

Закономерности хроматографического разделения редкоземельных элементов на динамических мембранах при их формировании в процессе ультрафильтрации

С. М. Ильина, Ю. В. Алехин, С. А. Лапицкий, М. Н. Соколова
Московский Государственный Университет им. М. В. Ломоносова, Москва
alekhin@geol.msu.ru, факс: 8 (495) 939 48 08, тел.: 8 (495) 939 49 62

Ключевые слова: речной сток, каскадная фильтрация, редкоземельные элементы, гуминовые вещества

Ссылка: Ильина, С. М., Ю. В. Алехин, С. А. Лапицкий, М. Н. Соколова (2011), Закономерности хроматографического разделения редкоземельных элементов на динамических мембранах при их формировании в процессе ультрафильтрации, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6030, doi:10.2205/2011NZ000160.

Для решения проблемы баланса различных элементов по отдельным составляющим речного стока, оценки миграции, исследования трансформации и закономерных различий в истинно растворенных и коллоидных формах миграции отдельных металлов с органическим веществом в природных водах проведены работы на модельном объекте, представляющем собой классический водосборный бассейн с отбором проб почв и почвенных вытяжек, образцов болотных и речных вод с анализом состава и распределения РОВ и микроэлементов в компонентах питания и речного стока. Отбор проб большого объема (40 – 80 л) с последовательным использованием методов ступенчатой каскадной фильтрации и ультрафильтрации позволяет разделить эти группы на различных видах фильтров и изучить молекулярно-массовое распределение ОВ. Объектами исследования являлись малые реки России (Северная Карелия и Владимирская область). Анализ состава выделенных фракций фильтратов и осадков осуществлялся последовательно и раздельно различными методами. Все фильтраты и диализаты проанализированы на широкий круг элементов методом ИСП-МС, на РОВ – тремя методами: каталитического сжигания; спектрофотометрически в диапазоне 400-590 нм (дифференциальные спектры РОВ) и хроматографическим методом ВЭЖХ. Использование метода каскадной (последовательной) фильтрации позволяет получить аналитическую информацию о корреляциях содержаний ОВ и других элементов в такой серии последовательных фильтратов. В последнем случае достаточно эффективно применение метода «кривых выведения», когда в серии последовательных фильтратов сравниваются как сами тренды уменьшения концентрации микрокомпонентов, так и их величины, нормированные на общее и также изменяющееся количество макрокомпонентов – комплексообразователей и потенциальных сорбентов. Пресные и ультрапресные речные воды бореальной зоны с обычным преобладанием болотного питания, а также малые реки таежно-лесной бореальной области характеризуются, как правило, доминированием среди таких макрокомпонентов ОВ гуминовой природы, комплексов и золь гидроксидов железа, и - в норме – сравнительно небольшими содержаниями взвешенных глинистых частиц. Для разделения таких смесей на размерные фракции с тем, чтобы последний фильтрат заведомо содержал только «истинно» растворенные формы необходимо сочетание фильтрации, ультрафильтрации и гиперфильтрации. Общий каскад последовательных фильтров, технологически и химически различной природы, обычно не более 5-7 номиналов, но основными и принципиальными являются процедуры отделения грубодисперсной, т.е. седиментационно неустойчивой фракции больше 0,2-0,4 мкм (фильтрация), разделения гуминовых и фульвокислот методами ультрафильтрации и выделения узких молекулярных фракций растворенного ОВ в интервале молекулярных масс 1 – 100 кДа методами гиперфильтрации. Гиперфильтрация в стандартном варианте является примером уже обратноосмотической фильтрации и широко используется при обессоливании вод, но по основному физико-химическому механизму разделения компонентов раствора достаточно отличается от процессов фильтрации и ультрафильтрации. Два последних процесса по механизму разделения являются процессами, аналогичными обычному ситовому разделению, при котором главными являются стерические ограничения – соотношения размеров частиц и пор. Гиперфильтрация природных вод, особенно растворов с ОВ с широким спектром молекулярных масс, всегда является процессом сочетания обратноосмотического и

