

2112909156

УЗИУФ - Р-10-395

В.К.Карандашев, Р.А.Кузнецов, С.С.Гражулене,
М.М.Усманова

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СОЭКСТРАКЦИИ И ПОДАВЛЕНИЯ
ЭКСТРАКЦИИ В ЭКСТРАКЦИОННО-ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ
РАЗДЕЛЕНИИ ЭЛЕМЕНТОВ

ТОШКЕНТ

Печатается по постановлению редколлегии
препринтов ИЯФ АН УзССР от 09.12.88

Изучено влияние эффектов соэкстракции и подавления экстракции в экстракционно-хроматографических разделениях макро- и микроколичеств элементов. Обсуждены возможности практического использования этих эффектов. Предложен новый способ экстракционно-хроматографического выделения скандия из смеси большого числа элементов.

The effects of co-extraction and depression of extraction in extraction chromatography separations of macro- and micro-amounts of elements have been studied. Some possibilities of practical applications of these effects are considered. A new way of extraction chromatographical isolation of scandium from a multi-element mixture has been suggested.

ВВЕДЕНИЕ

Влияние эффектов соэкстракции и подавления экстракции на поведение микроэлементов в присутствии макроэлемента при их экстракционном концентрировании и разделении известно давно, достаточно хорошо изучено и систематизировано [1,2]. Поскольку экстракционная хроматография является многостадийным вариантом экстракционного процесса, то и при экстракционно-хроматографическом разделении эти же эффекты могут оказывать влияние на поведение микроэлементов в присутствии макрокомпонента.

Однако до настоящего времени это влияние в экстракционной хроматографии изучалось мало. Лишь в работах [3,4] по экстракционно-хроматографическому отделению примесных элементов от основ сложного состава отмечалось, что динамические коэффициенты распределения для ряда примесных элементов в присутствии основы уменьшаются и это, в свою очередь, приводит к уменьшению объема элюата, необходимого для вымывания примесных элементов.

Поэтому в настоящей работе было изучено влияние эффектов подавления экстракции и соэкстракции на экстракционно-хроматографическое поведение микроколичеств одних элементов в присутствии макроколичеств других.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Реагенты и аппаратура. В работе были использованы коммерческие реактивы: три-*n*-бутилфосфат (ТБФ) марки "ч" без дополнительной очистки; порошок политetraфторэтилена марки "ПФ-4"; растворы бромистоводородной кислоты, приготовленные из концентрированной НВг и растворы индия, приготовленные растворением окиси индия марки "чда" в НВг. Растворы НВг, используемые как элюат в

экстракционной хроматографии, предварительно пропускали через хроматографическую колонку, заполненную политетрафторэтиленом с ТБФ, для насыщения элюата ТБФ и удаления следов Bg_2 . Исследование процессов разделения элементов проводили методом радиоактивных индикаторов с использованием циклотронных радионуклидов и радионуклидов, полученных при облучении в ядерном реакторе. Измерение γ -активности проводили с использованием $Be(Li)$ -детектора, объемом 50 см^3 и разрешением 3 кэВ по линии 1332 кэВ ^{60}Co и многоканального программируемого анализатора АМ-А-02Ф. Измерение β -активности проводили с использованием кристалла $NaJ(Tl)$ с одноканальным анализатором.

Хроматографические колонки для исследования процессов разделения представляли собой стеклянные трубки с внутренним диаметром 1,07 см и высотой 25 см. В нижнюю часть такой трубки были впаены кран и стеклянный фильтр № 1.

Приготовление сорбента. В качестве носителя неподвижной фазы использовали порошок политетрафторэтилена. На порошок наносили 33% ТБФ или 16,7% ТБФ. Процедура приготовления сорбента описана ранее [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Экстракционная хроматография благодаря высоким факторам разделения и ряду других достоинств часто используется для отделения примесных элементов от матричных при анализе всевозможных объектов различными методами, а также для разделения микроколичеств одних элементов в присутствии макроколичеств других. В обоих случаях имеются условия для проявления эффекта влияния макроколичеств одних элементов на поведение микроколичеств других (соэкстракция или подавление экстракции). Нами было исследовано влияние этих эф-

факторов на примере экстракционно-хроматографического поведения микроколичества ряда элементов в присутствии макроколичества индия в системе ТБФ, нанесенный на политетрафторэтилен -растворы HBr .

