

На правах рукописи

Катасонова Олеся Николаевна

**ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ ЧАСТИЦ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ
СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ: ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ В
ВЕЩЕСТВЕННОМ АНАЛИЗЕ ПОЧВ**

02.00.02 -аналитическая химия

АВТОРЕФЕРАТ
диссертация на соискание ученой степени
кандидата химических наук



Москва - 2005

Работа выполнена в лаборатории концентрирования

Института геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского
Российской академии наук

Научный руководитель: член-корреспондент РАН
Спиваков Б.Я.

Официальные оппоненты: доктор химических наук
Цизин Г.И.
доктор химических наук
Новиков П.А.

Ведущая организация: Всероссийский
научно-исследовательский
институт агрохимии
им. Д.Н. Прянишникова

Защита состоится 2 июня 2005 г. в 14 час. на заседании диссертационного
совета Д.002.109.01 в Институте геохимии и аналитической химии им. В.И.
Вернадского РАН по адресу: 119991, ГСП-1, Москва, В-334, ул. Косыгина, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Института геохимии и
аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН.

Автореферат разослан 28 апреля 2005 г.

Ученый секретарь совета
доктор химических наук


Кудракова

И.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. В настоящее время при решении ряда научных и технологических задач все более актуальной становится проблема разработки новых методов фракционирования макромолекул и частиц различной природы. Методы разделения частиц важны для исследований не только в областях биохимии и биофизики, макромолекулярной химии, порошковых и других технологий, но и для экологического мониторинга объектов окружающей среды (почв, донных отложений, природных вод). Различные микроэлементы (в том числе токсичные и радиоактивные), а также токсичные органические вещества присутствуют в природных объектах не только в виде ионов и растворенных низкомолекулярных соединений, но и могут быть связаны с макромолекулами, коллоидными и твердыми частицами. Для оценки токсичности, лабильности и других свойств загрязняющих веществ следует определять формы их нахождения. При решении таких задач возникает необходимость проводить разделение частиц на фракции в соответствии с их размерами и плотностью.

Большинство современных методов разделения предложено для фракционирования низкомолекулярных соединений и частиц нанометрового размерного диапазона, но сравнительно немногие методы используются для разделения макромолекул и микрочастиц. Проточное фракционирование в поперечном силовом поле (ПФП), которое интенсивно развивается в последние годы и привлекает внимание все большего числа исследователей, является весьма эффективным методом разделения и определения ряда физических параметров макромолекул и частиц различной природы (от биологических клеток и микроорганизмов до природных коллоидных и твердых частиц). Концентрационное распределение компонентов анализируемого объекта в поперечном силовом поле различной природы (центробежном, электрическом, магнитном, барическом и т.д.) и воздействие неоднородного потока жидкости-носителя приводят к дифференцированной миграции частиц и макромолекул в узком щелевидном канале, обеспечивающим их разделение. В некотором отношении методы ПФП сходны с хроматографическими методами. Их рассматривают как однофазную или поляризационную хроматографию, поскольку в данном случае отсутствует неподвижная фаза, и на разделение компонентов смеси в потоке жидкости-

носителя оказывает влияние внешнее силовое поле. Однако по механизму разделения ПФП существенно отличается от большинства хроматографических методов так как оно основано только на физических взаимодействиях.

В 1999 году в лаборатории концентрирования ГЕОХИ РАН впервые предложено использовать планетарные центрифуги с вращающимися спиральными колонками (ВСК). ранее применяемые для метода жидкостной хроматографии со свободной неподвижной фазой (ЖХСНФ). как установки для ПФП. Сложное асимметричное силовое поле возникающее при планетарном движении колонки, обуславливает различные скорости миграции компонентов анализируемого объекта вдоль стенки колонки в потоке жидкости-носителя. Применение ВСК для фракционирования частиц и макромолекул имеет ряд потенциальных преимуществ по сравнению с традиционными установками, используемыми для ПФП. В планетарной центрифуге нет жестких ограничений по давлению в системе. Снимаются также ограничения на массу частиц в образце. В отличие от традиционных установок, где разделение проводят в узком канале и масса анализируемого объекта составляет не более 1 мг (что резко повышает требования к чувствительности последующего детектирования), объем ВСК можно менять, используя разное число витков и их слоев. Кроме того, в планетарной центрифуге создается сложное асимметричное силовое поле. характер которого зависит от скорости вращения колонки и от соотношения ее радиусов вращения и обращения, что может сыграть существенную роль при оптимизации процессов фракционирования. Таким образом, используя ВСК. можно создать проточную систему фракционирования нового типа. в которой коллоидные и твердые частицы, а также макромолекулы разделяются в соответствии с их размерами и плотностью в сложном асимметричном поле центробежных сил.

Интересным и перспективным представляется использование ВСК для создания комплексной методики оценки подвижности элементов в сложных природных образцах (почв, донных отложений). В данном случае ВСК могут быть применены не только как установки ПФП для разделения образцов почв по гранулометрическому составу, но и для последовательного экстрагирования форм элементов из полученных фракций в динамическом режиме. Известно, что процессы протекающие в природе всегда являются динамическими, в то время как традиционные методики последовательного экстрагирования основаны па

последовательности одноступенчатых статических процессов экстрагирования. Следовательно, при изучении подвижности элементов целесообразно проводить экстрагирование именно в динамическом режиме. Определение содержания форм элементов в каждой из гранулометрических фракций позволит получить детальную картину распределения различных элементов в изучаемом образце и оценить их потенциальную опасность для окружающей среды.

Успех дальнейшего использования ВСК для удерживания и разделения частиц зависит от разработки теоретической модели их поведения, которая будет способствовать подбору и оптимизации условий их фракционирования.

Цель и задачи исследования. Основная цель работы заключалась в изучении возможности использования ВСК для фракционирования твердых частиц. Для этого прежде всего было необходимо исследовать влияние конструкционных и операционных параметров ВСК (тип и скорость вращения, направление вращения ВСК и прокачивания подвижной фазы, начальная скорость потока подвижной фазы, внутренний диаметр колонки) на удерживание и разделение частиц различной природы. Теоретическая модель, которая может быть разработана на основе изученных закономерностей поведения частиц в колонке, в свою очередь должна позволить подобрать оптимальные условия фракционирования сложных природных образцов, содержащих частицы различной, в том числе несферической формы. Цель практической части работы заключалась в создании комплексного подхода, включающего как разделение частиц сложных природных объектов (на примере почв) на фракции, отличающиеся по гранулометрическому составу, так и последовательное экстрагирование форм элементов из каждой фракции. Применение комплексного подхода должно было позволить получить полную информацию о распределении форм нахождения загрязняющих веществ в различных по составу фракциях анализируемого образца и показать преимущество использования ВСК для создания нового метода контроля состояния природных объектов.

