

УДК 544.431.8 + 543.544.17

Н. А. САНКЕВИЧ,  
С. А. МЕЧКОВСКИЙ

## ЭФФЕКТЫ ПРОЦЕССОВ СТРУКТУРНОЙ САМООРГАНИЗАЦИИ СТАЦИОНАРНОЙ И ПОДВИЖНОЙ ФАЗ В АФФИННОЙ МИКРОМАСШТАБНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ

*Белорусский государственный университет, Минск, Беларусь*

Изучены функции надмолекулярных структурных формирований в аффинной микромасштабной хроматографии при использовании в качестве аффинанта сульфида цинка, иммобилизованного на гранулированный оксид алюминия. Установлено, что коацерватные структуры, формирующиеся при гидратации микрочастиц ZnS, стабильны при концентрации сорбируемых элементов ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) не выше  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>. В области концентраций  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> наблюдается линейная зависимость между рС микроэлемента в подвижной фазе и логарифмом объема данной фазы, соответствующего процессу разрушения гидратных структур и скачкообразному образованию окрашенной зоны. Данная закономерность сохраняется при варьировании природы аффинантов. Отклонения от линейной зависимости сигнала от концентрации аналита наблюдаются при рС > 8. При этом повышается чувствительность сигнала по отношению к электролитному фону, рН среды, неводным компонентам растворителя.

The functions of permolecular structural units in microscale affinity chromatography using zinc sulfide immobilized on granular alumina as affinant were studied. It is found that the coacervate structures formed upon hydration of ZnS microparticles remain stable at a concentration of the sorbed element ( $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) not higher than  $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup>. The linear relationship between pC of the trace element in the mobile phase and logarithm of the phase volume corresponding to the destruction process of hydrate structures and abrupt formation of the colored zone in the concentration range of  $10^{-8}$ – $10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> is found. This regularity keeps for affinants of various nature. Deviations from linear dependence between signal and concentration of the analyte are observed at pC > 8. In these conditions the sensitivity of the signal to background electrolyte, medium pH and nonaqueous components of the solvent becomes increased.

*Ключевые слова:* аффинная хроматография; сульфид цинка; самоорганизация.

*Keywords:* affinity chromatography; zinc sulphide; self-organization.

В гелевых стационарных фазах, содержащих иммобилизованные аффинанты, формируются коацерватные структуры, где проявляются функции трех структурных разновидностей воды [1]. Первый гидратационный слой аффинанта обладает стабильностью. Для химической реакции между ионами подвижной фазы и

аффином необходимо накопление ионов в разупорядоченных слоях до концентрации, обеспечивающей разрыв связей между молекулами первого слоя. Как показывают результаты экспериментов, это достигается при концентрации сорбируемых ионов в «псевдожидкой воде» не ниже  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup> [1, 2]. Объем подвижной фазы, необходимой для формирования данной «пороговой» концентрации, выполняет функции аналитического сигнала. Зависимость сигнала от концентрации в логарифмической форме имеет, как правило, прямолинейную форму. Угловые коэффициенты этих функций возрастают при добавлении в раствор подвижной фазы неводных растворителей (ацетон, пропанол и др.).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве аффином использован сульфид цинка, иммобилизованный на поверхность гранул оксида алюминия. Данную композицию готовили путем пропитки носителя ( $Al_2O_3$ ) раствором хлорида цинка (1 моль/дм<sup>3</sup>) и последующей обработки избытком двумолярного раствора сероводорода.

Для приготовления микроколонок использовали стеклянные капилляры (внутренний диаметр – 1,5 мм) длиной 15 мм. Сорбент ( $Al_2O_3 \cdot ZnS$ ) размещали в колонке над пористой прокладкой. Высота слоя сорбента составляла 1,5–2 мм.

