

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ СОЛЕЙ ЛАНТАНОИДОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ БИНАРНЫХ ЭКСТРАГЕНТОВ

С.Н. Калякин, О.П. Калякина*

Предложен новый вариант метода экстракционной хроматографии ионных соединений с использованием бинарного экстрагента в качестве неподвижной фазы, элюированием деионизованной водой и кондуктометрическим детектированием. Исследованы особенности применения хроматографического метода на примере разделения солей лантаноидов. Установлена связь параметров процессов бинарной экстракции и экстракционной хроматографии.

Бинарная экстракция как отдельный класс экстракционных процессов выделена сравнительно недавно [1], поэтому остается актуальной задача создания на ее основе новых методов извлечения, разделения и очистки веществ. Сочетание особенностей процесса бинарной экстракции - линейного типа изотерм распределения ионных соединений и рекстракции их водой -обеспечивает новые возможности метода экстракционной хроматографии при использовании бинарных экстрагентов в качестве неподвижной фазы (НФ). Прежде всего, это элюирование ионных соединений деионизованной водой, что обуславливает перспективность использования метода для препаративного разделения, а также принципиально упрощает проблему их определения, так как позволяет использовать универсальный и чувствительный кондуктометрический детектор.

В качестве объекта исследования для нового варианта экстракционно-хроматографического метода выбраны редкоземельные элементы (РЗЭ). Из-за близости химических свойств лантаноидов их разделение является сложной препаративной и аналитической задачей, решение которой служит критерием эффективности любого нового метода. Анализ основных закономерностей бинарной экстракции позволил предположить, что наибольшую эффективность разделения можно получить при использовании в качестве бинарных экстрагентов диалкилфосфатов четвертичных аммониевых оснований.

Данная работа посвящена изучению закономерностей процесса бинарной экстракции солей лантаноидов(III) диалкилфосфатами аммониевых оснований и разработке на основе особенностей этого процесса нового способа экстракционно-хроматографического разделения РЗЭ.

Экспериментальная часть

Способ практически реализован в варианте высокоэффективной жидкостной хроматографии. Для этого создана хроматографическая установка на базе микроколоночного хроматографа "Миллихром". Хроматограф дополнительно оснащен кондуктометрическим детектором и компьютером, снабженным специально разработанным программным обеспечением.

На основании сравнительного изучения различных типов носителей НФ в этом качестве выбран привитой силикагель С18 (5 мкм), позволяющий получить при разделении солей лантаноидов высоту эквивалентную теоретической ступени разделения, равную 0,025 мм. При использовании данного носителя бинарный экстрагент – ди(2-этилгексил)фосфат тетраоктиламмония (R_4NA) находится в неподвижной фазе, образованной разбавителем ($\approx 20\%$ свободного объема колонки), физически удерживаемым сорбентом, и фазой, образованной ковалентно закрепленными октадецильными группами.

Обсуждение результатов

Изучение экстракции солей РЗЭ растворами диалкилфосфатов различных аммониевых оснований в неполярных разбавителях показало, что в широком диапазоне концентраций межфазный переход катиона и аниона неорганической соли (LnB_3) происходит в их стехиометрическом отношении [2]. Изотермы экстракции солей РЗЭ линейны на начальном участке (рис. 1). При концентрациях солей, соизмеримых с концентрацией экстрагента, наклон изотерм экстракции уменьшается [3]. Полученные закономерности качественно соответствуют процессу бинарной экстракции солей [1], который без учета процессов сольватации в органической фазе может быть описан уравнением (1) гетерогенной реакции:



где индексы (в) и (о) обозначают принадлежность компонентов к водной и органической фазе.

Порядок выхода солей РЗЭ с постоянным анионом из хроматографической колонки соответствует увеличению коэффициентов распределения солей (рис. 2, кривая 1). При разделении солей одного катиона с различными анионами порядок выхода пиков также зависит от их распределения в условиях статической экстракции (рис. 2,

* © С.Н. Калякин, Институт химии и химической технологии СО РАН, г. Красноярск; О.П. Калякина, Красноярский государственный университет, 2003.