Конкретные задачи исследования были следующие:

- изучить закономерности удерживания и фракционирования частиц в зависимости от конструкционных и рабочих параметров планетарной центрифуги (тип вращения и скорость вращения, направление вращения ВСК и прокачивания подвижной фазы, начальная скорость потока подвижной фазы, внутренний диаметр колонки);

- исследовать закономерности поведения частиц в зависимости от присутствия электролитов и поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- оценить интервал размеров и плотностей частиц, фракционирование которых целесообразно проводить в ВСК;
- разработать теоретическую модель поведения частиц в потоке жидкости-носителя в ВСК:
- на основе теоретической модели и данных, полученных для стандартных частиц сферической формы, подобрать и оптимизировать условия для фракционирования частиц несферической формы, содержащихся в сложных природных объектах;
- предложить новый комплексный подход к анализу твердых природных образцов для оценки их загрязнения, включающий их фракционирование в соответствии с гранулометрическим составом и дальнейшее последовательное экстрагирование форм элементов из каждой полученной фракции.

Научная новизна

1. Впервые исследованы закономерности поведения твердых частиц в ВСК. Проведено систематическое изучение влияния конструкционных и рабочих параметров планетарной центрифуги, а также присутствия электролитов и ПАВ на удерживание и фракционирование модельных смесей и природных частиц несферической формы.
2. Предложена теоретическая модель поведения частиц в ВСК, описывающая влияние конструкционных параметров колонки, гидродинамических условий эксперимента и физических характеристик частиц на их удерживание и разделение.
3. Показана возможность использования ВСК для вещественного анализа твердых природных образцов. Подобраны условия для удерживания и фракционирования частиц несферической формы в ВСК.
4. Разработан оригинальный комплексный подход к оценке подвижности элементов в сложных природных объектах (почв, донных отложений), включающий фракционирование анализируемого образца в соответствии с его гранулометрическим составом и последовательное экстрагирование форм элементов (тяжелых металлов) из каждой фракции.

Практическая ценность работы

Выявлены и экспериментально подтверждены закономерности удерживания и фракционирования частиц различной природы в зависимости от их физико-химических параметров, конструкционных и рабочих характеристик ВСК. Показана возможность разделения частиц сложных природных объектов в ВСК в соответствии с их размерами и плотностью. Предложенная теоретическая модель позволила оптимизировать процесс фракционирования. Показана возможность использования ВСК для комплексной оценки степени загрязнения образцов почв с учетом их гранулометрического состава.

Автор выносит на защиту:

1. Зависимости удерживания и фракционирования частиц различной плотности и размера от конструкционных и рабочих параметров ВСК.
2. Результаты, позволяющие оценить диапазон размеров частиц различной природы, фракционируемых в ВСК
3. Теоретическую модель, описывающую поведение частиц в зависимости от их физических характеристик, а также конструкционных и рабочих параметров ВСК.
4. Критерии, позволяющие оптимизировать условия удерживания и фракционирования частиц различной природы.
5. Результаты фракционирования частиц сложных природных объектов в соответствии с их гранулометрическим составом.
6. Комплексный подход к анализу образцов почвы в ВСК, включающий фракционирование образцов почвы в соответствии с гранулометрическим составом и последовательное экстрагирование форм элементов из каждой гранулометрической фракции анализируемого природного образца.

Апробация работы. Основные результаты доложены на 10^{ом} Российско-Японском симпозиуме по аналитической химии (Москва - Санкт-Петербург, 2000); 7^{ом} Российско-германо-украинском симпозиуме аналитической химии (Байкальск, 2001); Международном конгрессе по аналитической химии (Токио, Япония, 2001); Всероссийской конференции по аналитической химии (Москва, 2002); Международном симпозиуме по аналитической химии (Краснодар, 2002); 2^{ой} Международной конференции по противоточной хроматографии (Пекин, Китай).

2002); 3^{ий} Международной конференции по противоточной хроматографии (Токио. Япония. 2004); Всероссийской конференции по аналитической химии (Москва. 2004). 2^{ой} Международной конференции «Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья» (Москва. 2004).

Публикации. Основное содержание опубликовано в 3 статьях и 10 тезисах докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, списка сокращений, обзора литературы (глава 1). экспериментальной части (главы 2, 3, 5), теоретической части (глава 4), выводов, списка литературы и приложения. Работа изложена на 119 страницах машинописного текста, содержит 43 рисунка, 10 таблиц, 130 литературных ссылок.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

Литературный обзор посвящен современным методам фракционирования частиц. анализу их преимуществ и ограничений. Изложены основные принципы метода ПФП. его отличительные особенности, аппаратурное оформление. Кратко рассмотрены некоторые виды ПФП (электрическое, седиментационное. термическое, с поперечным потоком) и области их применения. Показано, что методы ПФП эффективно используются для разделения и определения физико-химических характеристик объектов различной природы (макромолекул в широком диапазоне молекулярных масс: (10^3 - 10^{16}). частиц размером от 10^3 до 10^2 мкм. а также таких организованных структур, как клетки и микроорганизмы), что представляет интерес для ряда областей науки и промышленности, в том числе и для анализа объектов окружающей среды.

Обоснована возможность использования вращающихся спиральных колонок (ВСК). ранее применяемых в методе ЖХСИФ, как установок для проточного фракционирования в поперечном центробежном поле. Рассмотрены потенциальные преимущества применения ВСК для удерживания и фракционирования твердых частиц. Оценена возможность использования ВСК не только для разделения частиц анализируемого образца в соответствии с их размером и плотностью, но и для

последовательного экстрагирования различных по подвижности форм элементов из природных объектов и их гранулометрических фракций. Показана целесообразность применения ВСК для создания комплексного подхода к оценке степени загрязнения природных образцов (почв, донных отложений).

ГЛАВА 2. АНАЛИЗИРУЕМЫЕ ОБРАЗЦЫ, РЕАГЕНТЫ, ПРИБОРЫ И ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фракционирование частиц. Разделение частиц проводили на установках, включающих планетарную центрифугу, и перистальтический насос РР-2-15 (Польша). Использовали две различных центрифуги. Центрифуга Спринг-1 оснащена однослойной колонкой, радиус обращения которой R - 120 мм, радиус вращения r - 40 мм. На центрифуге "Фобос" установлено два барабана с колонками (каждый оснащен тремя колонками) с радиусом обращения R = 100 мм и радиусами вращения для каждой колонки r = 36, 55, 75 мм. Планетарная центрифуга "Фобос" позволяет работать в двух режимах вращения колонок: один пакет колонок вращается по типу J (направления вращения и обращения колонки совпадают), а второй - по типу I (колонка вращается и обращается в противоположных направлениях). Колонки представляли собой намотанные на цилиндрические барабаны трубы из фторопласта Ф-4-МБ с внутренним диаметром 1, 1.5 и 2 мм и толщиной стенки 0.75 мм. Объем колонок центрифуг Спринг-1 и "Фобос" (V_c) составляет 17-40 мл. объем подводящих путей V_f = 2 мл. Скорость вращения узла колонок центрифуги была равна его скорости обращения ω и составила для центрифуги Спринг-1 70-350 об/мин, и для центрифуги "Фобос" - 350-500 об/мин. Скорость подвижной фазы меняли ступенчато (0.15 - 20 мл/мин).

