

На правах рукописи



Архипова Анна Александровна

**СОРБЕНТЫ, НЕКОВАЛЕНТНО МОДИФИЦИРОВАННЫЕ
 β -ДИКЕТОНАМИ, ДЛЯ КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ
ЭЛЕМЕНТОВ**

02.00.02 - Аналитическая химия

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т
диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Москва – 2015

Работа выполнена на кафедре аналитической химии Химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова» (МГУ имени М.В. Ломоносова).

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Цизин Григорий Ильич

Официальные оппоненты: доктор химических наук, профессор
Даванков Вадим Александрович
ФГБУН «Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова», заведующий лабораторией стереохимии сорбционных процессов

доктор химических наук, профессор
Родинков Олег Васильевич
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», профессор

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки «Институт океанологии им. П.П. Ширшова» Российской академии наук.**

Защита состоится «2» декабря 2015 года в 15 ч 00 мин в ауд. 446 на заседании диссертационного совета Д 501.001.88. по химическим наукам при Московском государственном университете имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, МГУ, Химический факультет.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Химического факультета МГУ и на сайте химического факультета <http://www.chem.msu.ru>. Текст автореферата размещен на сайте ВАК России <http://vak.ed.gov.ru>

Автореферат разослан «__» _____ 2015 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 501.001.88,
кандидат химических наук



О.В. Моногорова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Разработка новых способов сорбционного концентрирования микрокомпонентов из растворов нацелена на улучшение метрологических характеристик гибридных и комбинированных методов анализа, расширение числа определяемых веществ и круга анализируемых объектов. Эффективность применения сорбентов для концентрирования веществ определяется, в том числе, способом получения сорбентов. В этом аспекте перспективны сорбенты, быстро и просто получаемые нековалентной иммобилизацией реагентов на поверхности распространенных матриц – неорганических оксидов, углеродных и полимерных материалов.

Опубликовано большое число статей и обзоров, посвященных получению и использованию сорбентов на основе неполярных матриц с нековалентно иммобилизованными реагентами для концентрирования органических и неорганических веществ. Однако в этих работах практически не рассмотрены аспекты выбора сорбентов и реагентов с точки зрения их гидрофобности и способности к специфическим и неспецифическим взаимодействиям при модификации поверхности. Нет данных о сравнении эффективности сорбентов, полученных разными способами (возможно получение модифицированных сорбционным способом и импрегнированных сорбентов), а также о выборе наиболее эффективных приемов их использования (сорбция на предварительно модифицированных сорбентах, сорбция комплексов металл-реагент, полученных в растворе в потоке на немодифицированных сорбентах и т.д.). Часто отсутствуют данные об устойчивости модифицированных сорбентов в проточных системах анализа.

Цель работы. Цель работы состояла в разработке методических подходов к получению и применению сорбентов с нековалентно иммобилизованными β -дикетонами для динамического концентрирования редкоземельных элементов (РЗЭ).

Конкретные задачи исследования были следующими:

- изучение влияния состава малополярных матриц и структурных характеристик их поверхности на эффективность и устойчивость модифицированных сорбентов;
- изучение влияния гидрофобности реагента, используемого для модифицирования, на эффективность и устойчивость модифицированных сорбентов;
- сравнение эффективности сорбентов, полученных разными способами (сорбцией реагента и импрегнированием), по отношению к РЗЭ, а также выбор эффективных приемов концентрирования РЗЭ;
- разработка способов концентрирования редкоземельных элементов из морской воды, а также изучение возможности сорбционно-ИСП-МС определения этих элементов, в том числе проточного и автоматизированного.

Научная новизна. Получен ряд высокоэффективных сорбентов на основе малополярных сорбентов разной природы с нековалентно иммобилизованными реагентами.

Исследована сорбция β -дикетонов (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП), теноилтрифторацетона, пивалоилтрифторацетона), образующих устойчивые комплексы с РЗЭ, из водных и водно-спиртовых растворов на неполярных сорбентах (гексадецилсиликагеле S_{16} , сверхсшитом полистироле, поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом

графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) в динамических условиях. Показано, что наибольшая емкость сорбентов, модифицированных сорбцией из водной среды, достигается при использовании реагентов средней гидрофобности.

Проведено сравнение эффективности извлечения РЗЭ из растворов на модифицированных сорбентах, полученных извлечением реагентов из водного раствора и импрегнированием реагентов на неполярных матрицах, а также с использованием различных процедур концентрирования, в том числе при извлечении комплексов РЗЭ с β -дикетонами, полученных в потоке, на указанных неполярных матрицах. Показано, что сорбенты, полученные извлечением реагента из раствора, существенно более эффективны и устойчивы, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Установлено, что РЗЭ наиболее эффективно извлекаются из больших объемов растворов на сверхсшитом полистироле с сорбированным ФМБП; для количественного извлечения РЗЭ из малых объемов круг сорбентов и процедур концентрирования расширяется.

Практическая значимость. Предложены эффективные сорбенты для концентрирования РЗЭ из растворов, нековалентно модифицированные β -дикетонами и устойчивые в условиях динамического концентрирования.

Показана возможность высокочувствительного сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морской воде, включающего off-line и on-line концентрирование элементов на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Сорбенты на основе неполярных матриц (гексадецилсиликагеля, углеродных материалов, сверхсшитого полистирола, поливинилиденфторида) с нековалентно иммобилизованными β -дикетонами и способы их получения.
2. Результаты исследования извлечения РЗЭ в системах аналит – реагент – неполярная матрица. Выбор наиболее эффективной сорбционной системы.
3. Способы концентрирования РЗЭ с использованием предложенных сорбентов.
4. Методики сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в природных водах, в том числе проточного и автоматизированного.

Апробация работы. Основные результаты исследований доложены на XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012» (Москва, 2012), Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2012), Втором Съезде аналитиков России (Москва, 2013), IX Всероссийской конференции по анализу объектов окружающей среды «ЭКОАНАЛИТИКА – 2014» (Калининград, 2014), IV Всероссийском симпозиуме «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии» (Краснодар, 2014), II Всероссийской конференции по аналитической спектроскопии (Краснодар, 2015).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работ (5 статей, из списка ВАК – 4, и 5 тезисов докладов).

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, обзора литературы, пяти глав экспериментальной части, выводов, списка литературы (194 наименования) и приложений. Работа изложена на 155 страницах машинописного текста, содержит 34 рисунка и 20 таблиц.

Основное содержание работы

В первой главе рассмотрены и систематизированы опубликованные данные о сорбционном концентрировании элементов в виде гидрофобных комплексов на неполярных и малополярных сорбентах. Показано, что для извлечения элементов в таких системах используют неорганические (чаще всего октадецилсиликагель), органополимерные (политетрафторэтилен и его аналоги, сополимеры стирола с дивинилбензолом, пенополиуретаны, целлюлоза) и углеродные матрицы (активный уголь, вспененный графит, фуллерены). Продемонстрирована «гибкость» таких систем концентрирования – возможны получение и использование импрегнированных и модифицированных сорбцией реагента сорбентов, извлечение элементов в виде предварительно полученных гидрофобных комплексов, десорбция элементов с разрушением таких комплексов и без него. Показано, что многочисленность однотипных систем концентрирования обеспечивает создание эффективных конфигураций гибридных и комбинированных систем анализа различных объектов.