На основе предварительных экспериментов была определена оптимальная скорость потока подвижной фазы (исследуемый раствор), которая составила 1 см<sup>3</sup> в минуту. В качестве аналитического сигнала использовали объем подвижной фазы, прошедшей через слой сорбента до момента образования окрашенной зоны. Измерение объема осуществляли с помощью микробюреток, цена деления которых составляла 0,001–0,01 см<sup>3</sup>. По угловому коэффициенту функциональной зависимости сигнального объема подвижной фазы от концентрации определяемого иона металла оценивали уровень инструментальной чувствительности.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены данные зависимости аналитического сигнала от концентрации ртути(II) при варьировании электролитного фона – 0,01 М растворов галогенидов и гидрофосфата натрия. Наблюдается общность зависимости сигнального объема ( $V$ ) от обратного логарифма концентрации ионов ртути(II) – возрастание величин  $V$  с уменьшением концентрации  $Hg^{2+}$  в интервале  $10^{-4}$ – $10^{-8}$  моль/дм<sup>3</sup>. При этом угловые коэффициенты функций  $V = f(pC_{Hg})$  существенно изменяются при концентрации ртути ниже  $10^{-8}$  М для раствора в бидистиллированной воде (кривая 5), 0,01 М растворов  $NaHPO_4$  (кривая 4) и  $NaCl$  (кривая 3). В случае фоновых 0,01 М растворов  $NaBr$  и  $NaI$  изменение наклонов наблюдается при  $pC = 7$  ( $NaBr$ ) и  $pC = 6$  ( $NaI$ ). Эти эффекты связаны с особенностями гидратных структур ионов фоновых растворов, от которых существенно зависит пороговая концентрация ионов  $Hg^{2+}$ . При этой концентрации происходит разрушение наиболее стабильных слоев гидратной воды в коацерватных системах, сформированных иммобилизованными на

поверхности частиц  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наноразмерными структурами  $\text{ZnS}$ . При этом четко выражены эффекты ионных радиусов фоновых электролитов ( $\text{I}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) и величины ионного заряда ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ).

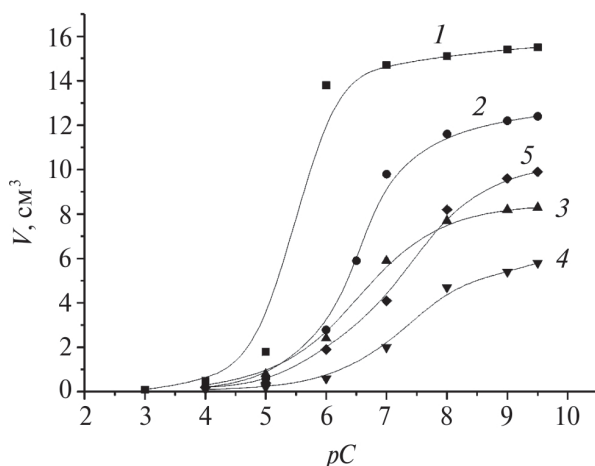


Рис. 1. Зависимость сигнального объема от концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$  на фоне:  
1 –  $\text{NaI}$ ; 2 –  $\text{NaBr}$ ; 3 –  $\text{NaCl}$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{O}$

Данные рис. 2 представляют зависимость усредненных величин стандартных отклонений аналитического сигнала от степени разбавления исследуемых растворов ртути(II). Оптимальная концентрационная зона, соответствующая максимальным угловым коэффициентам функции  $V = f(pC_{\text{Hg}})$ , находится в пределах  $pC_{\text{Hg}} 10^{-8} - 10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>.

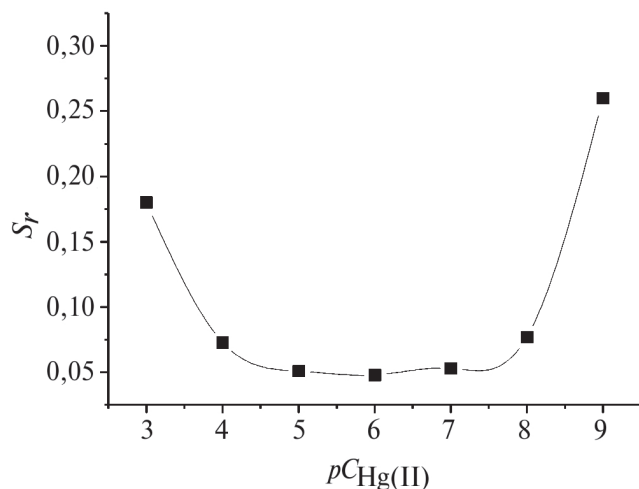


Рис. 2. Относительное стандартное отклонение  
в зависимости от концентрации ионов  $\text{Hg}^{2+}$ . Сорбент  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnS}$