Перед началом эксперимента колонку заполняли дистиллированной водой. Анализируемый образец вводили с помощью шприца, затем колонку приводили во вращение и на ее вход подавали подвижную фазу. При исследовании закономерностей удерживания и фракционирования во ВСК содержание частиц во вводимых в колонку образцах (объемом 5 мл) составляло 25 мкг. Разделение частиц на фракции разного размера в ходе эксперимента осуществлялось с помощью ступенчатого изменения скорости потока жидкости-носителя при постоянной

скорости вращения центрифуги. Объем отбираемых фракций составлял 5-50 мл. Для количественного определения содержания частиц выделенные фракции были отфильтрованы, высушены, взвешены и охарактеризованы методом электронной микроскопии*. Погрешность измерения объемов фракций, скоростей прокачивания подвижной фазы и скоростей вращения колонки (при 3 параллельных опытах) не превышала 3%.

Последовательное экстрагирование форм тяжелых металлов. Последовательное экстрагирование форм тяжелых металлов проводили в соответствии со схемой Керстена-Ферстнера. Анализируемую фракцию почвы вводили в колонку в виде суспензии в 10 мл 1 М водного раствора ацетата аммония. Колонку приводили во вращение и последовательно подавали растворы элюентов (1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 7; 1 М CH_3COOH , pH 5; 0.01 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + 0.01 \text{ M HNO}_3$, pH 2; 0.1 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{H}_4$, pH 3; 30% H_2O_2 , pH 2; 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в 6% HNO_3) при постоянной скорости вращения центрифуги $co = 650$ об/мин и скорости потока жидкости-носителя $F = 1$ мл/мин (исключение составлял раствор пероксида водорода). Пероксид водорода вводили при скорости потока $F = 0.5$ мл/мин для увеличения времени контакта между реагентом и образцом, способствующему более полному высвобождению металла из сульфидной/органической формы. Объем выделяемых фракций V составлял 30-75 мл. Данные фракции были собраны, содержание микроэлементов в каждой из них определено методом МС-ИСП**.

ГЛАВА 3. ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ МОДЕЛЬНЫХ И ПРИРОДНЫХ ЧАСТИЦ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ

Исследован ряд закономерностей поведения частиц различной природы в ВСК. Показано что разделение частиц целесообразно проводить при постоянной скорости вращения колонки и ступенчатом увеличении скорости потока жидкости-носителя. Выбор величины co обусловлен главным образом природой исследуемого образца. Для фракционирования и удерживания частиц высокой плотности (>2 г/см³) целесообразно использовать низкие скорости вращения центрифуги - до 200 об/мин,

*совместно с д.х.н. МР Филипповым. Московский институт стали и сплавов.

**совместно с к.х.н. В.К. Карандашевым, Институт проблем проблем технологии микроэлектроники и особочистых материалов РАН (Черноголовка).

При работе с частицами, плотность которых близка к единице, требуется более высокие скорости вращения центрифуги - от 350 об/мин.

Положение частиц в колонке определяется воздействием гидродинамических и инерционных сил. В свою очередь, направления действия данных сил зависят от направления вращения колонки и прокачивания подвижной фазы. Показано, что для удерживания и фракционирования частиц с плотностью менее 1.5 г/СМ³ направление вращения колонки и прокачивания подвижной фазы должны совпадать. При этом эффект Архимедового винта будет преобладать над гидродинамическими силами, что способствует снижению линейной скорости миграции частиц по сравнению с линейной скоростью потока жидкости-носителя. В случае, когда направления вращения колонки и прокачивания подвижной фазы не совпадают, такие частицы будут мигрировать вдоль колонки со скоростью, равной скорости подвижной фазы и вымываться непосредственно после выхода свободного объема колонки. Однако, данное направление необходимо для фракционирования частиц с плотностью более 1.5 г/см³.

Важную роль при фракционировании частиц играет начальная скорость потока подвижной фазы, которая обуславливает равновесное распределение частиц разной природы и размера по всей длине колонки. Проведен ряд экспериментов по разделению стандартных образцов силикагеля Silasorb - 300 и Silasorb - 600 при различных начальных скоростях потока жидкости-носителя (F_1): от 0.2 до 0.7 мл/мин и $\omega=70$ об/мин (рис. 1). При $F_1 = 0.2$ мл/мин оба образца полностью удержались в колонке, поскольку данной величины начальной скорости потока оказалось недостаточно для распределения частиц в соответствии с их размером по всей длине колонки. При прочих равных условиях разделение частиц силикагеля удалось достичь при использовании начальной скорости потока жидкости-носителя 0.3 мл/мин. В данном случае при скоростях потока 1.0, 2.0, 3.5 и 10 мл/мин были выделены четыре фракции частиц диаметром до 5, 5-7, 10 и более 10 мкм, соответственно, которые были собраны и охарактеризованы методом электронной микроскопии (рис. 2). Увеличение начальной скорости потока жидкости-носителя (более 0.35 мл/мин) приводит к размыванию и перекрыванию пиков. В данном случае длины колонки оказалось недостаточно для распределения частиц вдоль стенок в ходе их осаждения.

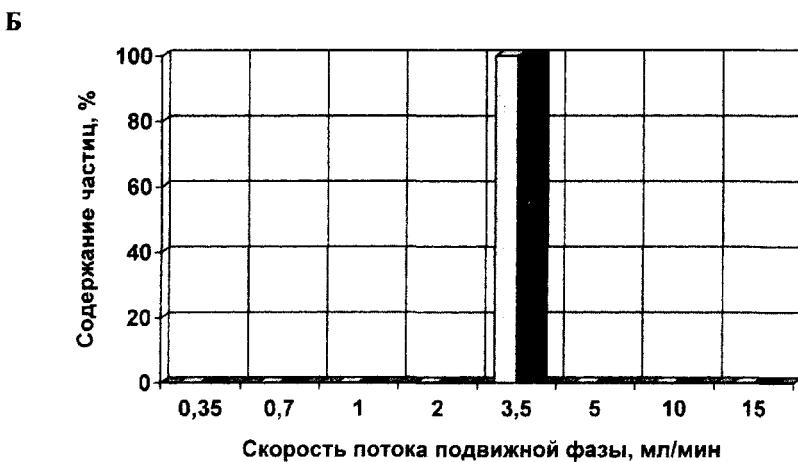
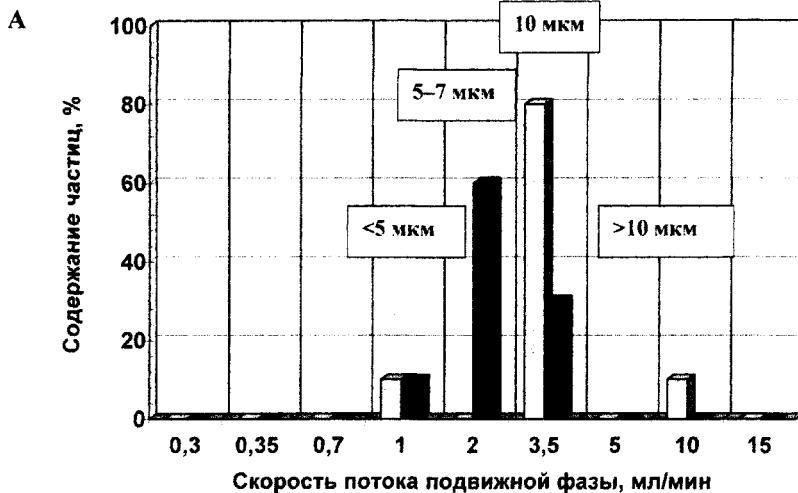