Во второй главе описаны использованные в работе реагенты и сорбенты, оборудование, а также методики проведения экспериментов. Частично эти сведения приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Характеристики реагентов, использованных в работе

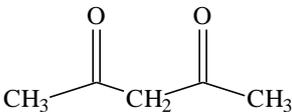
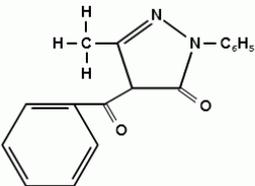
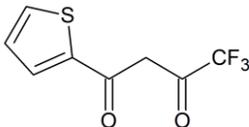
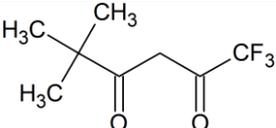
Реагент	Формула	Номенклатурное название	logP
Ацетилацетон (АА)		Пентан-2,4-дион	0,33
1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он (ФМБП)		1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-он	1,53
Теноилтрифторацетон (ТТФА)		4,4,4-трифтор-1-(тиофен-2-ил)бутан-1,3-дион	2,80
Пивалоилтрифторацетон (ПТФА)		1,1,1-трифтор-5,5-диметилгексан-2,4-дион	3,26

Таблица 2. Характеристики сорбентов, использованных в работе

Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	Размер частиц, мкм	Пористость
SiO ₂ -C ₁₆	250	100 – 200	Диаметр пор 60 Å
ССПС MN-200	800 – 1000	75 – 125	Диаметр пор 10 – 1000 Å
ПВФ Ф2М	8,4	15 – 30	Непористый
БАУ-2	650	100 – 180	Общий объем пор 0,43 см ³ /г
ENVI-Carb	100	104 – 125	

Третья глава посвящена выбору органического реагента для концентрирования РЗЭ в виде гидрофобных комплексов на обращено-фазных сорбентах, поставлена задача установления взаимосвязи между составом реагента (из серии родственных соединений) и эффективностью соответствующих систем сорбент – реагент – ион элемента. В качестве реагентов для концентрирования РЗЭ выбраны β -дикетоны (АА, ФМБП, ТТФА и ПТФА) – реагенты ранее применявшиеся для экстракционного концентрирования РЗЭ и других элементов.

Сорбция реагентов на неполярных сорбентах. Одним из главных параметров, влияющих на сорбцию реагентов на неполярных сорбентах, является их гидрофобность. В настоящей работе использовали β -дикетоны, существенно различающиеся по гидрофобности (табл. 1). Реагенты, характеризующиеся малой гидрофобностью, сорбировали из водных растворов, так как можно получить водные растворы с высоким содержанием этих веществ. При использовании реагентов высокой гидрофобности получали импрегнированные сорбенты, а также изучали возможность извлечения реагентов из водно-этанольной среды в динамических условиях. Соотношение вода-этанол (5:1) выбрано экспериментально для получения концентрированных растворов реагентов.

Согласно литературным данным, реагент хорошо удерживается на носителе ($\text{SiO}_2\text{-C}_{18}$, политетрафторэтилен) находясь в молекулярной форме (рН 2,0 – 4,0 для водного раствора ФМБП). Для изучения сорбции в динамических условиях получали динамические выходные кривые (ДВК) – зависимости отношения концентрации реагента на выходе из колонки к исходной концентрации от объема пропущенного раствора (рис. 1). Для построения ДВК через колонку с предварительно кондиционированным сорбентом пропускали раствор реагента: $c(\text{АА}) = 10^{-2}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ФМБП}) = 5 \times 10^{-3}\text{М}$, рН 4,00; $c(\text{ТТФА}) = 10^{-4}\text{М}$, $c(\text{ПТФА}) = 3,3 \times 10^{-4}\text{М}$.

Для большинства сорбентов и реагентов полученные ДВК имеют классический S-образный вид. Для некоторых сильногидрофобных реагентов вид кривой сильно отличался от S-образного (рис. 1, ДВК ПТФА). По-видимому, это может быть связано с сорбцией гидрофобного реагента не только на сорбенте, но и на внутренних стенках капилляров и шлангов перистальтического насоса. В связи с этим, данные по сорбции ПТФА носят оценочный характер.

Вид кривых позволяет высказать предположение о кинетической эффективности полученных систем. Наилучшим массопереносом характеризуется система $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ – ФМБП. ДВК имеет классический S-образный вид, ее можно отнести к внешнедиффузионной модели. Динамическая выходная кривая ФМБП на ССПС близка к идеальной, однако, в области высоких концентраций равновесие между твердой фазой сорбента и раствором реагента устанавливается медленно. В этой области концентраций, по-видимому, скорость массопереноса лимитируется диффузией молекул реагента в фазе сорбента.

На основании ДВК рассчитаны эффективные динамические емкости сорбентов по каждому реагенту и коэффициенты распределения реагентов на сорбентах. Полученные величины представлены в табл. 3 и 4.

Следует отметить, что меньшие значения коэффициентов распределения и динамической емкости при использовании ТТФА и ПТФА, по сравнению с системами с АА и ФМБП, обусловлены необходимостью сорбции гидрофобных реагентов из водно-этанольной среды (5:1).

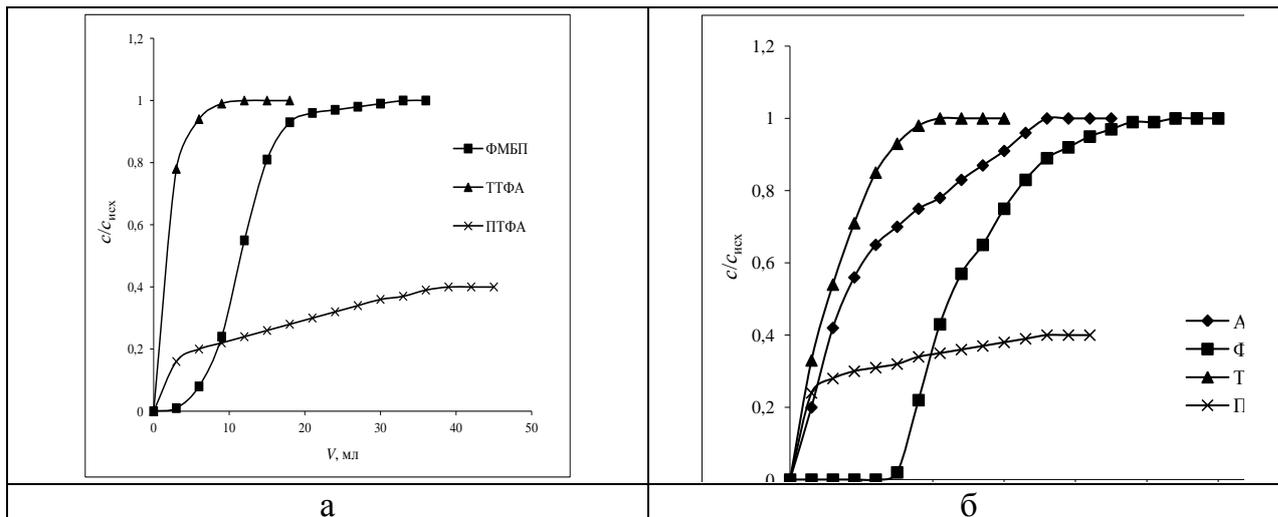


Рис. 1. Динамические выходные кривые реагентов при сорбции на $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$. (а) и ССПС (б).

Концентрация АА 10^{-2} М, рН 4,00. Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Концентрация ТТФА 10^{-4} М. Концентрация ПТФА $3,3 \times 10^{-4}$ М. Растворы АА и ФМБП водные, ТТФА и ПТФА водно-этанольные (5:1). Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

Таблица 3. Эффективные коэффициенты распределения реагентов на неполярных сорбентах ($c(\text{АА})=10^{-2}$ М, рН 4,00; $c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00; $c(\text{ТТФА})=10^{-4}$ М, $c(\text{ПТФА})=3,3 \times 10^{-4}$ М; $\nu=0,5$ мл/мин).

Сорбент	Эффективный коэффициент распределения реагента, мл/г			
	Реагент			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	-*	770	150	200
ССПС	200	2000	500	300

* - на поверхности $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ацетилацетон не извлекается.