ситового разделения. Номенклатура «килодальтонных» фильтров основана на молекулярной плотности сферических белковых молекул и с некоторой долей условности можно принять, что прохождению молекул массой 100 кДа соответствуют поры диаметром 68 ангстрем (0,0068 мкм), для 10 кДа – 0,0037 мкм, 1 кДа – 0,0017 мкм. Последние (1 кДа) мембраны по размеру пор весьма близки к обычно декларируемому пределу 10 – 20 Å, после которого фильтрат полагается содержащим только растворенное вещество без частиц ультраколлоидного размера. Условность границы очевидна, т.к. для молекул гуминовых кислот формально коллоидного размера с массой 100 кДа и много более выполняется условие седиментационной устойчивости, и они «истинно растворены», пока изменениями pH специально не провоцируется их агрегация и осаждение. Область 1 - 100 кДа во всех отношениях наиболее интересна для детального изучения свойств природных ОБ гуминовой природы. Каскадная фильтрация как новый метод выделения узких фракций ОБ и определения сопутствующего ему микроэлементного состава обладает очень важным преимуществом перед способами изучения молекулярно-массового распределения, принятыми в химии почв. Например, методы хроматографического разделения, всегда осложнены адсорбционными потерями микроэлементов. Однако применение фильтров для гиперфильтрации как метода разделения фракций методически обосновано недостаточно и не опирается на электрокинетическую теорию обратноосмотического разделения, формально наследует методы ситования. Ионная концентрационная поляризация, то есть увеличение концентрации раствора до фильтра при обратноосмотическом обессоливании не сопровождается выведением многих компонентов в осадок и их седиментацией. Для ОБ на фильтре – это уже закономерное явление, когда возможна агрегация при концентрировании и смещение адсорбционных равновесий. Поэтому использование двухслойных мембран гиперфильтрации в целях достоверного изучения молекулярно-массового распределения требует выполнения ряда условий, уменьшающих концентрационную поляризацию и задержку по механизму обратного осмоса. В стандартных условиях обессоливания обычно стремятся увеличить до максимума коэффициент задержки растворенных электролитов, для чего фильтруют в условиях оптимальной поляризации, т.е. в условиях, когда концентрации растворенных электролитов до фильтра (фильтрант) и в обессоленной воде (фильтрат) стационарно различаются при коэффициенте задержки (R) достигающим 0,97-0,99. Для оптимальной реализации режима, когда $R=0$, и отсутствуют концентрирование и задержка по обратноосмотическому механизму необходимо фильтрант не перемешивать, фильтровать в условиях тока течения (подавлять потенциал течения) и для двухслойных ассиметричных мембран располагать задерживающий слой на выходе из фильтра. В этом случае в грубопористой подложке фильтра быстро формируется область стационарно высокой концентрации фильтранта, для которой, кроме того, рыхлая матрица мембраны препятствует агрегации молекул растворенного ОБ. В этом случае наиболее эффективно реализуется вариант разделения только по механизму ситового разделения. Эту особую область при каскадном фильтровании мы исследовали в своих экспериментах, для того, чтобы оценить доли обратноосмотической задержки и задержки, связанной с отделением крупных молекул и их ассоциатов по обычному механизму ситования. Было очевидно, что интегральный коэффициент кажущейся задержки, R_{Σ} , есть сумма этих двух эффектов. Для получения информации об истинном ММР необходимо уменьшить обратноосмотическое обессоливание. В двухслойных мембранах, когда радиус пор подложки, $r_1=0,11$ мкм, а в задерживающем слое $r_2=0,0014$ мкм, возникает значительное капиллярное противодавление, и в соответствии с законом Лапласа, $\Delta p=2\sigma(1/r_2-1/r_1)$ для мембран 1–10 кДа, оно близко к 3 атм. При обратноосмотическом обессоливании приходится преодолевать это капиллярное противодавление, фильтруя при больших перепадах приложенного давления. Если фильтровать через перевернутую двухслойную мембрану, направление приложенного давления совпадает с направлением капиллярного давления и эффективное фильтрование возможно уже при небольших приложенных давлениях порядка 0,1–0,5 атм. Если фильтровать в режиме минимальной концентрационной поляризации, т.е. не перемешивать исходный раствор, мы переходим в режим с $R \rightarrow 0$, сформировав в рыхлом слое двухслойной мембраны область стационарно высокой концентрации, когда $C_1=C_2$. Если в этих условиях фильтрования $C_1 \neq C_2$, то этот эффект связан с обычной ситовой задержкой на фильтре.

Методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ), проб, профильтрованных через фильтр (0,2 мкм) и сконцентрированных на колонках, установлено наличие ароматических кислот и их содержания в мкг/л: галловой - 0,11; фталевой - 1,05;

ИЛЬИНА И ДР.: РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ДИНАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

пирокатехиновой - 0,62; п-гидроксобензойной - 0,045; ванилиновой - 0,18; салициловой – 3,83; феруловой - 0,025; бензойной – 1,79; коричной, а также щавелевой, уксусной, лимонной и винной кислот, суммарная мольная концентрация которых, однако, меньше мольной доли низкомолекулярных фульвокислот. Молекулярно-массовое распределение ОВ гуминовой природы в водных растворах часто исследуется методами хроматографии и разделения каскадной фильтрацией при построении фрактограмм, как функций распределения по диаметрам и массам молекул. Спектры молекулярных масс гуминовых и фульвокислот в водах рек и почв достаточно широки, непрерывны (0,5 - 500 кДа), плохо воспроизводимы. Главная часть комплексов является истинно растворенными формами. Поэтому не наблюдается сколько-нибудь заметного выведения микроэлементов в виде фульватных комплексов вплоть до фильтров 1–10 кДа. Нами методом ВЭЖХ показано, что доминируют молекулы с массой 1 кДа (рис. 1, табл. 1). В выражениях для констант комплексообразования присутствуют мольные (не весовые!) концентрации ОВ. Так в интервале 0,2 мкм–10 кДа (0,0028 мкм) при сохранении весовой концентрации на уровне 5,2 мг/л $C_{орг}$ 8 молекулам с массой 520000 соответствуют 4400000 молекул ОВ с массами 10 кДа. Таким образом, именно мольные концентрации фульвокислот ответственны за основной перенос микроэлементов, а не адсорбция на крупных молекулах ОВ, ММР которых может быть изучено только методами каскадного фильтрования.

Табл. 1. Значения концентраций органического углерода, азота, макроанионов и значения средневесовой молекулярной массы (ММ) для р. Сеньги (Seng), оз. Игнаткова (Ignat) – Владимирская Мещёра; руч. Восточный (OR), р. Палойоки (KAR), болота «ZPBL» – Сев. Карелия.

Точка отбора	$C_{орг}$ мг/л	N мг/л	C/N	Cl ⁻ мг/л	SO_4^{2-} мг/л	NO_3^- мг/л	средневесовая ММ
Seng-1	23,81	1,47	16	3,71	46,10	0,10	970
Seng-2	25,39	1,11	23	4,40	40,90	0,24	960
Ign	12,40	0,58	21	-	-	-	920
OR-9	51,15	0,49	104	1,10	0,76	0,003	1260
OR-6	19,26	0,33	58	0,52	1,10	0,01	1020
OR-1	16,20	0,34	48	0,40	0,85	0,05	1010
OR-8	4,27	0,18	24	0,76	2,44	-	960
KAR-1	10,84	0,42	26	0,83	2,40	0,17	910
ZPBL-1	38,99	0,54	72	0,70	1,54	0,002	1080

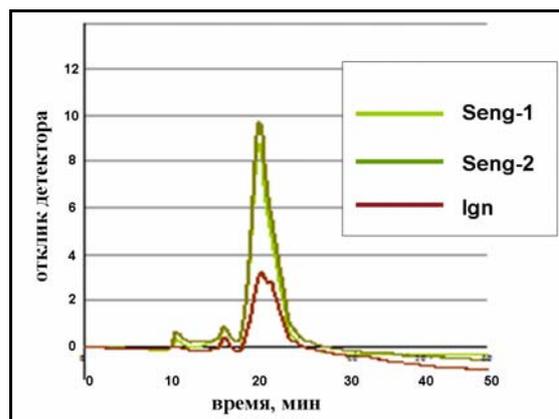
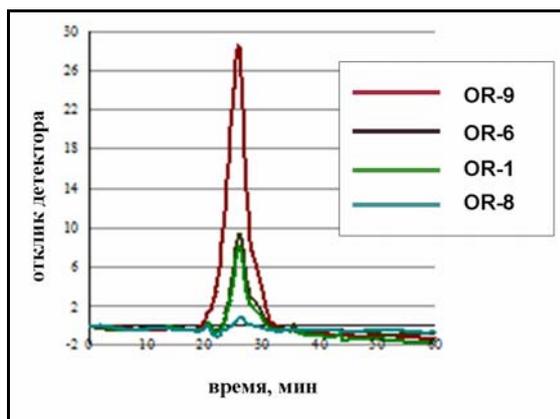


Рис. 1. Распределения средневесовых молекулярных масс, ММ ГК в фильтрах 0,2 мкм для точек пробоотбора вод в Сев. Карелии (слева) и Владимирской Мещёре (справа), определенные методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ)