Рис.1. Зависимость фракционирования частиц Silasorb-300 (<5 мкм - 10%. 5-8 мкм - 80%, >8 мкм - 10%) и П Silasorb-600 (<9 мкм - 10%, 9-13 мкм - 80%, >13 мкм - 10%) от начальной скорости потока подвижной фазы. Центрифуга "Фобос". $\omega=70$ об/мин.

Начальная скорость потока: А - $F_i = 0,3$ мл/мин; Б- $F_i= 0,35$ мл/мин

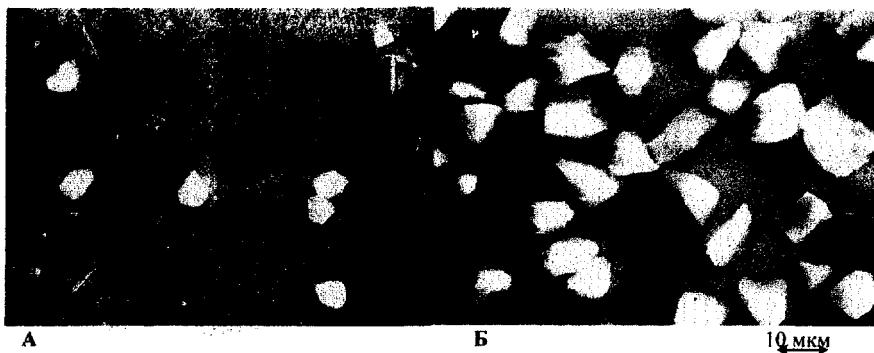


Рис. 2. Снимки фракций модельных частиц силикагеля (смесь образцов Silasorb-300 и Siiasorb-600), полученные с помощью электронного микроскопа.

Начальная скорость потока подвижной фазы F - 0.3 мл/мин

А - фракция частиц диаметром 5 мкм, полученная при $F = 2$ мл/мин

Б - фракция частиц диаметром 10 мкм, полученная при $F = 3.5$ мл/мин

Основными конструкционными параметрами для планетарных центрифуг является внутренний диаметр колонки (d) и параметр β (отношение радиусов вращения и обращения колонки). Увеличение параметра β приводит к значительному улучшению удерживания частиц и расширяет возможности фракционирования частиц с близкими величинами размера и плотности. Из рисунка 3 видно, что при переходе от $\beta = 0.35$ к 0.75 возрастают скорости потока подвижной фазы, необходимые для выделения каждого образца полистирольного латекса. При этом достигается возможность разделения частиц с небольшими диаметрами (до 7 мкм) на отдельные фракции. В случае частиц большего размера резкое увеличение значения F при увеличении параметра β не наблюдается.

Поведение частиц зависит также от внутреннего диаметра колонки. Было показано, что при увеличении внутреннего диаметра колонки от 1 до 2 мм (при прочих равных условиях: скорости вращения колонки, начальной скорости потока подвижной фазы, линейной скорости потока подвижной фазы, объема и длины колонки) значительно улучшается удерживание частиц, что приводит к возможности фракционирования частиц определенного размера при более низких скоростях вращения колонки или при более высоких скоростях потока подвижной фазы.

Однако, при увеличении внутреннего диаметра колонки при одной и той же длине возможности фракционирования частиц, характеризующихся широким диапазоном размеров, по-видимому, сужаются.

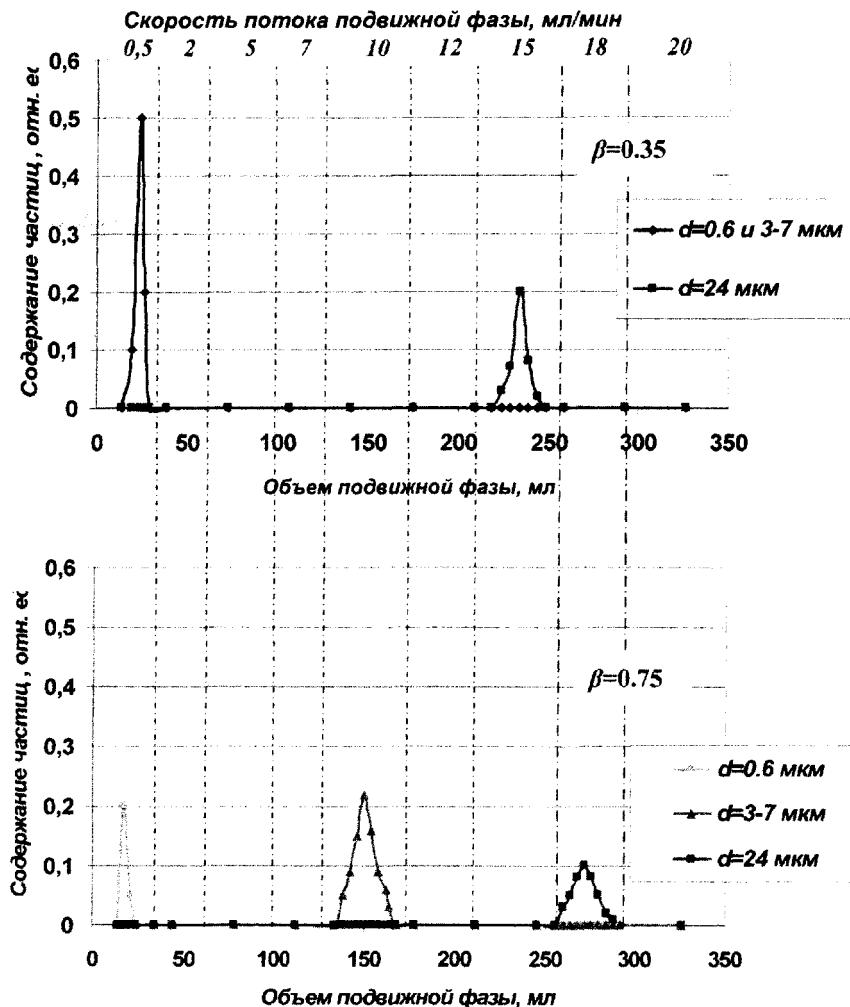


Рис.3. Зависимость фракционирования смеси частиц полистирольных латексов (0.6. 3-7. 24 мкм) от величины параметра β . Центрифуга "Фобос". $\omega=350$ об/мин