Таблица 4. Эффективные динамические емкости сорбентов по реагенту ($c(\text{АА})=10^{-2}$ М, рН 4,00; $c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00; $c(\text{ТТФА})=10^{-4}$ М, $c(\text{ПТФА})=3,3 \times 10^{-4}$ М; $\nu=0,5$ мл/мин).

Сорбент	Эффективная динамическая емкость сорбента по реагенту, мМ/г			
	Реагент			
	АА	ФМБП	ТТФА	ПТФА
$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	-*	3,5	0,011	1,12
ССПС	0,1	8	0,057	0,9

* - на поверхности $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ ацетилацетон не извлекается.

Гексадецилсиликагель проявляет меньшее сродство по отношению к β -дикетонам, чем сверхсшитый полистирол. Особенно велико различие при сорбции ФМБП. По-видимому, при извлечении ФМБП на ССПС возможно образование комплексов с переносом заряда на поверхности сорбента. Очевидно, способность к

специфическим взаимодействиям является важным фактором (в дополнении к гидрофобности) при закреплении реагентов на поверхности неполярных матриц.

Независимо от механизма закрепления реагента, для получения сорбентов, модифицированных извлечением реагента из водной среды предпочтительны реагенты средней гидрофобности. Так, гидрофильные реагенты будут извлекаться из водных растворов с малыми коэффициентами распределения, при использовании гидрофобных реагентов нельзя получить водные растворы с относительно высоким их содержанием. Введение в водный раствор полярных растворителей приводит к резкому снижению коэффициентов их распределения.

Таким образом, сорбцией реагентов средней гидрофобности на малополярных матрицах (гексадецилсиликагеля и сверхсшитого полистирола) можно получить модифицированные сорбенты с весьма высоким содержанием реагента – 3–8 мМ/г. При получении привитых сорбентов добиться такого содержания функциональных групп, как правило, не удается.

Получение импрегнированных сорбентов. На поверхность неполярной (как, впрочем, и полярной) матрицы реагенты можно нанести также принудительным образом, после упаривания раствора реагента в подходящем растворителе (неводном), контактирующего с твердой матрицей, – импрегнированием. Следует отметить, что такой способ получения нековалентно модифицированных сорбентов является фактически единственным при использовании высокогидрофобных реагентов, т.е. при невозможности модификации матрицы сорбцией. Емкость сорбентов в этом случае рассчитывают «по процедуре приготовления», исходя из массы сорбента и количества реагента в аликвоте раствора реагента.

Исследование сорбции лантана на модифицированных сорбентах. РЗЭ извлекали из раствора на модифицированных сорбентах при рН 4,00. Согласно литературным данным, устойчивость комплексов лантана с β -дикетонами несколько ниже, чем комплексов остальных РЗЭ, поэтому исследовали сорбцию лантана. Строили ДВК лантана (пример на рис. 2) при использовании сорбентов, полученных разными способами, и рассчитывали коэффициенты распределения элемента (табл. 5).

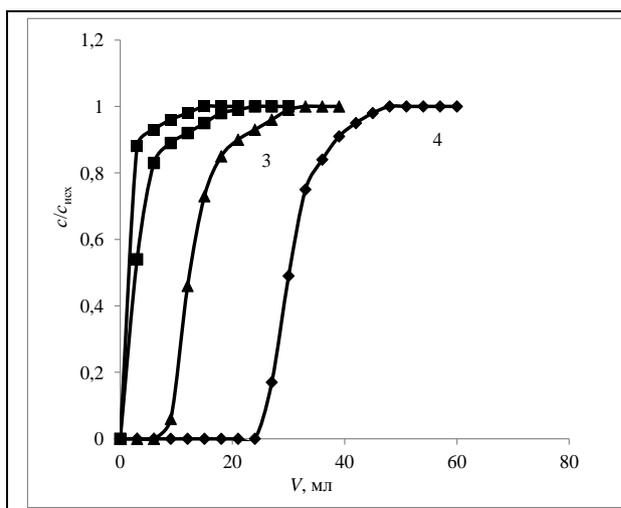


Рис. 2. Динамические выходные кривые лантана при сорбции на модифицированных ФМБП сорбентах: 1 – импрегнированный $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 2 – импрегнированный ССПС; 3 – модифицированный сорбционным способом $\text{SiO}_2 - \text{C}_{16}$; 4 – модифицированный сорбционным способом ССПС.

Колонка 2×10 мм. Использовали сорбенты с максимальной емкостью.

Установлено, что в выбранных условиях, все модифицированные сорбенты, полученные извлечением реагента из раствора, более эффективны, чем аналогичные, полученные импрегнированием того же реагента. По-видимому, при сорбции реагент распределяется по поверхности матрицы более равномерно, чем

при импрегнировании, что обеспечивает большую величину поверхности сорбента, способную извлекать лантан. Полученные результаты также показывают, что при увеличении гидрофобности реагента эффективность сорбента (независимо от матрицы) при извлечении аналита падает. Возможно, это связано с гидрофобностью поверхности модифицированных сорбентов.

Таблица 5. Эффективные коэффициенты распределения лантана при сорбции на модифицированных извлечением реагента из раствора и импрегнированных сорбентах (Содержание ФМБП, ТТФА, ПТФА в твердой фазе 1 мМ/г; $c(\text{La})=1$ мкг/мл, pH 4,00; $\nu=0,5$ мл/мин)

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г					
	Реагент					
	ФМБП		ТТФА		ПТФА	
	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б	Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C ₁₆	200	933	125	312	94	533
ССПС	412	2000	188	1000	156	1563

Способ А - использование импрегнированного сорбента;

Способ Б - использование сорбента, модифицированного сорбционным способом.

Исследование вымывания реагента с поверхности сорбента. Одним из главных недостатков сорбентов с нековалентно иммобилизованными реагентами является возможность вымывания реагента из твердой фазы в процессе сорбции аналита. Исследовали вымывание ФМБП с сорбентов, модифицированных разными способами, различными по составу растворами. Через колонку с модифицированным сорбентом пропускали дистиллированную воду (pH 4,00), 0,1 М ацетатно-аммонийный буферный раствор (pH = 4,00), а также потенциальные элюенты – 2 М HNO₃ и этанол.

При пропускании ацетатно-аммонийного буферного раствора или дистиллированной воды через колонку, заполненную сорбентом, полученным сорбционным способом, наблюдается незначительное вымывание ФМБП с поверхности ССПС (емкость сорбента снижается на 6% от исходной). ФМБП полностью вымывается с поверхности модифицированного сорбционным способом SiO₂-C₁₆ – остаточная динамическая емкость равна нулю, что говорит о невозможности использования этого модифицированного сорбента для извлечения лантана из больших объемов раствора. Реагент легко вымывается и с поверхности импрегнированных сорбентов. Так, пропускание 5 – 10 мл ацетатно-аммонийного буферного раствора или дистиллированной воды приводит к полному удалению реагента с поверхности SiO₂ - C₁₆, и на 70 % с поверхности ССПС. Пропускание 2 М HNO₃ практически не приводит к вымыванию ФМБП, независимо от способа модифицирования сорбента. Этанол полностью вымывает реагент уже при пропускании 10 – 15 мл.

Исследовали сорбцию лантана из различных объемов дистиллированной и морской воды, также определяли «остаточную» емкость сорбента по реагенту после концентрирования (табл. 6). Для этого после десорбции лантана 2 М HNO₃ и промывки сорбента дистиллированной водой, оставшийся на матрице реагент десорбировали этанолом и определяли его содержание в полученном растворе. Результаты подтвердили, что при использовании нековалентно модифицированных сорбентов наблюдается вымывание реагента из фазы сорбента. Однако вымывание

реагента и соответствующее снижение емкости сорбента по реагенту не мешает эффективно извлекать лантан на ССПС, модифицированном «сорбционным способом», даже из 500 мл раствора на миниколонке 2×10 мм ($V_{\text{колонки}} = 31,4$ мкл). Использование других сорбентов – полученных импрегнированием, а также октадецилсиликагеля, модифицированного сорбционным способом, возможно лишь для извлечения лантана из малых объемов растворов (10 мл и менее).