ММР крупных молекулярных ассоциатов может быть понято на основе термодинамического описания при анализе их относительной устойчивости в процессе полимеризации. На примере органических комплексов с большим числом ассоциированных молекул И. Пригожиным было показано, что растворимость таких соединений может быть просто связана с реакциями последовательного комплексообразования типа: $A_n + F = A_{n+1}$, где F

– мономерный фрагмент, в предположении, что при $n \gg 1$ $K_n \approx K_{n+1} \approx K_{n+2} \approx K_{n+3}$ и т.д. Это реалистичное допущение эквивалентно утверждению, что для больших кластерных полимеров значения свободных энергий присоединения элементарного фрагмента в последовательной серии ассоциатов практически неразличимы. Нами этот подход развит на свойства более сложных реальных форм переноса – кластеры гумусовых кислот, которые седиментационно устойчивы, т.е. имеют стоксовские диаметры вплоть до 0,2-0,4 мкм (фильтраты конвенционально растворенных форм не способных к быстрой агрегации). При плотности гумусовых кислот $1,6 \text{ г/см}^3$ ассоциаты такого размера имеют большие молекулярные веса ($4,03 \cdot 10^6$ и $32,28 \cdot 10^6$ кДа, соответственно), и реально наблюдаются (часто доминируют по массе) в фильтратах болотных вод и водотоках первичной гидрографической сети. Наши расчеты констант последовательной полимеризации гуминовых кислот выполнены из условия, что кинетическая устойчивость наиболее крупных ассоциатов определяется близостью энергии присоединения мономерного фрагмента к энергии тепловых колебаний RT (600 кал/моль при 25°C). Расчет констант ассоциации выполнен в координатах $\lg K_n - 1/n$ для интервала значений n 1 - 8000000 (максимальный диаметр 0,2 мкм при массе мономера фульвокислоты 500 Да), когда при $1/n \rightarrow 0$ $\lim RT \lg K_n \rightarrow 600$ кал/моль и $\lg K_n \rightarrow 0,44$ (рис. 2). Использование результатов каскадной фильтрации и ВЭЖХ позволяет уточнить фрактограммы в отношении относительных количеств, доминирующих первых ассоциатов (мономеры, димеры, тримеры), согласовать константы ассоциации для них, которые, однако, не могут превышать ($\lg K_n$) величин 5,5. Малые энергии связывания предопределяют стохастичность, подверженность массовой доли крупных ассоциатов флуктуациям гидродинамических условий и температуры при абсолютном доминировании мольных (но не весовых!) количеств в растворах именно фульвокислот с массой 500-1500 Да.