Как мы отмечали выше, на удерживание и разделение частиц существенное влияние оказывает состав подвижной фазы. Например, применение водного раствора

сахарозы, добавление-которой приводит к увеличению плотности подвижной фазы (24% раствор сахарозы – $\rho = 1.1 \text{ г/см}^3$; 46% – $\rho = 1.2 \text{ г/см}^3$; 64% – $\rho = 1.3 \text{ г/см}^3$), способствует снижению скорости потока жидкости-носителя, необходимой для элюирования фракции частиц силикагеля (Silasorb-600) диаметром 9-13 мкм от 3.5 до 1 мл/мин. Наиболее четко данная закономерность прослеживается для частиц с невысокими значениями плотности и диаметра. В ходе работы были также проведены исследования влияния электролитов и поверхностно-активных веществ на удерживание частиц в колонке. При решении последующих задач нашего исследования, таких как выделение различных форм элементов из природных объектов (почв и донных отложений) и их гранулометрических фракций возникает проблема удерживания частиц образца диаметром менее 1 мкм в колонке непосредственно в процессе экстрагирования. Поскольку в многочисленных методиках последовательного экстрагирования для выделения форм элементов, как правило, используются растворы электролитов, необходимо оценить степень их влияния на удерживания данных частиц. Изучение влияния различных электролитов 18. 9, 0.1 водных растворов сульфата аммония и 0.1% водного раствора бромистого тетраэтиламмония) и ПАВ (0.1% водного раствора додецилбензосульфат натрия) на удерживание частиц проводилось на примере стандартных образцов латексов и кварца BCR-66 (0.35-3.5 мкм; $\rho = 2.7 \text{ г/см}^3$), а также природных образцов глинистых минералов, просеянных через сито с диаметром пор 1 мм. Показано, что присутствие электролитов даже в низких концентрациях (порядка 10^{-6} M) способствуют улучшению удерживания частиц небольшого размера (до 3-5 мкм) в колонке. При использовании в качестве подвижной фазы дистиллированной воды фракция частиц кварцевого песка BCR-66 диаметром менее 1 мкм не удерживается в колонке и вымывается при $F_1 = 0.15 \text{ мл/мин}$ непосредственно после свободного объема колонки (рис. 4). Фракция частиц от 1 до 3.5. мкм элюируется при $F=0.3 \text{ мл/мин}$. Использование 0.03 М водного раствора хлорида аммония (подвижная фаза) способствует удерживанию частиц, диаметр которых менее 1 мкм. В данном случае скорость потока подвижной фазы, необходимой для вытеснения образца, составляет 10 мл/мин. Введение ПАВ нейтрализует влияние электролитов.

Основная часть публикаций по методу ПФП посвящена разделению модельных систем, которые характеризуются сферической формой частиц. Однако форма частиц.

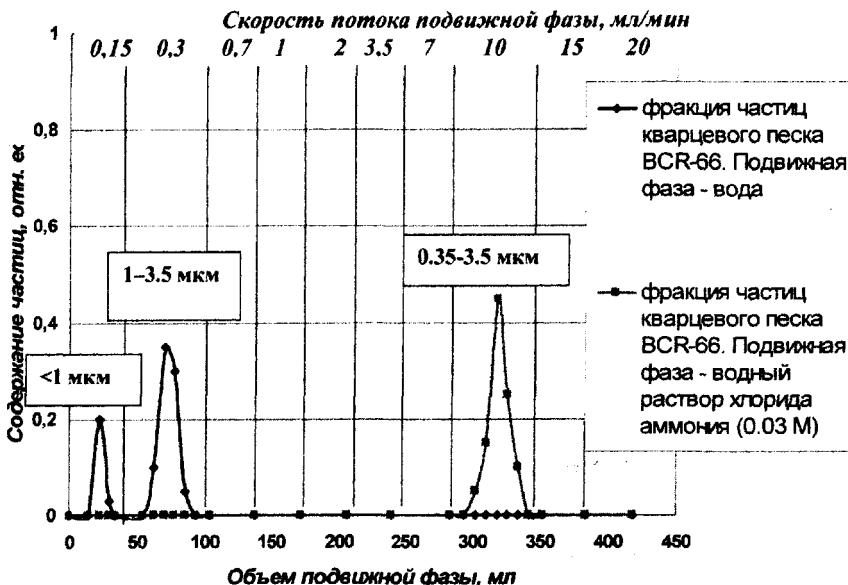


Рис. 4. Зависимость удерживания частиц кварцевого песка BCR-66 (0.35 - 3.5 мкм) от состава подвижной фазы. Центрифуга Спринг-1, $\omega = 200$ об/мин

присутствующих в природных объектах, часто далека от сферической; следовательно, могут возникнуть трудности при подборе условий их фракционирования. В данной работе впервые была сделана попытка использовать ВСК для фракционирования природных образцов на примере частиц стандартного образца кварцевого песка несферической формы BCR-70 со средним диаметром $d_s = 1.2-20$ мкм ($\rho = 2.7$ г/см³) (рис. 5А). Оптимальная скорость вращения центрифуги, при которой было достигнуто разделение образца на фракции, характеризующиеся узким диапазоном распределения частиц по размеру, составила 90 об/мин (рис. 6). При скорости вращения колонки $co = 90$ об/мин и начальной скорости потока $F_1 = 0.15$ мл/мин были получены девять фракций, которые были собраны и охарактеризованы методом электронной микроскопии. Так, при скорости потока $F = 0.3$ мл/мин вымываются частицы кварца диаметром около 1 мкм. Фракция Б (рис. 6), полученная при $F = 0.5$ мл/мин содержит частицы размером 2-3 мкм. При $F = 3.5$ мл/мин была выделена фракция В, которой соответствуют частицы кварца диаметром 5-7 мкм; частицы размером 10 мкм выделяются при $F = 10-15$ мл/мин (фракция Г).