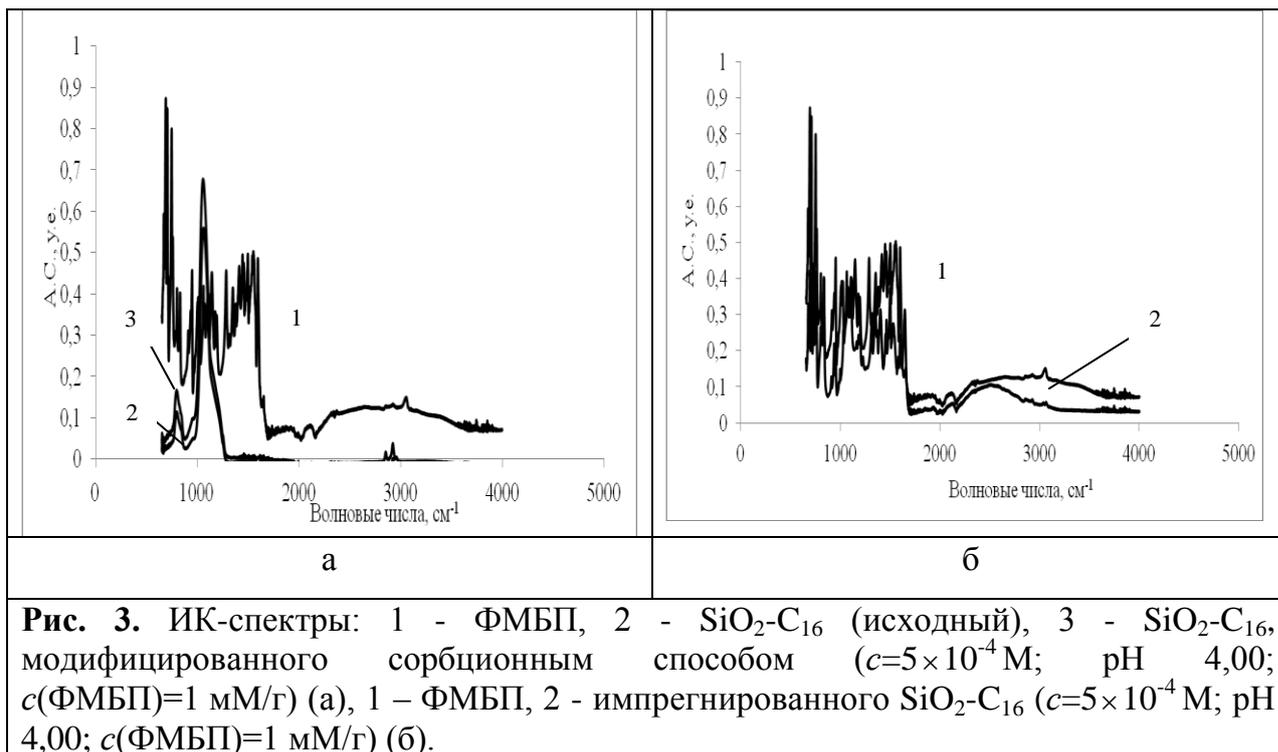
Исследование сорбентов методом ИК-спектроскопии с нарушенным полным внутренним отражением (ИК-НПВО). Регистрировали спектры порошкообразных образцов сорбентов (на примере $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$) – немодифицированных, модифицированных сорбционным способом и импрегнированных, а также реагента (на примере ФМБП) (рис. 3). Для регистрации спектров и их обработки использовали программное обеспечение Resolutions Pro (Agilent Technologies) и OPUS 6.5 (Bruker Inc). Полученные данные экспортировали в среду MS Office Excel 2010, там же проведены основные расчеты. Все ИК-спектры обрабатывали следующим образом: однократно сглаживали спектр по 21 точке и корректировали базовую линию (автоматическая корректировка).

Таблица 6. Характеристики сорбции лантана на сорбентах, модифицированных разными способами ($c(\text{ФМБП})$ на стадии модифицирования 5×10^{-3} М, рН 4,00, $m_{\text{La}}=5$ мкг; рН 4,00, $v_{\text{сорб}}=5$ мл/мин, $v_{\text{дес}}=0,5$ мл/мин). Десорбция 2 М HNO_3

Объект	V, мл	Сорбент	R_{La} , %	$Q_{\text{исх}}$, ммоль/г	$Q_{\text{ост}}$, ммоль/г
Сорбент, полученный сорбционным способом					
Дистиллированная вода	5	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	100	3,5	2,85
		ССПС	100	8	8
	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	69	3,5	2,1
		ССПС	100	8	7,96
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	6,2	3,5	0
		ССПС	98	8	6,95
1000	ССПС	52	8	2,52	
Морская вода*	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	100	3,5	1,91
		ССПС	100	8	7,6
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	14	3,5	0,085
		ССПС	95	8	6,82
Импрегнированный сорбент					
Дистиллированная вода	5	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	20	3,5	1,51
		ССПС	48	8	5,74
	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	6	3,5	0
		ССПС	33	8	4,47
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	4	3,5	0
		ССПС	10	8	2,38
Морская вода*	10	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	26	3,5	0,22
		ССПС	37	8	1,08
	500	$\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$	4	3,5	0
		ССПС	8	8	2,47

* морская вода Карское море, залив Цивольки, соленость 36⁰/₀₀

Спектры немодифицированного (исходного) (рис. 3а, кривая 2) и модифицированного сорбционным способом $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ (рис. 3а, кривая 3) идентичны, в них отсутствуют полосы, характерные для реагента (рис. 3а, кривая 1), что свидетельствует о том, что реагент в процессе сорбции проникает глубоко в поры сорбента. Идентичность спектров реагента (рис. 3б, кривая 1) и импрегнированного $\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$ (рис. 3б, кривая 2), свидетельствуют об образовании на поверхности сорбента ассоциатов молекул реагента, которые легко разрушаются при пропускании раствора (реагент вымывается). Этим, очевидно, и объясняется меньшая эффективность импрегнированных сорбентов по сравнению с сорбентами, модифицированными сорбционным способом.



В главе 4 поставлена задача выбора матрицы для получения наиболее устойчивых и эффективных сорбентов, а также способа концентрирования РЗЭ.

Изучение сорбции реагента (ФМБП) на малополярных матрицах. На основании полученных в главе 3 результатов, для получения модифицированных сорбентов выбран реагент средней гидрофобности – ФМБП. Исследовали сорбцию этого реагента на гексадецилсиликагеле С16 ($\text{SiO}_2\text{-C}_{16}$), полимерных (сверхсшитом полистироле и поливинилиденфториде Ф2М) и углеродных (активном угле БАУ – 2 и непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) сорбентах (рис. 4, табл. 7). Полученные результаты показывают, что величина максимальной емкости по реагенту модифицированного сорбента, в общем, коррелирует с величиной поверхности малополярной матрицы. Из этого ряда несколько выпадает углеродный сорбент БАУ-2, что объясняется, по-видимому, более высокой гидрофильностью поверхности по сравнению с остальными выбранными матрицами из-за большого количества кислородсодержащих групп на поверхности активного углерода.