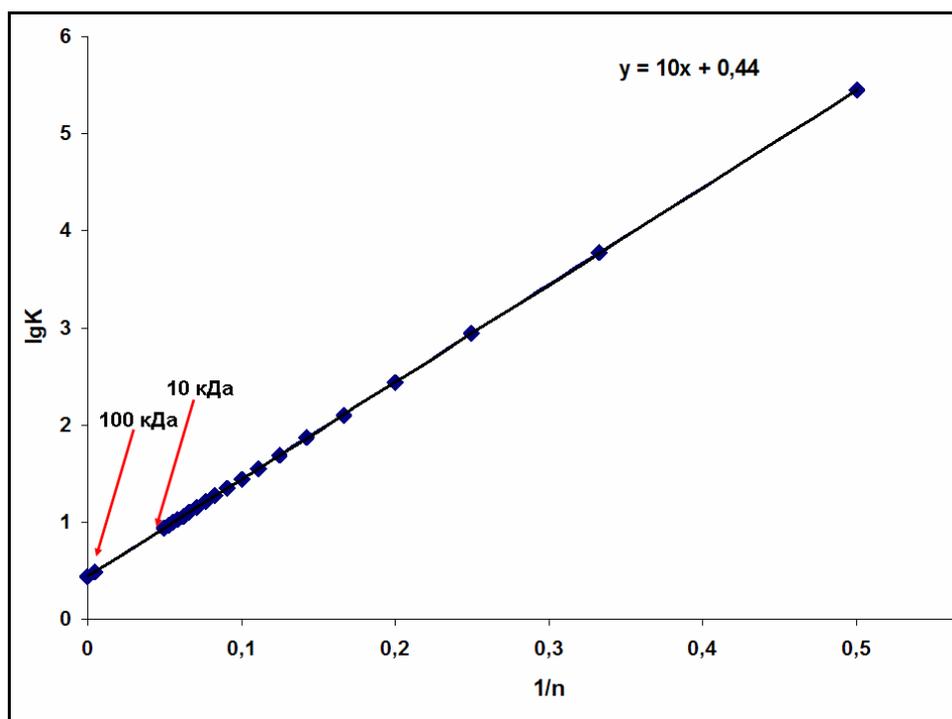


Рис. 2. Зависимость константы ассоциации ($\lg K$) гуминового кластера для последовательных реакций присоединения фрагмента с массой 500 Да (для интервала молекулярных масс 10-100 кДа для наглядности сняты точки со значениями констант).

При больших объемах фильтрования сформировавшийся слой осадка может сам выступать в качестве адсорбционно-осадительного барьера с хроматографическим разделением компонентов в этом слое. Наиболее ярким примером такого поведения осадка являются эксперименты с обратноосмотической (рис. 3, Б) и обращенной мембраной (рис. 3, В). Наблюдается прогрессирующее разделение REE в серии последовательных порций фильтрата. Все спектры REE в фильтратах и исходных растворах (рис. 3, А) нормализованы на их индивидуальную мировую распространенность для ее сглаживания в пробах континентальных вод. Однако мы видим (рис. 3, Б), что в первых же пробах фильтратов концентрации легких

REE, вследствие осмотической задержки существенно ниже, чем в исходных растворах. В случае обращенной мембраны в первых порциях фильтратов (рис. 3, *B*) содержания и спектр редких земель близок к исходному.