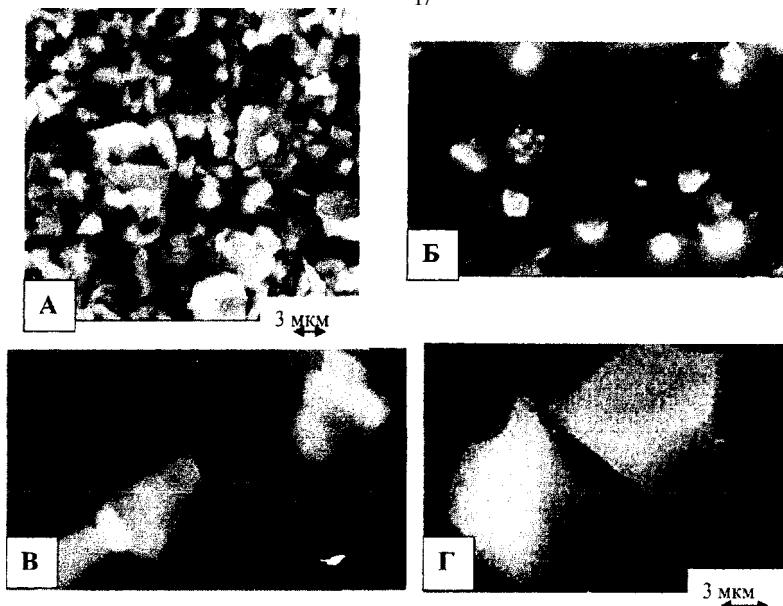


Рис. 5. А. Стандартный образец кварцевого песка BCR-70; Б - фракция частиц диаметром 2-3 мкм, полученная при $F = 0.5$ мл/мин; В - фракция частиц диаметром 5-7 мкм, выделенная при $F = 3.5$ мл/мин; Г - фракция частиц диаметром 10 мкм, выделенная при $F = 10-15$ мл/мин (снимки, полученные с помощью электронного микроскопа)

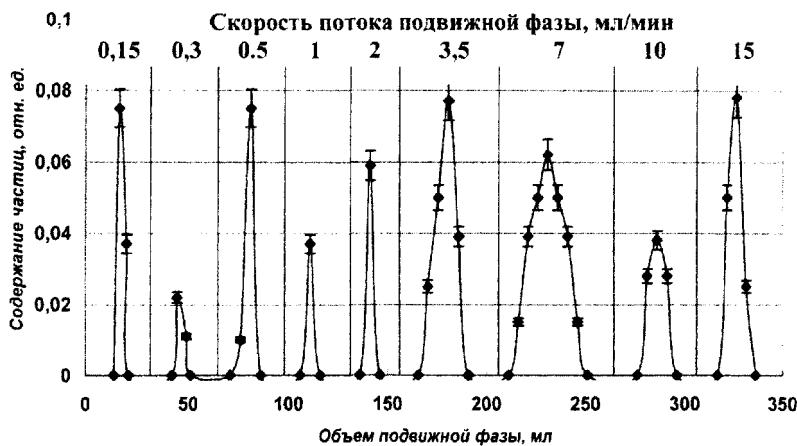


Рис. 6. Фракционирование частиц стандартного образца кварцевого песка BCR-70 при скорости вращения центрифуги 90 об/мин. Центрифуга Спринг-1. $F=0.15$ мл/мин. d_4 до 1 мкм; $F=0.3$ мл/мин. $d_4 = 1-2$ мкм; $F=0.5$ мл/мин. $d_4=2-3$ мкм; $F=1$ мл/мин. $d_4=3-4$ мкм; $F=2$ мл/мин. $d_4=5-7$ мкм; $F=3.5$ мл/мин. $d_4=7-8$ мкм; $F=7$ мл/мин. $d_4=10$ мкм; $F=10$ мл/мин. $d_4=10$ мкм; $F=15$ мл/мин. d_4 более 10 мкм.

ГЛАВА 4. РАЗВИТИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ
 ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ВО ВРАЩАЮЩИХСЯ СПИРАЛЬНЫХ КОЛОНКАХ

С учетом экспериментально изученных закономерностей предложена математическая модель*, описывающая поведение твердых частиц в потоке жидкости-носителя во ВСК. При построении модели оценивали различные режимы движения частиц - движение частиц в потоке жидкости-носителя и миграция частиц вдоль стенок колонки.

Под воздействием радиальной составляющей центробежных сил частица, находящаяся в потоке жидкости-носителя, движется перпендикулярно потоку к стенке колонки со скоростью v_r :

$$v_r \approx \frac{r\omega^2 r_q^2 \Delta\rho}{\eta},$$

где ω - скорость вращения колонки, r - радиус вращения колонки, r_q - радиус частицы, η - вязкость жидкости-носителя; $\Delta\rho$ - разность плотностей частицы и жидкости-носителя. Частица, введенная с жидкостью-носителем во вращающуюся колонку, движется перпендикулярно потоку до момента осаждения на стенку. Считая, что характерное расстояние от исходного положения частицы до стенки колонки составляет $d/2$, где d - внутренний диаметр колонки, t_s - время осаждения частицы рассчитывается по уравнению:

$$t_s \approx \frac{d}{2v_r} \approx \frac{d\eta}{r\omega^2 r_q^2 \Delta\rho}$$

Путь, пройденный находящейся в потоке частицей относительно стенки за время одного оборота колонки, можно выразить следующим образом:

$$L_s = v_r t_s \approx \left(v_f - K_v \frac{R^2 \omega^3 r_q^4 \Delta\rho^2}{2\pi r \eta^2} \right) \frac{d\eta}{r\omega^2 r_q^2 \Delta\rho},$$

где v_f - линейная скорость потока жидкости-носителя; v_r - скорость движения частицы относительно стенки колонки; R - радиус обращения колонки; K_v - поправочный коэффициент, зависящий от формы частицы.

На движение частиц, находящихся непосредственно у стенки колонки, оказывают влияние силы плавучести F_A . действующие в тангенциальном направлении; силы

* совместно с д.ф.-м.н. В.А. Кронродом (ГЕОХИ РАН).

взаимодействия частиц со стенкой колонки (силы трения) и гидродинамические силы F_{ent} (силы движущегося потока, увлекающего за собой частицу). Для того чтобы частица мигрировала вдоль стенки колонки, сумма гидродинамических сил и сил плавучести должна превышать силу механического взаимодействия частицы со стенкой колонки (F_{ct}), «удерживающую» частицу на стенке.

$$F_{\Sigma} = F_{\text{A}} + F_{\text{ent}} > F_{\text{ct}} \text{ или } A_1 R \omega^2 r_q^3 \Delta \rho + B_1 r_q^2 \nu_f \eta > C_1 r \omega^2 r_q^3 \Delta \rho (\lambda^2 - 1)^{1/2},$$

где A_1, B_1, C_1 – константы; $\lambda = r_q/(r_q - h)$

Рассмотрен ряд частных условий, при которых определяющее влияние на поведение частиц будут оказывать либо силы плавучести, либо силы потока, увлекающие за собой частицу (гидродинамические силы). Если радиус частицы и скорость вращения колонки малы, то критическая скорость потока жидкости носителя, при которой начинается миграция частиц и их постепенное вымывание из колонки, пропорциональна квадратному корню радиуса частицы. Если величина «неровности» частицы пропорциональна ее радиусу (то есть частицы разных радиусов подобны по своей форме) и стенки колонки будем при этом считать гладкими, то критическая скорость потока жидкости-носителя, при которой начинается миграция частиц вдоль стенки колонки, пропорциональна радиусу частицы. На практике при вымывании из колонки различных по размеру неидеальных (несферических) частиц будет наблюдаться скорее промежуточная зависимость, то есть показатель степени радиуса частицы будет находиться в интервале от $\frac{1}{2}$ до 1. Иначе говоря, экспериментально полученные зависимости критической скорости потока от радиуса частицы будут лежать в зоне между кривыми 1 и 2 (рис. 7). Данное предположение полностью подтверждается экспериментальными данными по разделению частиц стандартных образцов силикагеля (Silsorb-300, Silsorb-600) и кварцевого песка BCR - 70 несферической формы, представленных на рисунке 8.

