроматографии обеспечивается за счет сочетания двух измеряемых величин (концентрации целевого компонента в подвижной фазе после прохождения последней через колонку (C) и объема (V) этой фазы), произведение которых приобретает смысл аналитического сигнала. Величина сорбции (сорбционная емкость, q , мг-экв/г) в данном варианте измерения выражается формулой:

$$q = \frac{C_0 \cdot V}{m}, \quad (1)$$

где C_0 – исходная концентрация сорбата в подвижной фазе,

V – объем подвижной фазы, отвечающий «центру тяжести» выходной кривой [4], т.е. условию $C/C_0 = 0,5$,

m – масса сорбента в колонке.

Из соотношения (1) следует, что при заданных значениях q и m измеряемые величины находятся в обратной пропорциональной зависимости. Таким образом, площадь над выходной кривой, определяемая как произведение $C_0 \cdot V$, не зависит от степени разбавления целевого компонента. Следовательно, уменьшение C_0 не приводит к уменьшению чувствительности определения емкости сорбции. Последнее представляет особый интерес для исследования высокоселективных сорбционных систем, характеризующихся выпуклыми изотермами сорбции. Для таких систем характерно обострение фронта хроматографической зоны с уменьшением концентрации сорбируемого компонента [1]. При этом условии уменьшение C_0 сопровождается возрастанием наклона выходной кривой, и, следовательно, уменьшается погрешность в измерении V в области концентраций, отвечающих «центру тяжести» выходной кривой, как это следует из рис. 1.

По выходной кривой находилась сорбционная емкость «до проскока» или «рабочая» сорбционная емкость [2] (площадь ОАДВ) и полная сорбционная емкость (площадь ОАСВ). Отнесением этих площадей к массе сорбента в колонке находилась емкость сорбции в мг-экв/г (1).

После каждого фильтроцикла отработанный катионит регенерировали. Как правило, для регенерации катионитов применяют раствор сильной кислоты. В данной

работе была использована 0,1М соляная кислота, т.к. она имеет преимущества по сравнению с другими кислотами: она дешева, легко выпаривается и не окисляет катионы. Кроме того, вещества в анализируемом растворе удобно иметь в форме хлоридов. Соляная кислота обеспечивает также высокую скорость регенерации.

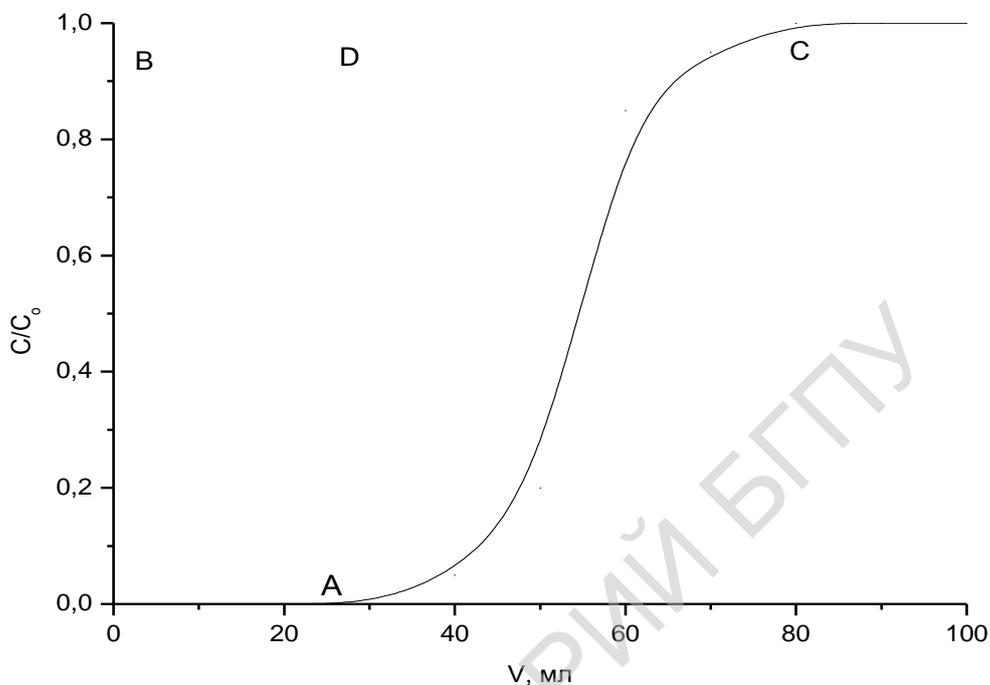


Рис. 1. Фронтальная выходная кривая и погрешность определения «центра тяжести».

В связи с варьированием сорбционной емкости исследуемых нами ионообменных материалов и изучением сорбционного процесса в широком концентрационном интервале варьировались размеры хроматографических колонок: диаметр колонок изменялся в пределах 2 – 8 мм, высота слоя сорбента – от 20 до 80 мм. Отношение диаметра к высоте колонок выдерживалось в пределах 1:10 – 1:12. Масса сорбентов изменялась от 0,1 до 1,5 г. Скорость потока подвижной фазы выдерживалась 0,8 – 1,2 мл/мин. В этих условиях, как показали предварительные эксперименты, результаты измерения величины сорбции практически не зависят от скорости потока.