Экстракционное поведение в этой системе микроколичества ($n \cdot 10^{-4} M$) Co , Sc , Ag , Bi , $Te(IV)$, $Sb(III)$ и некоторых других элементов в присутствии макроколичества индия (до $1,1 M$ In в органической фазе) хорошо изучено [6,7]. Показано, что коэффициент распределения скандия начинает увеличиваться при увеличении концентрации In выше $0,4 M$, а коэффициенты распределения всех других исследованных элементов при этом заметно уменьшаются. Эффект соэкстракции Sc объясняется образованием смешанных ионных ассоциатов комплексных ионов скандия и индия, а эффект подавления экстракции - уменьшением равновесной концентрации свободного ТБФ и диссоциацией экстрагируемых соединений в органической фазе.

Рассмотрим сначала случай проявления этих эффектов при отделении примесных элементов от матричных. На рис. 1 и 2 приведены кривые элюирования микроколичества ($\leq n \cdot 10^{-4} M$) ряда элементов при их экстракционно-хроматографическом отделении от 100 или 200 мг индия. На этих же рисунках представлены кривые элюирования этих же элементов без индия. В обоих случаях объем вводимых в хроматографическую колонку проб был равен 5 мл.

Как и следовало ожидать, в присутствии индия динамические коэффициенты распределения (т.е. коэффициенты распределения, рассчитанные из кривых элюирования) хорошо совпадают с предварительно определенными нами, а также приведенными в [6,7] статическими коэффициентами распределения в этой же системе. Так, например, для Ag , Co и Sc статические коэффициенты распределения равнялись 6,9, 0,1 и 0,4 (для $4M HBr$), а динамические коэффици-

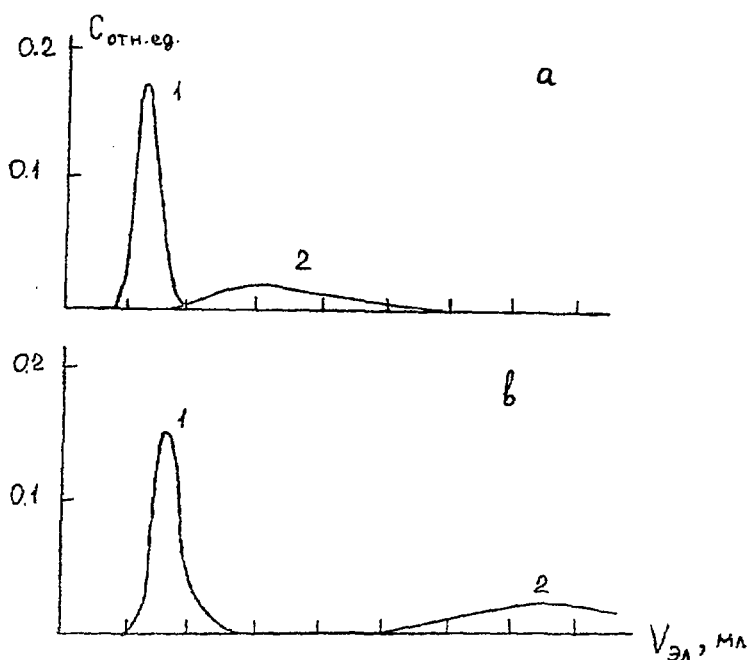


Рис. 1. Кривые элюирования скандия 4 М раствором HBr (а) и 5 М раствором HBr (в) в отсутствие (кривая 1) и присутствии (кривая 2) 100 мг индия.

Колонка заполнена 15 г ПД-4 с 5 мл ТЭФ ($H = 15$ см;
 $D = 1,07$ см; $V_0 = 8$ мл; $V_S = 5$ мл).

коэффициенты распределения - 7,0 для Ag и < 1 для Co и Sc .