В целях количественной оценки варьирования ионной активности тяжелых металлов в природных и технологических объектах целесообразно использовать дифференциальные методы исследования зависимости ионной активности в контактирующих фазах от степени реagentной проработки системы [3–6] и физических факторов.

На рис. 3 представлены дифференциальные данные по влиянию соляной кислоты и аммиака на исследуемые системы при изменении степени разбавления  $\text{Hg}^{2+}$  от  $10^{-4}$  до  $10^{-8}$  М. Соответственно, интервал степени проработки  $\alpha$  принят  $10^{-4}$  ( $\alpha = 0$ ) –  $10^{-8}$  ( $\alpha = 1$ ).

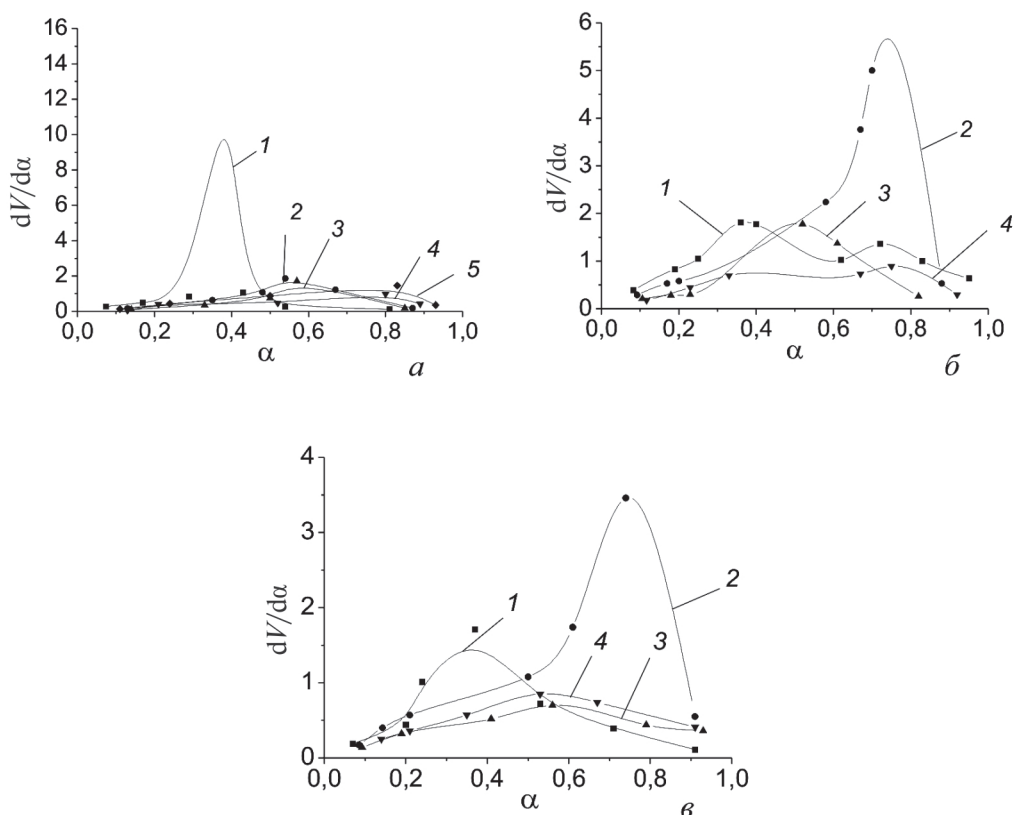


Рис. 3. Приращение сигнала ( $V$ ) в зависимости от степени проработки микроколонки раствором  $\text{Hg}^{2+}$ . Фоновые электролиты: 1 –  $\text{NaI}$ ; 2 –  $\text{NaBr}$ ; 3 –  $\text{NaCl}$ ; 4 –  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ; 5 –  $\text{H}_2\text{O}$ ; а – водные растворы; б – растворы на фоне 0,01 М  $\text{HCl}$ ; в – растворы на фоне 0,1 М раствора  $\text{NH}_3$