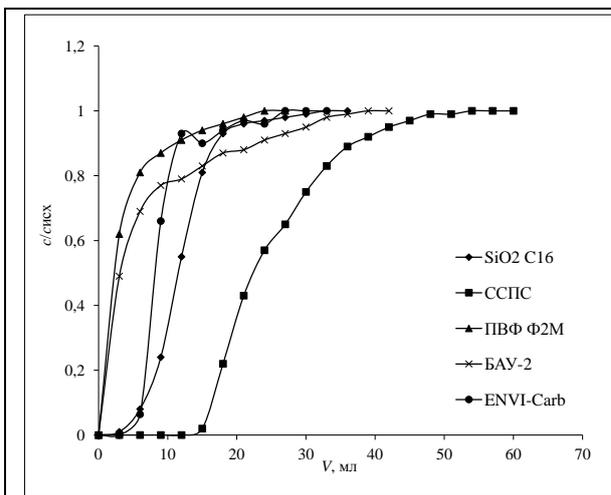


Рис. 4. Динамические выходные кривые ФМБП на неполярных сорбентах.

Концентрация ФМБП 5×10^{-3} М, рН 4,00. Скорость пропускания раствора 0,5 мл/мин. Колонка 2×10 мм.

Таблица 7. Динамические емкости, объемы ФМБП, необходимые для модифицирования, коэффициенты распределения реагента на неполярных сорбентах ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $v=0,5$ мл/мин, колонка 2×10 мм)

Сорбент	Q , ммоль/г	$S_{уд}$, м ² /г	$K_d(\text{ФМБП})$, мл/г	$V_{\text{мод}}(\text{ФМБП})$, мл
SiO ₂ -C ₁₆	3,5	250	770	30
ССПС	8	800 – 1000	2000	45
ПВФ Ф2М	1,1	8,4	430	10
БАУ-2	3	650	234	15
ENVI-Carb	2,3	100	342	10

По величине коэффициентов распределения реагента матрицы располагаются следующим образом: ССПС>SiO₂-C₁₆>ПВФ>ENVI-Carb>БАУ-2. Очевидно, что низкие коэффициенты распределения ФМБП при использовании БАУ-2 обусловлены высокой гидрофильностью поверхности (несмотря на развитую поверхность и наличие микропор). Более высокие коэффициенты распределения реагента при использовании ССПС и SiO₂-C₁₆, чем при использовании ПВФ Ф2М и ENVI-Carb, по-видимому, обусловлены проявлением специфических взаимодействий. Следует также отметить, что при использовании всех рассматриваемых матриц могут быть получены модифицированные сорбенты высокой емкости по реагенту – от 1 до 8 мм/г.

Сравнение эффективности сорбентов, содержащих одинаковое количество реагента. При модифицировании поверхности сорбента реагентом возможно получение как сорбентов с максимальной, так и с заданной емкостью, однако, для корректного сравнения лучше использовать сорбенты с заданной (одинаковой) емкостью. На основе используемых в работе сорбентов получены модифицированные сорбенты с заданной емкостью 1 и 2 ммоль/г. Полученные модифицированные сорбционным способом в статических условиях сорбенты заполняли в колонки для концентрирования и использовали для изучения извлечения лантана путем построения ДВК и расчета коэффициента распределения металла (табл. 8).

Таблица 8. Коэффициенты распределения лантана на модифицированных матрицах с заданной и максимальной динамической емкостью ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $c(\text{La})=1$ мкг/мл, рН 4,00, $\nu=0,5$ мл/мин, колонка 2×10 мм).

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г		
	Q , моль/г		
	1	2	Максимальная*
SiO ₂ -C ₁₆	205	333	933
ССПС	286	621	2000
БАУ-2	858	500	857

* Максимальные динамические емкости сорбентов указаны в табл.7

При повышении содержания реагента в модифицированном сорбенте коэффициенты распределения растут (но не в случае углеродного сорбента). Так как коэффициент распределения отражает термодинамику взаимодействия лантана с поверхностью сорбента, следует сделать вывод о том, что по мере заполнения поверхности малополярной матрицы меняются свойства модифицирующего реагента (ФМБП). Например, можно предположить, что энергия молекул реагента, находящихся внутри микропор матрицы, отличается от энергии молекул этого же реагента, находящегося в более «крупных» порах или на поверхности сорбента. Конечно, на основании полученных результатов однозначно сделать такое заключение нельзя, для этого требуются дополнительные исследования. Однако несомненно, что наиболее высокие коэффициенты распределения лантана наблюдаются при извлечении на сорбентах, содержащих максимальное количество реагента (в условиях насыщения). Наиболее высокий коэффициент распределения лантана наблюдается при сорбции на ССПС, содержащем максимальное количество реагента.

Сравнение «динамически модифицированных» и импрегнированных сорбентов. Об эффективности сорбции лантана на сорбентах, модифицированных разными способами, судили по значениям коэффициентов распределения лантана (табл. 9) на сорбентах с максимальной емкостью, рассчитанным из соответствующих ДВК. Полученные результаты еще раз подтверждают, что в выбранных условиях, модифицированные сорбенты, полученные сорбцией реагента, существенно более эффективны для концентрирования лантана, чем аналогичные сорбенты, полученные импрегнированием реагента. Так, коэффициенты распределения лантана на модифицированных сорбционным способом сорбентах выше, чем на импрегнированных, независимо от природы используемой матрицы.

Поскольку степень извлечения лантана на поверхности модифицированных ФМБП активном угле БАУ-2 и поливинилиденфториде Ф2М незначительна, эти сорбенты не использовали в дальнейших исследованиях.

Извлечение лантана в виде комплексов с реагентом, полученных смешением потоков. Для концентрирования РЗЭ можно использовать не только модифицированные сорбенты; эти же элементы можно извлекать на тех же неполярных матрицах в виде комплексов с реагентом-модификатором, полученных, например, в потоке. Извлечение элементов в виде комплексов, полученных в потоке, часто применяют в проточных системах анализа. Этот прием, по-видимому, не нацелен на концентрирование элементов из больших

объемов раствора из-за большого расхода реагента при длительном концентрировании. Однако для извлечения элементов из малых объемов раствора этот прием весьма эффективен и, в ряде случаев этот способ позволяет избежать проблем, связанных с вымыванием реагента с поверхности сорбента, избыточным противодавлением, достигнуть высоких скоростей пропускания пробы на стадии сорбции и, следовательно, позволяет сократить время анализа пробы; а в ряде случаев – повысить степень извлечения аналита. Кроме того, этот прием эффективен особенно в том случае, когда гидрофобность комплексов РЗЭ выше, чем гидрофобность реагента, находящегося в молекулярной форме.

Таблица 9. Коэффициенты распределения лантана на модифицированных ФМБП неполярных сорбентах ($c(\text{La}) = 1$ мкг/мл, рН 4,00; $\nu = 0,5$ мл/мин. Использовали сорбенты с максимальной емкостью. Колонка 2×10 мм).

Сорбент	Коэффициент распределения лантана, мл/г	
	Способ А	Способ Б
SiO ₂ -C ₁₆	933	200
ССПС	2000	412
ПВФ Ф2М	355	114
БАУ - 2	355	143
ENVI - Carb	533	111

Способ А – сорбент, модифицированный сорбционным способом;

Способ Б – импрегнированный сорбент.

Изучали влияние концентрации реагента и суммарной скорости потока после смешения на степень извлечения лантана. Концентрацию реагента варьировали в пределах: $5 \times 10^{-8} - 5 \times 10^{-3}$ М. Степень извлечения комплекса на стадии сорбции увеличивается с ростом концентрации органического реагента. Установлено, что при концентрации ФМБП ниже 5×10^{-5} М лантан не извлекается. Отличные от нуля значения степени извлечения на ССПС и SiO₂-C₁₆ при концентрациях ФМБП менее 5×10^{-5} М, обусловлены возможностью извлечения лантана на немодифицированных сорбентах.

Суммарная скорость потока растворов аналита и реагента может оказывать существенное влияние на эффективность концентрирования. В экспериментах скорость потока варьировали в пределах 0,5 – 4 мл/мин. Показано, что изменение скорости потока в заданных пределах не влияет на степень извлечения лантана.