Присутствие индия, как видно из рис. 1 и 2, по-разному сказывается на поведении элюируемых элементов. В случае неэкстрагирующихся (Na , La), либо слабо экстрагирующихся в этих условиях (Co с $D_{\text{Co}} = 0,1$) элементов кривые элюирования совпадают с кривыми элюирования этих элементов без индия. Для серебра (пример достаточно хорошо экстрагирующегося элемента) кривая элюирования сдвигается влево, что соответствует уменьшению динамического коэффициента распределения Ag до 4. Статистический коэффициент распределения для Ag в этих же условиях (т.е. экстракция 5 мл

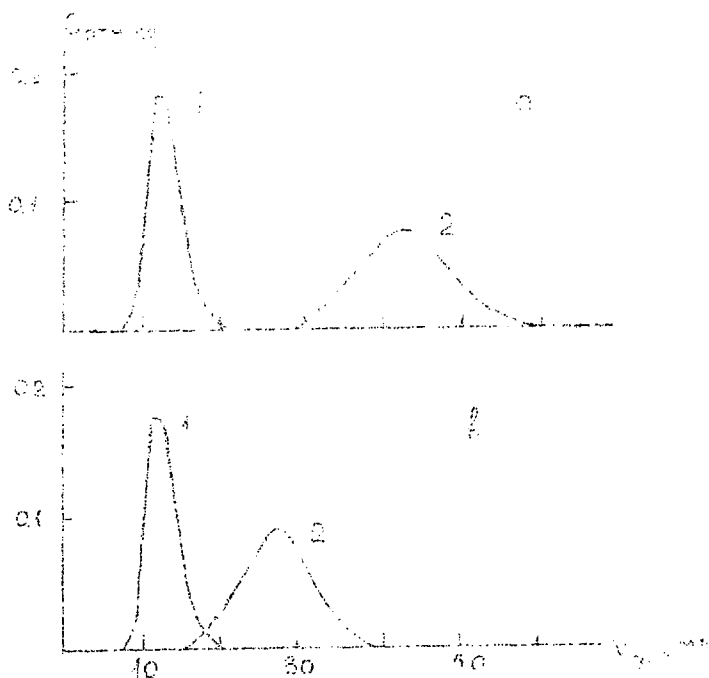


Рис. 2. Кривые элюирования Na, Co, La

Ag (кривая 2) и соответственно (а) 20 мг и (б) 30 мг индия. Колонка заполнена 20% раствором
5 мл ТЭФ ($H = 15$ см; $D = 1,07$ см; $V_0 = 0,5$ мл; $V_S = 5$ мл).

ТЭФ из 5 мл HBr , содержащих 200 мг In) уменьшается с 7 до 0,5 [6,7]. И, наконец, для скандия - пример элемента, взаимодействующего с макрокомпонентом, кривые элюирования заметно сдвигаются вправо, что соответствует увеличению динамического коэффициента распределения для Sc до 4,2 при элюировании 4% раствором HBr и до 13,5 при элюировании 5% раствором HBr . Статические коэффициенты распределения для Sc в этих условиях увеличиваются до 0,6 и до 1 [6,7], соответственно.

Такое поведение элюируемых элементов и значительные различия в статических и динамических коэффициентах распределения легко объяснить, если представить хроматографическую колонку как последовательный ряд экстракционных ячеек, в которых устанавливается равновесие между водной и органической фазами. Для простоты дальнейших рассуждений будем считать, что :

1) проба содержит два элемента А и В в микроколичествах и один хорошо экстрагирующийся ($D > 10^2$) макрокомпонент С ;

2) эффекты соэкстракции элемента А и подавления экстракции элемента В при насыщении органической фазы макрокомпонентом С велики и содержанием В в органической фазе и А в водной фазе можно пренебречь;

3) проба подается в цепочку ячеек порциями и количество С в одной порции равно емкости органической фазы в ячейке.

Введение пробы в колонку эквивалентно последовательному перемещению частей этой пробы через экстракционные ячейки. В первой ячейке после установления равновесия водная фаза содержит элемент В, экстракция которого подавляется и остатки макрокомпонента С (количество С в водной фазе определяется коэффициентом распределения), а органическая - макрокомпонент С и соэкстрагирующий с ним элемент А. Затем водная фаза первой ячейки вытесняется следующей порцией вводимой пробы во вторую ячейку. После установления равновесия в первой ячейке элемент А снова перейдет в органическую фазу, а водная фаза будет содержать макрокомпонент С и элемент В. Во второй ячейке в это же время в органическую фазу перейдут остатки макрокомпонента С и элемент В (поскольку количества С в этой ячейке недостаточно, чтобы подавить экстракцию В). Далее водная фаза второй ячейки вытесняется водной фазой первой ячейки, а в первую