В нейтральной (водной) среде максимальная экспериментальная чувствительность ( $dV/d\alpha$ ) наблюдается в случае иодидного фона при концентрации  $\text{Hg}^{2+}$  в жидкой фазе  $10^{-4}$  М. Как видно, минимальная стабильность гидратной сферы аниона в нейтральной водной среде подвижной фазы определяет

ее максимальную разрушающую способность при воздействии на коацерватные структуры гелевой фазы, на которой иммобилизованы наночастицы сульфида цинка. При концентрациях  $\Gamma^-$  менее  $10^{-4}$  М данный эффект снижается до уровней, свойственных ионам  $\text{Br}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$  и ниже.

В кислой среде (рис. 3, б) эффекты иодид-иона существенно меньше, однако проявляются в относительно широкой концентрационной зоне. Максимальную активность в процессе разрушения коацерватных структур стационарной гелевой фазы проявляют бромид-ионы.

В щелочной среде (рис. 3, в) максимальная деструктурирующая способность также проявляется у ионов  $\text{Br}^-$ . Несколько ниже эта способность у ионов  $\Gamma^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ .

Стабильность коацерватных структур в зонах наночастиц сульфида цинка сохраняется также в смешанных водно-органических растворителях (рис. 4) [7]. При этом определяющую роль играет соотношение концентраций воды и неводного компонента в жидкой и гелевой фазах. Если в гелевой (стационарной) фазе состав бинарного растворителя сохраняется практически неизменным, что определяет и постоянство структурной стабильности, то в жидкой (подвижной) фазе изменения состава растворителя оказывают весьма существенное влияние на стабильность коацерватных структур. В зоне, обогащенной водой, энтальпия смешения отрицательная, что отражает упорядочение структуры водных ассоциатов, обуславливающих снижение активности микроэлемента ( $\text{Cu}^{2+}$ ). При таких условиях снижается способность ионов меди разрушать стабильные гидратные слои в коацерватах гелевой фазы. Об этом свидетельствует антибатная зависимость между энтальпией смешения растворителей и величиной сигнального объема, соответствующего образованию окрашенной зоны  $\text{CuS}$  в микроколонке. При этом также заметно снижение наблюдаемого влияния состава растворителя на величину сигнала по мере увеличения концентрации меди (рис. 4, б, кривые 1, 2).

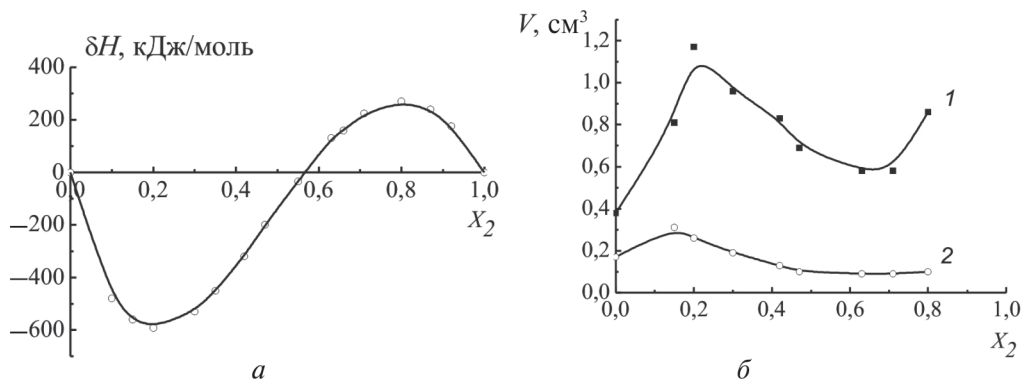


Рис. 4. Зависимость энтальпии смешения (а) и сигнального объема (б) от мольной доли ацетона ( $X_2$ ). Концентрация  $\text{Cu}^{2+}$ : 1 –  $10^{-6}$  М; 2 –  $10^{-5}$  М