Установлено (табл. 10), что лантан в виде комплексов с ФМБП количественно извлекается на октадецилсиликагеле и сверхсшитом полистироле из 5 мл раствора. При извлечении таких комплексов на поверхности ПВФ Ф2М удается, несмотря на низкую удельную площадь поверхности сорбента, повысить степень извлечения более в 3 раза (с 25 до 87%) по сравнению с извлечением лантана на ПВФ Ф2М, модифицированном реагентом сорбционным способом. Эффективная сорбция комплексов лантана с ФМБП на малополярных поверхностях объясняется, по-видимому, высокой гидрофобностью таких комплексов, большей, чем гидрофобность реагента (ФМБП).

Однако, несмотря на то, что углеродные сорбенты (БАУ-2), обладают высокой площадью поверхности, даже процедура получения комплексов в потоке не позволяет достигнуть количественного извлечения лантана. Степень извлечения составила лишь 74%. Невысокая эффективность извлечения комплексов лантана на

БАУ-2 объясняется, по-видимому, высокой гидрофильностью поверхности и сорбция комплексов обусловлена, видимо, не дисперсионными взаимодействиями. Степень извлечения комплекса на ENVI-Carb также невелика (77%), что может быть обусловлено низкой смачиваемостью гидрофобной поверхности.

Таблица 10. Степень извлечения лантана при использовании процедуры смешения потоков и сорбентов, модифицированных сорбционным способом ($c(\text{ФМБП})=5 \times 10^{-3}$ М, рН 4,00, $V_{\text{La}}=5$ мл, $c_{\text{La}}=1$ мкг/мл, рН 4,00).

Сорбент	Степень извлечения лантана, %	
	Сорбент, модифицированный сорбционным способом	Смешение потоков
SiO ₂ -C ₁₆	100	100
ССПС	100	100
ПВФ Ф2М	25	87
БАУ - 2	55	74
ENVI-Carb	100	77

В-целом, следует отметить, что извлечение лантана в виде комплексов с ФМБП более эффективно, чем извлечение элемента на модифицированных сорбентах, и круг применяемых для этой цели матриц расширяется.

Глава 5 посвящена разработке методик определения малых количеств РЗЭ в морской воде, основанных на применении предложенных модифицированных сорбентов.

Информация о содержании редкоземельных элементов (РЗЭ), особенно об их изотопном составе и относительном содержании индивидуальных элементов в смеси РЗЭ, в природных водах (океанических, морских, устьевых, грунтовых и т.д. воды) важна для изучения многих геохимических процессов. Прямое инструментальное определение РЗЭ в таких объектах затруднено из-за низкой концентрации аналитов (порядка нг/л для морских и других природных вод), а также из-за высокого содержания щелочных и щелочноземельных металлов. Как правило, методы определения РЗЭ в природных водах включают стадию концентрирования.

Одним из важных вопросов для исследования является сравнение метрологических характеристик при анализе жидких концентратов принципиально разного макросостава. В on-line системах могут быть использованы не только «устойчивые» модифицированные сорбенты (на основе ССПС), но и другие сорбенты, так как концентрирование в таких системах может проводиться из небольших объемов растворов. В связи с этим также встает вопрос о метрологических характеристиках определения при использовании тех или иных систем концентрирования.

Сорбционно-ИСП-МС определение РЗЭ в морской воде (off-line вариант). Проведенные исследования позволили выбрать наиболее устойчивый модифицированный сорбент для концентрирования РЗЭ из больших объемов растворов – сверхсшитый полистирол ССПС, модифицированный ФМБП, а также способ его получения – сорбцией реагента из раствора. Альтернативой использования этого сорбента может служить концентрирование РЗЭ в виде комплексов с β -дикетонами полученных в растворе в потоке.

Следует отметить, что концентрат можно анализировать как посредством прямого ввода концентрата (обычный режим), так введением малых количеств концентрата через петлю в поток раствора, входящий в распылитель масс-спектрометра.

Исследовали также извлечение добавок РЗЭ из морской воды. Эти эксперименты позволили оценить селективность определения РЗЭ с помощью предложенных сорбентов в выбранных условиях сорбции и десорбции, так как известно, что кроме РЗЭ с β -дикетонами образуют устойчивые комплексы и другие элементы, присутствующие в морской воде. Показано, что степень извлечения РЗЭ из 500 мл образца в выбранных условиях после десорбции 5 мл 2 М HNO_3 составила 98 – 100%. Для предотвращения излишней амортизации прибора концентрат перед введением в распылитель разбавляли в 2 раза.

Рассчитывали пределы обнаружения элементов в концентратах разного макросостава при введении в спектрометр малых объемов этих концентратов (объем дозирующей петли составлял 20, 50, 100 и 200 мкл для концентратов на основе 2 М HNO_3 ; 20 и 50 мкл – на основе этанола). В режиме измерения нестационарных сигналов получали зависимости аналитических сигналов Pr, Tb, Tm и Lu от времени. Растворы РЗЭ готовили в 2 М HNO_3 или этаноле. Для каждого из вводимых объемов рассчитывали пределы обнаружения (табл. 11).

Таблица 11. Пределы обнаружения ряда РЗЭ при введении в спектрометр малых объемов растворов ($n=10$, $P=0,95$).

Объем петли, мкл	Предел обнаружения, мкг/л			
	Pr	Tb	Tm	Lu
<i>2M HNO₃</i>				
20	0,09	0,1	0,09	0,8
50	0,05	0,07	0,05	0,05
100	0,01	0,009	0,01	0,01
200	0,003	0,001	0,005	0,006
Непрерывный ввод (1 М HNO_3)	0,0003	0,0002	0,0002	0,0002
<i>Этанол</i>				
20	0,2	0,2	0,2	0,2
50	0,08	0,08	0,1	0,09

Как видно из таблицы, при увеличении объема петли предел обнаружения РЗЭ снижается. Однако даже при максимальном объеме петли пределы обнаружения выше, чем при непрерывном (обычном) вводе концентрата. Следует отметить, что полученные результаты открывают возможность анализа не только «кислых», но и спиртовых концентратов, хотя пределы обнаружения в этом случае выше, чем при использовании раствора минеральной кислоты.

В связи с тем, что самые низкие пределы обнаружения получены нами для непрерывного ввода «кислого» концентрата в распылитель спектрометра, этот вариант мы и использовали для определения РЗЭ в морских водах. После десорбции РЗЭ 2 М HNO_3 концентрат разбавляли в 2 раза дистиллированной водой и вводили в распылитель спектрометра. В варианте «непрерывного» ввода

концентрата построены градуировочные зависимости сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ, включающего концентрирование на элементов на сорбенте ССПС, модифицированном ФМБП. Уравнения градуировочных функций, значения коэффициентов корреляции, пределы обнаружения РЗЭ в морской воде приведены в табл. 12.

В выбранных условиях проанализированы образцы вод Карского и Белого морей. Правильность определения добавок элементов подтверждена методом «введено-найденно». Пример полученных результатов представлен в табл. 13. Следует отметить, что погрешность определения фоновых содержаний РЗЭ в выбранных объектах довольно высока, что обусловлено низкими содержаниями аналитов, близкими к пределам обнаружения предложенной методики. Однако пределы обнаружения РЗЭ могут быть снижены за счет оптимизации условий сорбции (путем увеличения объема анализируемого раствора) или десорбции (путем уменьшения объема анализируемого концентрата). К сожалению, в настоящей работе эти эксперименты не были проведены из-за недостаточного количества морской воды. При этом, хорошая воспроизводимость определения добавленных количеств на уровне 0,4 – 0,5 мкг/л (s_r в интервале 0,01 – 0,05), а также соответствие введенных и найденных количеств свидетельствует о хорошем потенциале выбранного направления. Концентрирование элементов может быть проведено непосредственно в районе отбора проб, так как не требуется использования сложного оборудования. Полученные концентраты на основе 2 М HNO_3 стабильны, их анализ можно провести позже в условиях стационарной лаборатории.