ячейку поступает следующая порция пробы. После установления равновесия органическая фаза второй ячейки содержит только макрокомпонент. Элемент В во второй ячейке при этом переходит из органической фазы снова в водную, так как его экстракция подавляется С. Следующей порцией раствора элемент В переместится в третью ячейку, затем - в четвертую и т.д. Наконец, элемент В попадает в ячейку, куда макрокомпонент не поступит, поскольку весь останется в органических фазах предыдущих ячеек. Далее, он будет перемещаться по цепочке экстракционных ячеек в соответствии со своим статическим коэффициентом распределения. В то же время элемент А будет продолжать находиться в органической фазе первой ячейки. Таким образом элемент В будет появляться на выходе из цепочки ячеек раньше в присутствии макрокомпонента, чем без него, а элемент А, при сделанных предположениях, вообще останется в первой ячейке.

Очевидно, что реальный процесс экстракционно-хроматографического разделения чаще сопровождается не столь заметным влиянием макрокомпонента на экстрагируемость микрокомпонентов.

Однако и в этом случае элементы, экстракция которых подавляется, будут вымываться из колонки раньше, а соэкстрагируемые элементы - позже. Величина этого смещения, как следует из рассмотренной модели, будет зависеть от двух факторов:

1) величины эффекта подавления или соэкстракции микрокомпонента в присутствии макрокомпонента в отдельной ячейке;

2) числа экстракционных ячеек, органическая фаза которых заполнена макрокомпонентом. Соответствующие изменения в величине динамических коэффициентов распределения будут также определяться этими двумя факторами. Причем, лишь в случае заполнения макрокомпонентом всей неподвижной фазы в колонке, динамические

коэффициенты распределения микрокомпонентов будут равны статическим коэффициентам распределения в этих же условиях. Во всех остальных случаях динамические коэффициенты микрокомпонента в присутствии макрокомпонента будут больше или меньше статических коэффициентов распределения.

Необходимо отметить, что описанный механизм уменьшения динамических коэффициентов распределения при малых концентрациях присутствия газовой фазы за счет насыщения органической фазы совпадает с обычным хроматографическим интенсионным абсорбированием компонента фазой сорбируемым. Однако, ввиду отсутствия органической фазы причиной подавления кинетики является и аналогичному уменьшению динамических коэффициентов распределения, может быть в присутствии газовой фазы абсорбирований в органической фазе. В этом случае степень подавления экстракции и соответствующее уменьшение динамических коэффициентов распределения зависит не только от природы микро- и макрокомпонента, количества парфазового компонента, но также и от основности и полярности неподвижной фазы. Например, известно [8], что коэффициент распределения W в присутствии макрокомпонента Mo между 6M раствором HCl и раствором три- n -октилметиллакта с увеличением полярности растворителя. Тогда, при экстремационно-хроматографическом отделении W от Mo в этой системе смещение методной привески абсорбирования W при одной и той же газовой фазе Mo должно увеличиваться с ростом концентрации парфазового компонента, особенно в неподвижной фазе.

Отметим также, что соэкстракция микрокомпонентов с макрокомпонентом, приводящая к увеличению объема элюата, необходимо для их измерения, может происходить не только за счет образования смешанных ионных ассоциатов, но и по другим механизмам,

рассмотренным в [1].

Очевидно, что практически при любом экстракционно-хроматографическом отделении примесных элементов от экстрагирующей матрицы в верхней части колонки будет происходить описанное выше подавление экстракции примесных элементов. Выбирая условия разделения таким образом, чтобы эффект подавления экстракции примесных элементов и загрузка хроматографической колонки были максимальными, можно уменьшить объем элюата, необходимый для вымывания примесных элементов, до минимума.

Уменьшение объема элюата, в свою очередь, приведет к понижению пределов обнаружения примесных элементов за счет уменьшения величины контрольного опыта в неактивационных методах анализа и за счет уменьшения времени разделения при определении примесных элементов по сравнительно короткоживущим радионуклидам в нейтронно-активационном анализе (НАА).

При выборе условий отделения примесных элементов, однако, не нужно забывать о возможной их соэкстракции с основой, что может привести к их неполному вымыванию из колонки и, следовательно, неконтролируемым потерям.