Свойства носителей аффинантов могут так же, как и структурные особенности жидких подвижных фаз, существенно влиять на формирование аналитического сигнала. Это особенно характерно для носителей органической природы, набухание которых зависит от количественного соотношения функциональных групп и степени сшивки полимерных цепей. Как показано на рис. 5, формирование окрашенных сульфидов серебра(I), свинца(II) и меди(II) имеет сходство для аффинантов, иммобилизованных на анионообменных сорбентах, содержащих аммонийные функциональные группы одной природы (АВ-17), но существенно отличающихся по степени набухания в водной среде. Независимо от свойств сорбируемых микроэлементов оптимальные условия для образования окрашенных сульфидов характерны для анионита, содержащего 8 % сшивающего агента (дивинилбензола), когда массовое соотношение полимера и поглощенной воды соизмеримо.

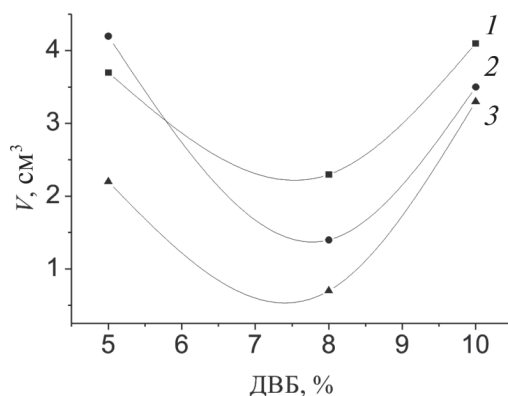


Рис. 5. Влияние степени сшивки полимерного носителя (АВ-17) на сигнальный объем при  $C = 0,6$  моль/ $\text{дм}^3$ :  
1 –  $\text{Ag}^+$ ; 2 –  $\text{Pb}^{2+}$ ; 3 –  $\text{Cu}^{2+}$

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод микромасштабной аффинной хроматографии позволяет с высокой точностью определять ионную активность микроэлементов в широких концентрационных интервалах, а также оценивать физико-химические характеристики жидких и гелевых фаз, обладающих повышенной способностью к образованию наноассоциатов, которые влияют на химическую активность ионов как в стационарных, так и в мобильных средах.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Стехин А. А., Яковлева Г. В. Структурированная вода. Нелинейные эффекты. М.: ЛКИ, 2008.

2. Лук В. Вода в полимерах. М. : Мир, 1984. С. 50–80.
3. Сумская Н. Р., Холин Ю. В., Зайцев В. Н. Микроколоночная фронтальная высокоэффективная жидкостная хроматография хлорида меди(II) на кремнеземе, модифицированном аминодифосфоновой кислотой // Журн. физ. химии. 1997. Т. 71. № 5. С. 905–910.
4. *Jian-Feng Chen, Yuan-Xian Xia, Gregory R. Choppin* // *Analytical Chem.* 1996. Vol. 68, № 22. P. 3973–3978.
5. Коновалов А. И., Мальцева Е. Л., Рыжкина И. С. [и др.]. Образование наноассоциатов – фактор, определяющий физико-химические и биологические свойства высокоразбавленных водных растворов // ДАН. 2014. Т. 456. № 5. С. 561–564.
6. Третьяков Ю. Д. Процессы самоорганизации в химии материалов // Успехи химии. 2003. Т. 72. Вып. 8. С. 731–763.
7. Ли Сяо Цзин, Санкевич Н. А., Мечковский С. А. Влияние неводных растворителей на функции афинных компонентов в микромасштабной хроматографии // Свиридовские чтения : сб. ст. Минск, 2015. Вып. 11. С. 230–235.

Поступила в редакцию 30.01.2016