Таблица 12. Метрологические характеристики проточного сорбционно-спектроскопического определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 500 мл образца, $K_{\text{конц}}=100$)

Элемент	Уравнение градуировочного графика	Коэффициент корреляции	C_{min} , нг/л	Среднее содержание РЗЭ в океанской воде, нг/л
La	$Y=0,9443X$	0,9975	5	3
Ce	$Y=1,1094X$	0,9883	0,3	1
Pr	$Y=0,8583X$	0,9958	0,3	0,6
Nd	$Y=0,9186X$	0,998	0,8	3
Sm	$Y=0,9185X$	0,998	0,2	0,05
Eu	$Y=0,9676X$	0,9996	0,4	0,01
Gd	$Y=0,8819X$	0,9993	0,3	0,7
Tb	$Y=0,9175X$	0,9996	0,2	0,1
Dy	$Y=0,9295X$	0,9991	0,4	0,9
Ho	$Y=0,9297X$	0,9991	0,3	0,2
Er	$Y=0,9462X$	0,9986	0,4	0,8
Tm	$Y=0,9407X$	0,9991	0,2	0,2
Yb	$Y=0,9107X$	0,9944	0,6	0,8
Lu	$Y=0,9195X$	0,9924	0,2	0,2

Проточное сорбционно-ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах. В отличие от off-line варианта, on-line (или проточные) методы, включающие концентрирование и определение, более современны и экспрессны. Их можно полностью автоматизировать, время анализа одного образца обычно составляет 1 – 2 мин. Кроме того, в контексте настоящей работы, имеется возможность использовать для концентрирования большее число систем неполярный сорбент – реагент, так как концентрирование проводят из небольших объемов раствора и реагенты не успевают существенно вымываться из модифицированных матриц.

В качестве малополярных матриц выбраны ССПС, хорошо удерживающий реагент (ФМБП), а также фторопластовый сорбент ПВФ Ф2М (в надежде на более быструю десорбцию комплексов элементов по сравнению с ССПС). РЗЭ извлекали из 10 мл раствора, элементы десорбировали 1 М HNO₃. Примеры зависимости аналитического сигнала РЗЭ от объема десорбирующего раствора при концентрировании на ССПС и ПВФ Ф2М приведен на рис. 5.

Таблица 13. Результаты определения РЗЭ (нг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 500 мл образца, $K_{\text{конц}} = 50$, $n = 5$, $P = 0,95$).

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	$1,4 \pm 0,2$	0,05
	390	390 ± 20	
Nd	0	$4,3 \pm 0,3$	0,07
	400	410 ± 30	
Sm	0	$1,3 \pm 0,1$	0,01
	400	400 ± 10	
Eu	0	$0,3 \pm 0,1$	0,01
	400	390 ± 10	
Gd	0	$1,2 \pm 0,2$	0,05
	380	380 ± 30	
Tb	0	$0,3 \pm 0,1$	0,02
	440	430 ± 20	
Dy	0	$1,3 \pm 0,2$	0,04
	360	360 ± 30	
Ho	0	$0,3 \pm 0,1$	0,08
	410	410 ± 30	
Er	0	$1,1 \pm 0,02$	0,06
	380	360 ± 20	
Tm	0	—*	0,02
	420	420 ± 20	
Yb	0	$1,1 \pm 0,2$	0,07
	390	370 ± 30	
Lu	0	—*	0,04
	420	420 ± 20	

*Ниже предела обнаружения

При использовании ССПС пики более узкие (ширина зоны концентрата составляет 150 – 200 мкл) и имеют более симметричную форму, чем при использовании ПВФ Ф2М. Основной причиной такого явления мы считаем плохую

смачиваемость гидрофобной поверхности ПВФ Ф2М, негативно влияющую на массоперенос элемента при десорбции.

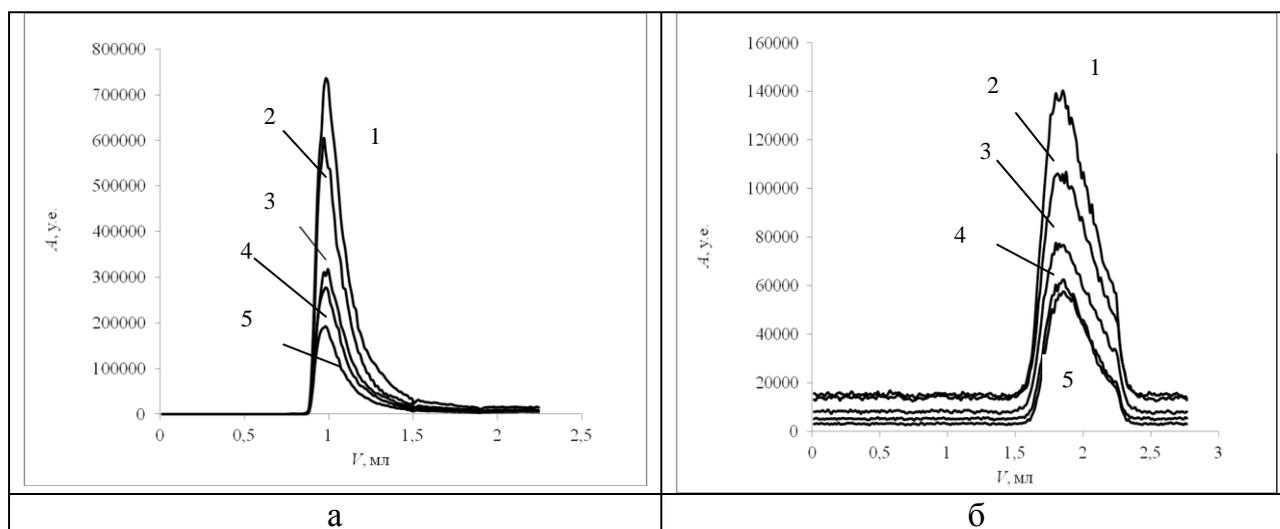


Рис. 5. Зависимости аналитических сигналов РЗЭ от объема 1 М HNO₃ при использовании ССПС (а) и ПВФ Ф2М (б): 1 - Tb; 2 – Pr; 3 – Eu; 4 – Tm; 5 - Lu. Колонка 2×10 мм. Сорбент ССПС, реагент ФМБП. Концентрация РЗЭ 0,1 мкг/л. Время интегрирования 90 с. Скорость потока 1,5 мл/мин.

Уравнения градуировочных зависимостей, построенных по амплитуде и площади аналитического сигнала, значения коэффициентов корреляции, пределы обнаружения РЗЭ в морской воде приведены в табл. 14.

Отметим, что пределы обнаружения элементов при on-line определении (концентрирование из 10 мл образца) приблизительно соответствуют пределам обнаружения тех же элементов в off-line системе при концентрировании из 500 мл воды. Пределы обнаружения при расчете по амплитуде сигнала и по его площади практически не различаются.

Таблица 14. Метрологические характеристики «on-line» проточного сорбционно-спектроскопического определения РЗЭ в морской воде (элементы концентрировали из 10 мл образца)

Элемент	Уравнение		Коэффициент корреляции		C _{min} , нг/л		Среднее содержание РЗЭ в морской воде, нг/л
	A*	S*	A*	S*	A*	S*	
Pr	Y=490598X	Y=83707X	0,8059	0,8092	0,3	0,3	0,6
Eu	Y=319745X	Y=54550X	0,8426	0,8531	0,3	0,2	0,01
Tb	Y=793286X	Y=135241X	0,8046	0,8093	0,3	0,3	0,1
Tm	Y=433504X	Y=73913X	0,8135	0,8199	0,2	0,1	0,2
Lu	Y=332303X	Y=56668X	0,8279	0,8362	0,3	0,1	0,2

* A – градуировка по амплитуде, S – градуировка по площади;

В выбранных условиях проанализированы образцы воды Белого моря. Правильность определения добавок элементов подтверждена методом «введено-найдено». Полученные результаты, представленные в табл. 15, показывают возможность определения РЗЭ в морской воде.