Эффект соэкстракции может быть полезен в радиохимическом варианте НАА когда требуется отделять радионуклиды примесных элементов не только от радионуклидов элементов-основы анализируемого образца, но также и от радионуклидов ряда других элементов образующихся по interfering ядерным реакциям (например, (n, γ) , (n, β) и т.д.). Выбирая условия экстракционно-хроматографического разделения таким образом, что радионуклиды, образующиеся по interfering реакциям, соэкстрагируются с макрокомпонентом, можно добиться уменьшения числа радиохимических операций по отделению радионуклидов примесных элементов от

матричных. Причем, макрокомпонентом в этом случае может быть как основа анализируемого образца, так и дополнительно введенный перед экстракционно-хроматографическим разделением неактивный элемент, с которым мешающий радионуклид хорошо соэкстрагируется. В последнем случае несколько увеличатся размеры хроматографической колонки, необходимой для отделения радионуклидов примесных элементов не только от матричных, но и от дополнительно введенного элемента. Соответственно увеличится объем элюата, необходимый для вымывания радионуклидов примесных элементов и время разделения. Однако это компенсируется уменьшением числа радиохимических операций.

Как уже отмечалось выше, при насыщении неподвижной фазы сорбента экстрагирующимся макрокомпонентом, динамические коэффициенты распределения микрокомпонентов будут равны статическим коэффициентам распределения в присутствии макрокомпонента. Известно, что в этих условиях статические коэффициенты распределения при подавлении экстракции близки к нулю [2], а при соэкстракции увеличиваются [1]. Соответственно элементы, экстракция которых подавляется будут вымываться из колонки (сорбент насыщен макрокомпонентом) как неэкстрагирующиеся элементы, а соэкстрагирующиеся элементы будут задерживаться в колонке. Эти изменения в поведении элементов в присутствии макрокомпонента могут быть использованы для повышения селективности экстракционно-хроматографического выделения каких-либо элементов из смеси.

В качестве примера использования эффектов подавления экстракции и соэкстракции для увеличения селективности экстракционно-хроматографического выделения элементов на рис. 3 приведены кривые элюирования ряда элементов 5M раствором *HBr* из двух хроматографических колонок. Неподвижная фаза одной из них была

предварительно насыщена индием. Для этого через колонку пропустили 5 л раствор HBr , содержащий 10 мг/мл In до тех пор, пока концентрация In на выходе из колонки не сравнялась с его концентрацией на входе. При этом содержание In в неподвижной фазе составило 1,1 мМ, что соответствует максимальной емкости ТБЭ по In , полученной в [6,7]. Вводимая в колонки проба объемом 2 мл содержала и $n \cdot 10^{-5} \div n \cdot 10^{-4}$ м Na , K , Sc , Cr , Mn , Fe , Co , Cu , Zn , Ba , As , Se , Rb , Y , Ag , Cd , Sb , Ce , Eu , Lu , Hf , Ta , W , Np , Au , Hg и $2 \cdot 10^{-2}$ м Te .

Как видно из рис. 3, присутствие макроколичеств индия в неподвижной фазе позволяет выделить скандий из смеси большого количества элементов. Вместе с ним в колонке остаются только Hg и Au , т.е. элементы с коэффициентами распределения большими, чем у индия. В обычных же условиях скандий элюируется из колонки вместе с Na , Mn , Co и др. неэкстрагируемыми или плохо экстрагируемыми элементами.

Такая колонка может быть полезна при нейтронно-активационном определении примесных элементов в образцах различных горных пород или образцах алюминия. В обоих случаях они, как правило, содержат большое количество Sc , который хорошо активируется. Образующийся ^{46}Sc имеет достаточно большой период полураспада и мешает определению других примесных элементов. Использование хроматографической колонки, селективно извлекающей из смеси только Sc , позволяет легко отделять и, соответственно, определять все другие примесные элементы. Эта же колонка может быть использована для индивидуального выделения Sc при НАА образцов с его малым содержанием.