Концентрации исследуемых ионов металлов определялись в выходящих из колонки растворах объемом 10 мл сорбционно-колористическим методом (хроматотитриметрическим).

В связи с решением одной из основных задач настоящего исследования – определением селективных и емкостных характеристик сорбции ионов тяжелых металлов в широком интервале концентраций особая значимость придавалась наиболее чувствительным методам определения их концентрации в жидкой фазе. В этом плане наиболее предпочтительным оказался разработанный на кафедре аналитической химии БГУ сорбционно-колористический (хроматотитриметрический) метод следового анализа металлов с использованием приспособления СКАН-1 (сорбционно-колористический анализатор) [4].

Метод основан на измерении объема анализируемой жидкой фазы, при прохождении через микроколонки которого формируется хроматографическая зона с фиксируемой интенсивностью окраски на сорбенте селективного действия. Приспособление СКАН-1 используется при экспрессном определении следов тяжелых металлов в природных, питьевых и сточных водах. СКАН-1 представляет собой портативную конструкцию, включающую сорбционно-колористический датчик (СКД), измерительный цилиндр и поршень, обеспечивающий забор и стимулирование потока раствора через СКД с заданной скоростью.

Принцип действия приспособления СКАН-1 основан на регистрации объема прошедшего через датчик раствора по измерительной шкале цилиндра в момент четкого наблюдения изменения окраски сорбционно-активного вещества (сорбент – гранулы неправильной формы, размер зерен 0,1-0,25мм, высота слоя 5мм, диаметр 2,5мм). Для удобства наблюдения используется датчик сравнения, предварительно смоченный дистиллированной водой. Наблюдение ведется на фоне белого экрана. Изменение окраски определяется количеством всего поглощенного датчиком металла. Это объясняется образованием определенного количества продукта сорбции. На поверхности зерен сорбента создается минимально необходимая концентрация окрашенного продукта сорбции, которая фиксируется визуально (по аналогии с цветными индикаторами в процессе титрования).

Рабочая область метода охватывает интервал концентраций $10^{-2} - 10^{-7}$ (в отдельных случаях до 10^{-9}) моль/л при погрешностях, приемлемых для количественного следового анализа.

Исследования последних лет показали, что в области малых концентраций металлов имеет место существенное отклонение от закона действующих масс, проявляющееся в непостоянстве коэффициентов распределения между ионообменником и жидкой фазой. При охвате широкого интервала концентраций и высокой точности измерений обнаруживаются эффекты, которые обычно остаются незамеченными, если исследования ведутся в узкой области концентраций с использованием малочувствительной измерительной техники. Наблюдаемое нелинейное изменение коэффициентов распределения в зависимости от концентрации снижает предсказательную способность результатов исследований, если они получены в узком концентрационном интервале без количественной оценки факторов, определяющих уровни нелинейности функциональной связи между коэффициентами распределения и концентрацией целевого элемента в системе.

Изучена сорбция ионов Cu^{2+} , Pb^{2+} , Bi^3 в ионообменных процессах из слабокислых (рН 5) и слабощелочных (рН 9) растворов на алкилрезорциновом пенопласте (АРП).

Как показали результаты экспериментов, важнейшей особенностью межфазного распределения ионов в селективных ионообменных системах является нелинейное возрастание коэффициентов распределения с уменьшением концентрации в жидкой фазе.

Установленные нами ранее неизвестные закономерности межфазного переноса ионов могут быть использованы для разработки методов направленного массопереноса тяжелых металлов при варьировании в широких пределах концентраций целевых ионов, а также природы и концентрации сопутствующих ионов.

Изученные нами сорбенты типа АРП могут быть эффективными в связи с их необычно высокими селективными свойствами и сильно выраженным увеличением селективности с уменьшением концентрации целевых компонентов, что следует рассматривать в качестве наиболее важного фактора с точки зрения глубины очистки продуктов питания от тяжелых металлов.

Список литературы:

1. Чиркст Д.Э., Чаляян К.Н., Чаляян А.Г. Рекультивация почв, контаминированных цезием-137 и стронцием-90 в результате аварии на ЧАЭС // Радиохимия. – 1996. – Т.38, №6. – С.558-562.

2. Миграционное поведение радионуклидов в экосистемах. Новиков А.П., Павлоцкая Ф.И. и др. // Радиохимия. – 1996. – Т.38, №4. – С.361-364.

3. Козыревская А.Л., Божко О.В., Мечковский С.А., Карпукович Н.В., Винарский В.А. Микромасштабная фронтальная хроматография на фитоматериалах, модифицированных высокодисперсными катионообменниками // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2001. – Т.1, Вып.3. – С.473-478.

4. Мечковский С.А., Козыревская А.Л., Карпукович Н.В., Трифонова А.Н. Аномальные явления в процессах межфазного распределения ионов тяжелых металлов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2003. – Т.3., Вып.3. – С.6-17.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: *микромасштабная фронтальная хроматография, хроматотитриметрический метод, коэффициенты распределения, АРП – алкилрезорциновый пенопласт.*