Таблица 15. Результаты on-line определения РЗЭ (мкг/л) в водах Белого моря (элементы концентрировали из 10 мл образца, n=5. P=0,95). Градуировка по амплитуде.

Элемент	Введено	Найдено	s_r
Pr	0	1,3 ± 0,3	0,08
	410	410 ± 30	
Eu	0	0,3±0,1	0,05
	400	400 ± 20	
Tb	0	0,3 ± 0,1	0,06
	440	440 ± 30	
Tm	0	—*	0,05
	420	420 ± 20	
Lu	0	—*	0,07
	420	420 ± 30	

*Ниже предела обнаружения

Следует отметить, что результаты off-line и on-line определения РЗЭ в воде Белого моря хорошо соответствуют друг другу.

Выводы

- Исследована сорбция β -дикетонов (ацетилацетона, 1-фенил-3-метил-4-бензоилпиразол-5-она (ФМБП), теноилтрифторацетона и пивалоилтрифторацетона) на малополярных матрицах (гексадецилсиликагеле, сверхсшитом полистироле (ССПС), поливинилиденфториде Ф2М, активном угле, непористом графитированном углеродном сорбенте ENVI-Carb) из водной и водно-органической среды. Показано, что величина максимальной емкости по реагенту (ФМБП) модифицированного сорбента, в общем, коррелирует с величиной поверхности малополярной матрицы. По величине коэффициентов распределения при сорбции ФМБП матрицы располагаются следующим образом: ССПС>SiO₂-C₁₆>ПВФ>ENVI-Carb>БАУ-2. Несмотря на разную эффективность извлечения реагента, на основе указанных матриц могут быть получены сорбенты с высокой емкостью – от 1 до 8 мМ/г.
- Показано, что способ получения сорбента оказывает существенное влияние на эффективность сорбента по отношению к РЗЭ и на его свойства, в первую очередь на устойчивость в условиях динамического концентрирования. Установлено, что в выбранных условиях сорбенты, модифицированные извлечением реагента из водной среды, более устойчивы и извлекают лантан с существенно более высокими коэффициентами распределения, чем аналогичные, полученные импрегнированием. Методом ИК-НПВО показано, что при извлечении реагента из водной среды реагент ФМБП проникает в поры сорбента, а при импрегнировании распределяется на внешней поверхности матрицы.
- Найдены условия количественного извлечения РЗЭ из морской воды в предложенных системах реагент-сорбент (рН 4,0, миниколонка 2×10 мм, $\nu = 4$

мл/мин). Показано, что все РЗЭ могут быть количественно извлечены как на модифицированных сорбентах, так и в виде комплексов элемент-реагент на немодифицированных матрицах. Для концентрирования лантана из больших объемов воды (до 500 мл) предложен устойчивый в динамических условиях сорбент на основе ССПС, модифицированный ФМБП. Для концентрирования лантана из малых объемов воды (до 10 мл) могут быть использованы и другие матрицы – гексадецилсиликагель и поливинилиденфторид Ф2М.

4. Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в концентратах, полученных после извлечения РЗЭ из растворов, при прямом вводе концентрата на основе 1 М HNO_3 в распылитель спектрометра, а также при вводе малых объемов концентратов на основе 2 М HNO_3 и этанола в поток слабокислого раствора. Наиболее низкие пределы обнаружения соответствуют прямому вводу концентрата.
5. Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «off-line» концентрирование РЗЭ на сверхсшитом полистироле, модифицированном ФМБП, десорбцию РЗЭ 2 М HNO_3 и прямой ввод разбавленного в два раза концентрата в плазму масс-спектрометра. Оценены пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 500 мл воды, они составили 5 (La), 0,3 (Ce), 0,3 (Pr), 0,8 (Nd), 0,2 (Sm), 0,4 (Eu), 0,3 (Gd), 0,2 (Tb), 0,4 (Dy), 0,3 (Ho), 0,4 (Er), 0,2 (Tm), 0,6 (Yb) и 0,2 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найдено».

Показана возможность ИСП-МС определения РЗЭ в морских водах, включающего «on-line» концентрирование аналитов на аналогичном сорбенте. Пределы обнаружения элементов при концентрировании РЗЭ из 10 мл морской воды и десорбции 1 М HNO_3 составили 0,3 (Pr), 0,2 (Eu), 0,3 (Tb), 0,1 (Tm) и 0,1 (Lu) нг/л. Правильность и селективность определения добавок элементов в морской воде на уровне содержаний 0,4 – 0,5 мкг/л подтверждена методом «введено-найдено».

Основные результаты диссертации изложены в следующих работах:

Статьи:

1. Терещенкова А.А. (Архипова А.А.), Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Новые сорбционные системы для концентрирования и определения редкоземельных элементов в растворах. / В кн. «Всероссийская научная школа по аналитической спектроскопии. Краснодар, Россия, 23-29 сентября 2012. Материалы научной школы». Краснодар: ООО «Альталюкс». С. 266 – 270.
2. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Сорбционное концентрирование лантана на модифицированных малополярных сорбентах. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 203 – 209.
3. Бикмуллина А.Р., Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И. Сорбция комплекса европия(III) с ацетилацетоном на гидрофобизированном кремнеземе и на сверхсшитом полистироле. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. 2013. Т. 54. № 4. С. 210 – 215.
4. Архипова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Выбор органического реагента для динамического сорбционного концентрирования РЗЭ в

обращено-фазных системах. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2014. Вып. 2. С. 65 – 74.

5. Arkhipova A., Statkus M., Tsylin G., Zolotov Yu.A. Different approaches to solid-phase extraction of lanthanum with low-polar sorbents: comparison of dynamic coating, impregnation and on-line mixing. // Sep. Sci. Technol. 2015. V. 50. P. 729 – 734.

Тезисы докладов:

1. Терещенкова А.А. (Архипова А.А.), Кагазежева З.Г. Концентрирование редкоземельных элементов из растворов в виде комплексов с органическими реагентами на гидрофобных сорбентах. / В кн. «Материалы Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов – 2012»». Секция Химия, Москва, МГУ, 9 – 13 апреля 2012 г., С. 63.

2. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Цизин Г.И. Спектрофотометрическое и ИСП-МС определение РЗЭ после концентрирования на обращенно-фазных сорбентах в виде гидрофобных комплексов. / В кн. «Всероссийская конференция по аналитической спектроскопии с международным участием. Краснодар, Россия, 23-29 сентября 2012. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО «Альталюкс». С. 76.

3. Терещенкова А.А., Статкус М.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И. Динамическое сорбционное концентрирование РЗЭ на малополярных сорбентах в виде комплексов с β -дикетонами / В кн. «Второй съезд аналитиков России. Москва, Россия, 23-27 сентября 2013. Тезисы докладов». С. 217.

4. Архипова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Большов М.А., Цизин Г.И. Сорбционно-масс-спектрометрическое определение редкоземельных элементов в морских водах. / В кн. «IX Всероссийская конференция по анализу объектов окружающей среды «Экоаналитика-2014». Калининград, 22-28 июня 2014 г. Тезисы докладов». Калининград: Издательство БГА РФ. С. 8.

5. Архипова А.А., Статкус М.А., Серегина И.Ф., Большов М.А., Цизин Г.И. Выбор органического реагента, сорбента и процедуры концентрирования для определения редкоземельных элементов в природных водах. / В кн. «Материалы IV Всероссийского симпозиума с международным участием «Разделение и концентрирование в аналитической химии и радиохимии». Краснодар, Россия, 28 сентября – 04 октября 2014. Тезисы докладов». Краснодар: Издательство ООО Альталюкс. С. 27.