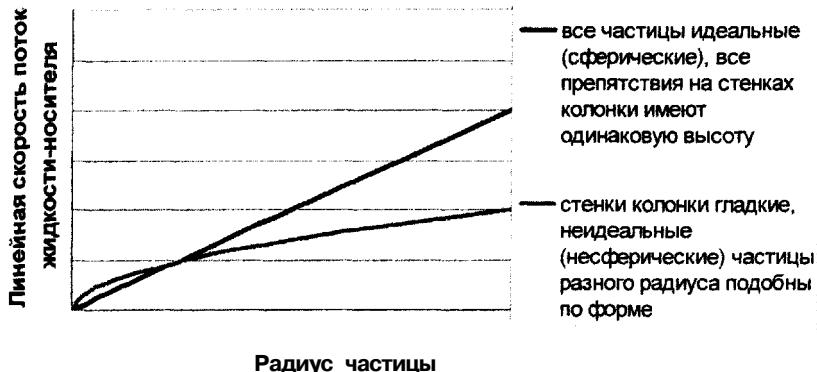


Рис.7. Теоретическая зависимость критической скорости потока жидкости-носителя, при которой начинается миграция частиц вдоль стенки колонки (η^{kp}), от радиуса частицы (r_u).

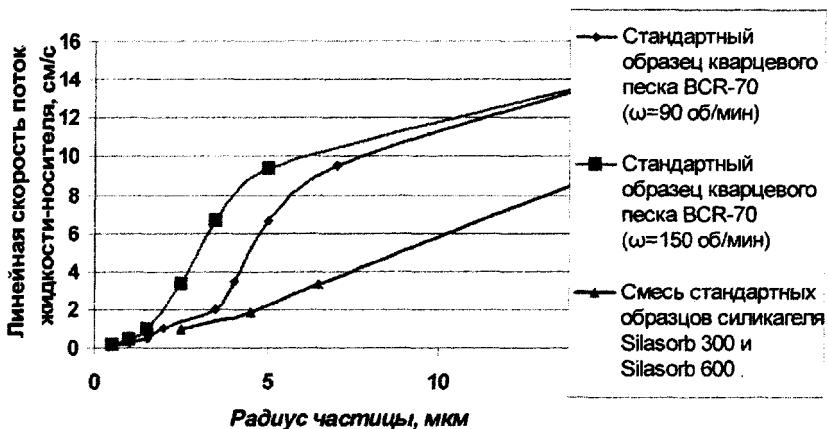


Рис. 8. Экспериментальная зависимость критической скорости потока жидкости-носителя, при которой начинается миграция частиц, от радиуса частиц.

ГЛАВА 5. КОМПЛЕКСНЫЙ ПОДХОД К ОЦЕНКЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В настоящей работе предложена комплексная методика оценки подвижности элементов в почвах, включающая фракционирование образцов почв по гранулометрическому составу и последовательное экстрагирование форм тяжелых металлов из илистой, пылеватой и песчаной фракций в ВСК

На основе экспериментально установленных закономерностей и теоретической модели поведения частиц в ВСК были подобраны и оптимизированы условия фракционирования исследуемых образцов дерновоподзолистой почвы на илистую, пылеватую и песчаную фракции, которые представлены на рисунке 9.

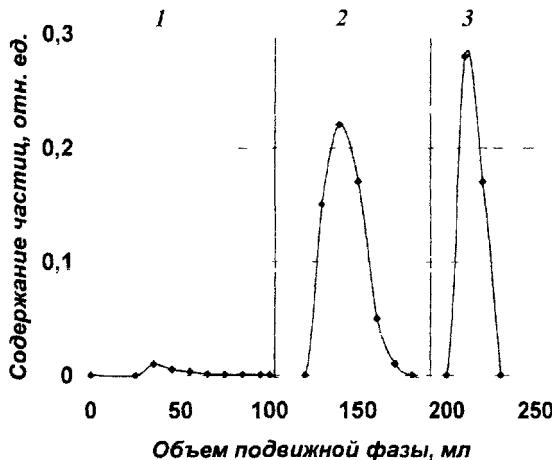


Рис. 9. Фракционирование реального образца почвы, отобранного на территории МГУ. Центрифуга Спринт-1. Скорость вращения колонки: $\omega=100$ об/мин, подвижная фаза - вода. $F=0.7$ мл/мин. d_q до 2 мкм (илистая фракция) (1). $F=2$ мл/мин, $d_q=2-50$ мкм (пылеватая фракция) (2), $F=7$ мл/мин, $d_q=50-250$ мкм (песчаная фракция) (3).

При выделении форм тяжелых металлов анализируемая фракция почвы удерживалась в колонке в виде неподвижной фазы, в то время как водные растворы экстрагентов (минеральных солей, кислот и комплексообразующих соединений) последовательно прокачивались через гетерогенный образец. В настоящей работе экстрагирование различных форм металлов проводилось по схеме Керстена-Ферстнера (вариант схемы Тессье), поскольку она позволяет с достаточной достоверностью оценить содержание подвижных форм элементов в природных объектах. Согласно данной схеме выделяют следующие формы нахождения микроэлементов: обменная (выделяется с помощью раствора 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 7): "карбонатная" (1 М CH_3COOH , pH 5); фракция элементов, связанных с оксидами марганца (0.01 М $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl} + 0.01$ М HNO_3 , pH 2); фракция элементов, связанных с оксидами железа и алюминия (0.1 М оксалатный буфер, pH 3);

сульфидная/органическая ($30\% \text{ H}_2\text{O}_2$, $\text{pH } 2$; $1 \text{ M } \text{CH}_3\text{COONH}_4$ в $6\% \text{ HNO}_3$) и остаточная (горячая HNO_3) формы. Первые три формы являются более доступными и, следовательно, наиболее опасными для живых организмов, поскольку связь между матрицей и микроэлементом в данном случае отличается невысокой прочностью.

Как видно из таблицы, основная часть тяжелых металлов в исходном образце почвы распределяется не только между обменной и связанными с оксидами марганца, железа и алюминия формами, но и концентрируется в карбонатной форме.