кривая 2; рис. 3, 4, кривые 1). Показано выполнение связи параметров хроматографического разделения солей и экстракции на примере подчинения экспериментальных данных уравнению:

$$R_{\text{LnB}_3/\text{LaCl}_3} = (V_{R_{\text{LnB}_3}} - V_{R_0}) / (V_{R_{\text{LaCl}_3}} - V_{R_0}) = D_{\text{LnB}_3} / D_{\text{LaCl}_3} = (Kex_{\text{LnB}_3} / Kex_{\text{LaCl}_3})^{1/4}, \quad (2)$$

где V_{R_0} – объем элюента, соответствующий выходу из колонки неударживаемых соединений (рис. 3). Проявлением данной связи СЛУЖИТ сходный вид кривых изменения $Kex_{\text{LnCl}_3} / Kex_{\text{LaCl}_3}$ и $R_{\text{LnCl}_3/\text{LaCl}_3}$ от порядкового номера лантаноида (рис. 3, 4, кривые 2). Полученные данные подтверждают, что основной процесс удерживания солей в рассматриваемых хроматографических системах – процесс бинарной экстракции компонентами неподвижной фазы.

Необходимо отметить отличие метода от методов ион-парной хроматографии, заключающееся в том, что в фазе элюента концентрация разделяемых минеральных ионов значительно превышает концентрацию $R_4\text{NA}$ (равновесное содержание $R_4\text{NA}$ в фазе элюента, оцененное кондуктометрическим методом, составляет менее 10^{-6} М).

Изучены новые возможности предложенного варианта экстракционно-хроматографического метода:

- с применением одной и той же хроматографической колонки при постоянном составе НФ и элюента (деионизованная вода) возможно разделение смесей как анионов, так и катионов в виде солей с общим противоионом (рис. 2, кривые 1, 2);
- изменение времен удерживания и эффективности разделения может быть достигнуто за счет изменения состава исходной пробы [4].

Например, в виде хлоридных солей пики, соответствующие La^{3+} и Ce^{3+} , разделяются не полностью, в виде солей с Br^- получено их более полное разделение, но за большее время (рис. 2, кривые 3, 4). При разделении анионов Cl^- и Br^- в виде солей Na^+ ионы выходят из колонки одной зоной, после добавления к пробе избытка LaCl_3 , бромид-ион полностью выходит в виде пика LaBr_3 (рис. 2, кривая 5).

При наличии в составе разделяемой пробы нескольких катионов и анионов суммарное число возможных пиков равно произведению числа катионов и анионов. Однако на реальных хроматограммах (рис. 2, кривая 6) пики некоторых солей могут перекрываться, также наблюдается резкое различие в площади пиков. Поэтому для описания закономерностей формирования хроматографических зон в данных сложных многокомпонентных системах использованы методы математического моделирования. Качественное совпадение расчетной и экспериментальной хроматограмм продемонстрировано на рис. 2, кривые 6, 7.

В использованной физико-химической модели хроматографическая система рассматривалась как последовательность идеальных теоретических ступеней разделения (ТСР). Расчет изменения содержания ионов на ТСР (рис. 5) проводили численным последовательным пошаговым методом, включающим две стадии – идеальное распределение ионов между элюентом и неподвижной фазой (для каждой ТСР) и дальнейшее перемещение соединений, содержащихся в подвижной фазе, в следующую ТСР. Расчет распределения ионов делали (при допущениях равенства объемов НФ и подвижной фазы, отсутствия насыщения НФ на примере солей однозарядных ионов $(i)\text{M}^{(j)}\text{B}$), решая методом приближения систему уравнений, включающую уравнения экстракционных равновесий для всех солей:

$Kex_{(i)\text{M}^{(j)}\text{B}} = C_{(i)\text{M}^{(j)}} \cdot C_{(j)\text{B}^{(i)}} \cdot C_{(i)\text{M}^{(j)}}^{-1} \cdot C_{(j)\text{B}^{(i)}}^{-1}$ и уравнения материального баланса ионов в НФ и подвижной фазе:

$$\sum_1^i C_{(i)\text{M}^{(j)}} = \sum_1^j C_{(j)\text{B}^{(i)}} \quad \text{и} \quad C_{(k)\text{A}(\text{общее})} = C_{(k)\text{A}(\text{г})} + C_{(k)\text{A}(\text{с})}. \quad \text{Константы экстракционного равновесия солей рассматривали как произведение констант, зависящих от природы катиона и аниона соли:}$$

$$Kex_{(i)\text{M}^{(j)}\text{B}} = K_{(i)\text{M}^{(j)}} \cdot K_{(j)\text{B}^{(i)}} \cdot c.$$

С применением предложенной модели и на основании экспериментальных хроматограмм показано, что на формирование хроматографических зон солей нескольких ионов с общим противоионом оказывает влияние эффект их взаимного высаливания. За счет этого эффекта пики кривых элюирования двух ионов с близкими экстракционными свойствами дополнительно взаимно расходятся (рис. 5, кривая 1), что проявляется в небольшом сдвиге максимумов и несимметричности пиков.