Используя данные обзоров [1,2] можно выбрать ряд других

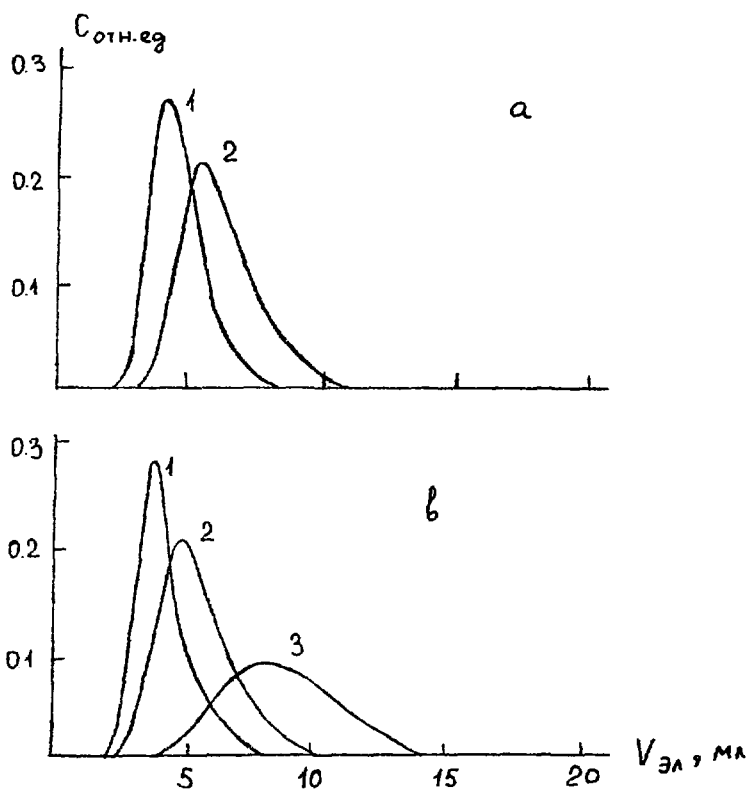


Рис. 3. Кривые элюирования макроколичеств ряда элементов
вм раствором HBr .

Колонка заполнена 5 г ПЭ-4 с 1 мл ТБФ ($H = 10$ см;
 $D = 1,07$ см; $V_0 = 2,5$ мл; $V_S = 1$ мл):

а - неподвижная фаза без индия.

Кривая 1 - Na, K, Cr, Mn, Fe, Co, Rb,
Y, Ce, Eu, Lu; 2 - Sc, Ag, Hf, W;

б - неподвижная фаза содержит 1,1 мМ Yn .

Кривая 1 - Na, K, Cr, Mn, Fe, Co, Cu, Ga, Rb, Y,
Ag, Se, Ce, Eu, Lu, Np;

2 - As, Zn, Sb, Cd, Hf, Ta, W;

3 - Te.

экстракционных систем, пригодных для экстракционной хроматографии и позволяющих, в принципе, также селективно извлекать из смеси ряд других элементов (например Co , Zn , As , W и др.).

В В В О Д Ы

Изучено влияние эффектов соэкстракции и подавления экстракции на экстракционно-хроматографическое поведение микроколичеств одних элементов в присутствии макроколичеств других. Обсуждены пути возможного использования этих эффектов при экстракционно-хроматографическом разделении элементов. Предложен новый способ экстракционно-хроматографического выделения скандия из смеси большого количества элементов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Багреев В.В., Попандопуло Ю.И. //Ж.аналит.химии, 1980, Т.35, №2, С. 358.
2. Багреев В.В., Попандопуло Ю.И., Золотов Ю.А. //Ж.аналит.химии. 1984, Т.39, №8, С.1349.
3. Алимарин И.И., Скобелкина Е.Б., Большова Т.А., Зоров Н.В. //Ж.аналит.химии. 1978, Т.33, №7, С. 1313.
4. Grazhulene S.S., Popandopulo Yu.I., Karandashev V.K. et al // *Analyst*. 1987. V.112. N.4. P.455.
5. Karandashev V.K., Grazhulene S.S., Yakovlev Yu.V. // *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters*. 1986. V.106. N4. P.223.
6. Соколов А.Б., Золотов Ю.А. //Ж.неорг.химии. 1972, Т.17, №1, С.1123.
7. Соколов А.Б., Золотов Ю.А. //Ж.неорг.химии. 1976, Т.21, №2, С.507.
8. Церюта Ю.С., Багреев В.В., Пальшин Е.С. //Ж.неорг.химии, 1974, Т.19, №1, С.200.

Отпечатано на ротапринте ИЯФ АН УзССР
702132 п.Улугбек, Кубышевского р-на, г.Ташкента
Издательский отдел ИЯФ АН УзССР

Заказ №145 Тираж 275 Уч.-изд.л. 0,6

Редактор Д.Г.Галаяутдинова

Подписано в печать 19.12.88 Р 04449

Цена 8 коп.