Таблица. Результаты ИСП-МС определения различных форм тяжелых металлов в исходном образце почвы (МГУ) ($n=3$; $P=0.95$)

Me	Содержание элемента, мг/кг						Общее содержание в образце
	Обменная	Карбонатная	Фракция элементов, связанных с оксидами Mn	Фракция элементов, связанных с оксидами Fe и Al	Органическая/сульфидная	Сумма	
Zn	61.5 ± 4.9	46.7 ± 2.3	43.1 ± 2.6	25.7 ± 1.5	24.5 ± 1.9	201	406 ± 8
Pb	13.0 ± 0.5	6.12 ± 0.24	3.9 ± 0.2	4.8 ± 0.2	0.90 ± 0.04	28.6	30 ± 1
Cd	9.4 ± 0.6	2.10 ± 0.2	1.10 ± 0.02	1.0 ± 0.1	1.02 ± 0.04	14.6	15.0 ± 0.7
Cu	25.8 ± 0.8	22.9 ± 0.7	11.6 ± 1.1	20.7 ± 0.8	6.6 ± 0.5	87.0	128 ± 0.5

При экстрагировании форм тяжелых металлов из каждой гранулометрической фракции почвы (рис. 10) наблюдается следующая картина. Илистая и пылеватая фракции почвы содержат в десятки раз больше тяжелых металлов, чем песчаная фракция, равная им по массе, поскольку данные фракции содержат глинистые минералы и гуминовые вещества, характеризующиеся высокой поглотительной способностью. Содержание тяжелых металлов возрастает в ряду: фракция элементов, связанных с оксидами марганца: карбонатная фракция; обменная фракция.

Применение разработанного комплексного подхода к оценке подвижности элементов в природных объектах позволяет получать детальную картину распределения элементов и оценить их потенциальную опасность для окружающей среды.



РИС. 10. Диаграмма распределения форм нахождения элементов в илистой, пылеватой и песчаной фракциях образца почвы, отобранного на территории МГУ.

ВЫВОДЫ

- Предложена принципиально новая область применения планетарных центрифуг как установок для проточного фракционирования в поперечном силовом поле. Исследовано влияние рабочих и конструкционных параметров колонки, а также свойств подвижной фазы на удерживание и фракционирование частиц различной природы. Показано, что разделение частиц на фракции следует проводить с помощью ступенчатого изменения скорости потока жидкости-носителя.
- С учетом изученных экспериментальных закономерностей разработана теоретическая модель, описывающая поведение частиц в потоке жидкости-носителя в сложном асимметричном поле, возникающем при планетарном вращении ВСК. Рассмотрены режим движения частиц в потоке жидкости-носителя и режим миграции частиц вдоль стенки колонки. Предложен ряд математических уравнений, связывающих параметры удерживания и фракционирования частиц с

конструкционными характеристиками планетарной центрифуги, а также с гидродинамическими условиями проведения эксперимента. Сформулирован ряд практических рекомендаций по выбору и оптимизации условий фракционирования частиц во вращающихся спиральных колонках.

3. Показана возможность фракционирования природных частиц несферической формы во вращающихся спиральных колонках. Оптимизированы условия фракционирования сложных природных объектов (почв) в соответствии с их гранулометрическим составом.
4. Разработан комплексный подход к оценке подвижности элементов в твердых природных образцах, включающий фракционирование образцов (почв) в соответствии с их гранулометрическим составом и последовательное экстрагирование различных форм загрязняющих веществ из каждой гранулометрической фракции. Применение разработанного комплексного подхода позволяет получить детальную картину распределения элементов в почвах и оценить их потенциальную опасность для окружающей среды.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

1. Катасонова О.Н., Федотов П.С., Спиваков Б.Я., Филиппов М.Н. Некоторые закономерности поведения твердых микрочастиц при их фракционировании во вращающейся спиральной колонке // Журн. аналит. химии. 2003. Т. 58. № 5. С. 529-533.
2. Спиваков Б.Я., Марютина Т.А., Федотов П.С., Игнатова С.Н., Катасонова О.Н., Дамен И., Веннрих Р. Разделение веществ во вращающихся спиральных колонках: от микроэлементов до микрочастиц // Журн. аналит. химии. 2002. Т. 57. № 10. С. 1096-1103.
3. Федотов П.С., Кронрод В.А. Катасонова О.Н. Моделирование движения твердых частиц в потоке жидкости-носителя во вращающейся спиральной колонке // Журн. аналит. химии. 2005. Т. 60. № 4. С. 349-356.
4. Fedotov P.S., Maryutina T.A., Ignatova S.N., Katasonova O.N. (Poluyantsevich), Spivakov B.Ya., Wennrich R., Mattusch J. Separations in rotating coiled columns: from trace elements to micro particles // Book of Abstracts 7th Russian - German - Ukrainian Analytical Symposium. Baikalsk. 2001. P. 7-11.

5. Spivakov B.Ya.. Maryutina T.A., Fedotov P.S., Ignatova S.N., Katasonova O.N. (Poluyantsevich) Separation in rotating coiled columns: from trace elements to microparticles // Book of Abstracts International Congress on Analytical Sciences. Tokyo. 2001. P. 105.
6. Katasonova O.N., Fedotov P.S. Fractionation of micro particles in rotating coiled columns // Book of Abstracts 2nd International conference on counter-current chromatography. Beijing. 2002. P .55.
7. Марютина Т.А.. Федотов П.С, Игнатова С.Н., Катасонова О.Н., Спиваков Б.Я. Перспективы использования спиральных вращающихся спиральных колонок для выделения следов элементов из различных сред *II* Материалы Международного симпозиума (к юбилею академика Ю.А. Золотова). Краснодар. 2002. С. 80-81.
8. Катасонова О.Н.. Федотов П.С, Кронрод В.А., Спиваков Б.Я. Фракционирование твердых частиц во вращающихся спиральных колонках // Материалы Международного симпозиума "Разделение и концентрирование в аналитической химии". Краснодар. 2002. С. 10
9. Fedotov P.S., Katasonova O.N. (Poluyantsevich). Zavarzina A.G., Spivakov B.Ya. Separation of solutes and particles in aqueous and heterogeneous samples by use of rotating coiled columns // Book of Abstracts 10-th Russian-Japan Joint Symposium on Analytical Chemistry. Moscow and Saint Petersburg. 2000. P. 143-144.
10. Fedotov P.S.. Katasonova O.N., Savonina E.Yu.. Marvutina T.A. Rotating coiled columns for studies on the fractionation and mobility of trace elements in environmental solids // Book of Abstracts the 3rd International conference on countercurrent chromatography. Tokyo. 2004. P. 70.
11. Катасонова О.Н., Федотов П.С, Карандашев В.К., Спиваков Б.Я. Использование вращающихся спиральных колонок для изучения подвижности элементов в почвах *II* Материалы Всероссийской конференции по аналитической химии. Москва. 2004. С. 72.
12. Катасонова О.Н.. Федотов П.С. Распределение форм тяжелых металлов в гранулометрических фракциях почв с использованием вращающихся спиральных колонок // Материалы конференции "Современное приборное обеспечение и методы анализа почв, кормов, растений и сельскохозяйственного сырья". Москва. 2004. С. 47-51.

Отпечатано на ризографе
в ОНТИ ГЕОХИ РАН
Тираж 100 экз.

02.00

19 МАЙ 2005