Модель также применена для оценки возможности повышения эффективности разделения ионов в экстракционно-хроматографическом методе за счет использования смеси противоионов (критерием эффективности служила доля выделяемого иона, выходящая в виде зон, содержащих менее 0,01% отделяемого иона). Установлены случаи, когда этот эффект действительно может проявляться, например, при выделении хорошо удерживаемо-

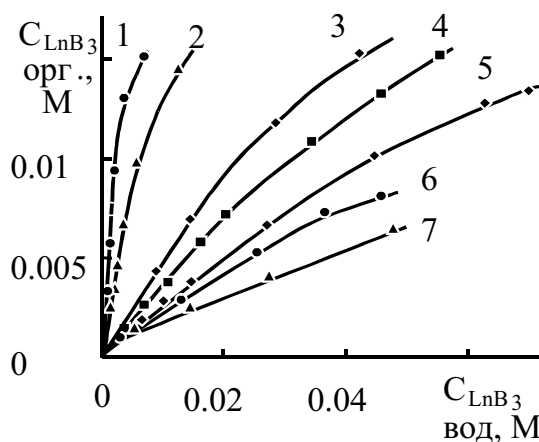


Рис. 1. Изотермы экстракции: 1 - LaI_3 , 2 - LaBr_3 , 3 - NdCl_3 , 4, 6 - CeCl_3 , 5, 7 - LaCl_3 . Экстрагенты: 1-5 - $R_4\text{NA}$ 0,1 М в $\text{CF}_3\text{CCl}_2\text{H}$, 6-7 - $R_4\text{NA}$ 0,1 М в толуоле

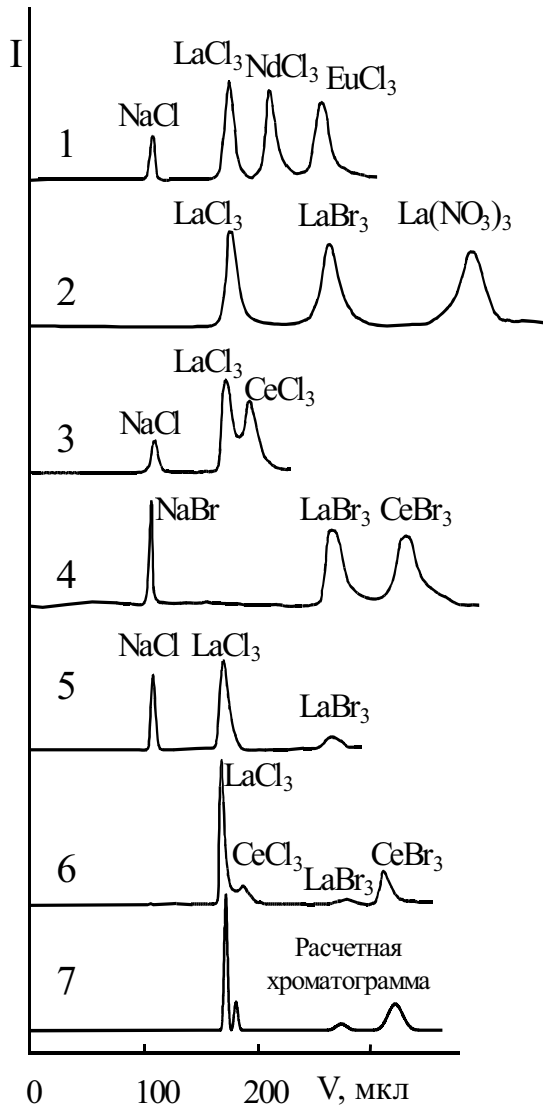


Рис. 2. Хроматограммы солей. $C_{LnB_3}: 10^{-5}-10^{-4} M$, неподвижная фаза - R_fNA 0,1 M в толуоле