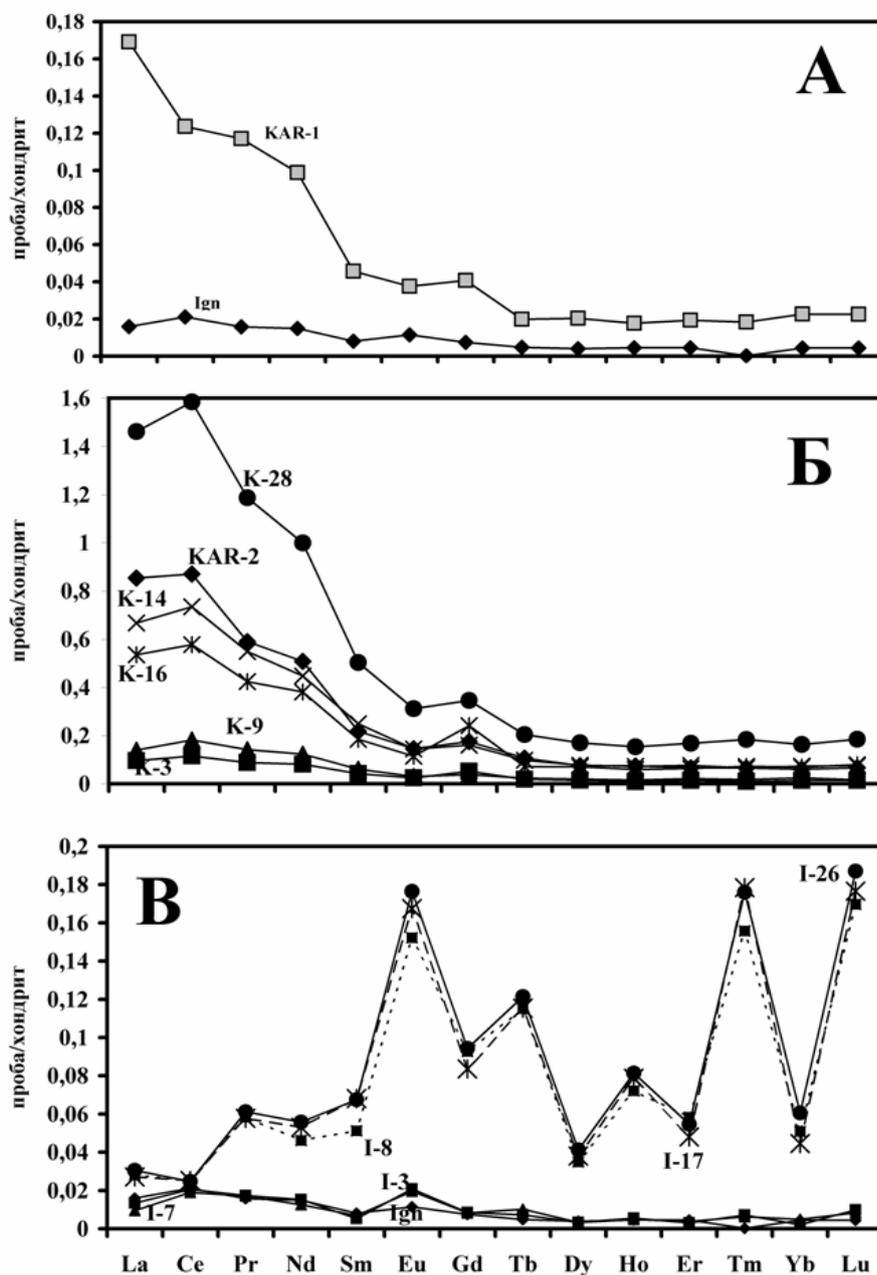


Рис. 3. Исходные спектры редкоземельных элементов (А) в водах двух регионов (Сев. Карелия, KAR-1 и Владимирская Мещёра, Ign); (Б) искажение спектров распределения REE в последовательных пробах при фильтровании в режиме обратноосмотического разделения; (В) искажение спектров распределения REE в последовательных пробах при фильтровании в режиме хроматографического разделения на сформировавшемся осадке.

Однако по мере фильтрования в обоих случаях наблюдается общее увеличение концентраций REE в последовательных пробах фильтратов, и к концу экспериментов они не только возрастают в 2-10 раз, но и спектры редких земель полностью искажаются. На фоне общего увеличения их концентраций, вследствие ионного обмена с макрокомпонентами в пределах мембраны растворы прогрессивно обогащаются нечетными REE и происходит адсорбционная задержка четных. Такое значительное накопление в последних фильтратах нечетных редких земель полностью обращает их обычный спектр – в этих растворах доминируют нечетные элементы с меньшей мировой распространенностью. Этот

ИЛЬИНА И ДР.: РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ НА ДИНАМИЧЕСКИХ МЕМБРАНАХ

экспериментальный факт находит аналогию в различии спектров редких земель исходных растворов двух регионов. Именно многократное повторение процессов адсорбции-десорбции этих элементов при длительной истории формирования флювио-гляциальных отложений Мещерской низменности и почв этого региона отражено в сглаживании спектра REE с выносом более легких элементов и адсорбционным удержании тяжелых. Для обоих регионов исходным субстратом являются породы Фенноскандии, но процессы трансформации спектра редкоземельных элементов далеки от завершения в Сев. Карелии, что также отражено в более высоких концентрациях всех REE в водах этого региона.

Гранты РФФИ №№ 11-05-00464-а 11-05-00638-а, 11-05-93111-НЦНИЛ_а

Литература

- Алехин Ю. В., С. М. Ильина, С. А. Лапицкий (2010). Изучение природных органических комплексов методами каскадной фильтрации и возмущения стационарного состояния. *Тез. докл. «Ломоносовские чтения - 2010»*. <http://geo.web.ru/db/msg.html?mid=1183766&uri=12.html>
- Алехин Ю. В., С. М. Ильина, С. А. Лапицкий, М. В. Ситникова (2010). Результаты изучения совместной миграции микроэлементов и органического вещества в речном стоке бореальной зоны. *Вестник МГУ, Серия «Геология», МГУ, №6*, сс. 49 – 55.
- Алехин Ю. В., С. М. Ильина, С. А. Лапицкий, О. С. Покровский (2011). Опыт сравнительного анализа отдельных составляющих речного стока малых рек бореальной зоны и средней полосы России. *Бюллетень МОИП, отдел геологический, МГУ*, вып.1, сс. 58-81.
- Ильина С. М., Ю. В. Алехин, С. А. Лапицкий (2010). Результаты комплексных физико-химических исследований металл-органических форм миграции тяжелых металлов в континентальных водах контрастных климатических обстановок. *Тез. докл. XVI Российского совещания по экспериментальной минералогии*. Черн., сс. 247-248 (ИПХФ РАН).
- Пригожин И., Р. Дефэй (1966). *Химическая термодинамика*, 510 с.
- Migdisov Art. A., A. E. Williams-Jones, L. Z. Lakshtanov, Yu. V. Alekhin (2002). Estimates of the second dissociation constant of H₂S from the sulfidation of crystalline sulfur. *Geochim. et Cosmochim. Acta. Vol. 66, №10*, pp. 1713-1725.