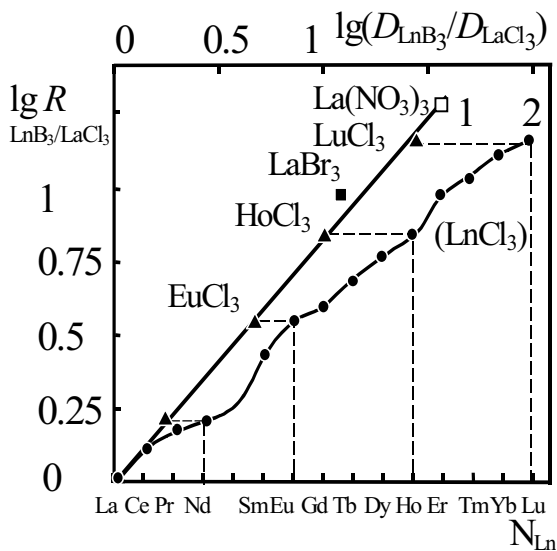


Рис. 3. Связь относительных объемов удерживания ($R_{LnB_3/LaCl_3}$) и коэффициентов распределения солей. Неподвижная фаза - R_fNA 0,1 M в толуоле

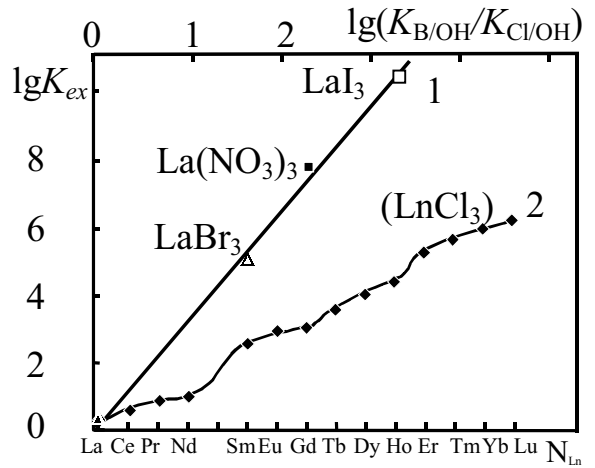


Рис. 4. Влияние природы аниона (1) и катиона (2) на изменение концентрационной константы бинарной экстракции солей ($\Delta \lg K_{ex} = \lg K_{ex, LnB_3} - \lg K_{ex, LaCl_3}$). Экстрагент - R_fNA 0,1 M в толуоле

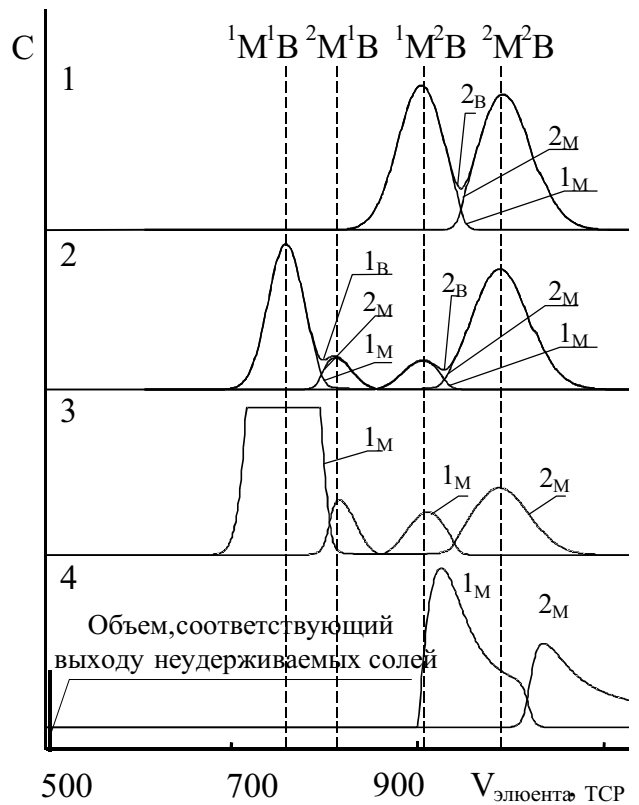


Рис. 5. Расчетные хроматограммы солей: 1, 4 - (M^1B , $2M^1B$); 2, 3 - (M^1B , $2M^1B$); 3 - ($C_{1M} = 10^4 C_{2M}$); 4 - элюирование раствором, содержащим $2B$

го иона на фоне больших содержаний менее удерживаемого иона (рис. 5, кривая 3). Экспериментальная хроматограмма, соответствующая схожей системе солей, приведена на рис. 2, кривая 5.

С использованием модели формирования хроматографических зон исследовано их изменение при отклонении формы изотерм распределения солей от линейного вида, например, в случае введения высаливателей в водную фазу или в НФ. Так, при элюировании солей раствором, содержащим общий противоион, форма хроматографических пиков должна существенно изменяться (рис. 5, кривая 4), что подтверждается экспериментальными хроматограммами.

Полученные экспериментальные и расчетные данные позволяют прогнозировать оптимальные условия для препаративного и аналитического экстракционно-хроматографического разделения солей РЗЭ и других ионных соединений. Кроме того, особенности использования бинарных экстрагентов, изученные в рассматриваемом экстракционно-хроматографическом методе, могут быть перенесены и на другие сходные методы, в частности, на метод противоточной экстракции.

Аналитические возможности нового хроматографического метода изучены на примере определения некоторых катионов и анионов в модельных смесях. Установлен линейный вид градуировочных зависимостей в координатах концентрация иона – площадь пика. Показано, что LaCl_3 может быть определен в диапазоне содержаний $1 \cdot 10^{-5} - 2,5 \cdot 10^{-3}$ М при объеме пробы 2 мкл (абсолютный предел обнаружения - 2 нг); измерению не мешает наличие в составе пробы других одно- и двухзарядных катионов. Показана возможность определения Вг в диапазоне содержаний $2 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-3}$ М при 10-кратном избытке Сг. Разработаны методики определения суммы и отдельных лантаноидов в минеральных образцах [5], нитрат-ионов - в биологических жидкостях на уровне 1 мг/л [6].

* * *

Таким образом, с использованием одной хроматографической системы возможно разделение смесей как анионов, так и катионов в виде солей с общим противоионом. Показана возможность изменения объема удерживания и эффективности разделения ионов за счет изменения типа общего противоиона в составе разделяемых солей. Эффективность экстракционно-хроматографического разделения ионов можно увеличить за счет использования смесей противоионов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Холькин А.И. Бинарная экстракция/А.И. Холькин, В.И. Кузьмин//Журн. неорг. химии. - 1982. - Т. 27. Вып. 2. - С. 2070-2074.
2. Калякин С.Н. Бинарная экстракция хлоридов лантана и церия ди(2-этилгексил)фосфатом тетраоктиламмония/С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин, М.А. Павленко//Сб. тез. XI Рос. конф. по экстракции. – М., 1998. - С. 146.
3. Калякин С.Н. Бинарная экстракция хлоридов лантана и церия(III) ди(2-этилгексил)фосфатом тетраоктиламмония/С.Н. Калякин, В.И. Кузьмин, М.А. Мулагалеева//Хим. технология. - 2001. - Т. 1. - С. 23-27.
4. Kalyakin S.N. Binary extracting agents as new stationary phases for the extraction chromatography of ionic compounds/S.N. Kalyakin, V.I. Kuz'min//Mendeleev Commun. - 2000. - № 4. - P. 151-152.
5. Калякин С.Н. Использование бинарных экстрагентов в хроматографии ионных соединений/С.Н. Калякин, О.П. Калякина, А.В. Шаркель//Научное творчество молодежи: Сб. тр. VI межрегион. науч.-практ. конф. - Анжеро-Судженск: Твердыня, 2002. - С 65-66.
6. Главатских Е.В. Определение нитрат-иона в биосредах организма и продуктах питания хроматографическим методом/Е.В. Главатских, С.Н. Калякин, О.П. Калякина//Экология и проблемы защиты окружающей среды: Тез. докл. IX Всерос. студ. конф. Красноярск, 25-27 апреля, 2002/Краснояр. гос. ун-т. – Красноярск, 2002. – С. 138.

CHROMATOGRAPHY SEPARATION OF LANTHANUM GROUP ELEMENTS SALTS BY BINARY EXTRACTING AGENTS

S.N. Kalyakin, O.P. Kalyakina

New variant of extraction chromatography method of ionic compounds is based on binary extracting agent as a stationary phase as well as on deionized water elution and conductometric detection. The efficiency of the method presented was investigated on the example of lanthanide salts separation. Dependence of binary extraction and extraction chromatography parameters were determined.