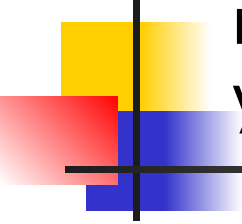


ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ методы в радиохимии

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ методы

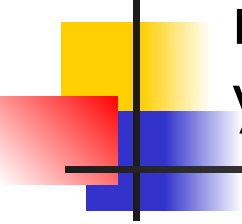


Хроматографические методы являются физико-химическими методами разделения веществ в **динамических** условиях. Компоненты разделяемой смеси распределяются между двумя фазами, одна из которых неподвижна и имеет большую поверхность, вторая — подвижная представляет собой поток жидкости (или газа), находящийся в контакте с неподвижным слоем



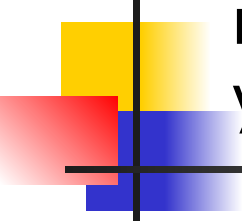
Основные понятия и нормативная терминология, принятые в хроматографии (систематизированы и унифицированы комиссией ИЮПАК) (1)

- Хроматографию можно рассматривать как науку, процесс и метод.
- **Хроматография - наука** о межмолекулярных взаимодействиях и переносе молекул или частиц в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.
- **Хроматография - процесс** дифференцированного многократного перераспределения веществ или частиц между несмешивающимися и движущимися относительно друг друга фазами, приводящий к обособлению концентрационных зон индивидуальных компонентов исходных смесей этих веществ или частиц.
- **Хроматография - метод** разделения смесей веществ или частиц, основанный на различии в скоростях их перемещения в системе несмешивающихся и движущихся относительно друг друга фаз.



Основные понятия и нормативная терминология, принятые в хроматографии (систематизированы и унифицированы комиссией ИЮПАК) (2)

- **Неподвижная фаза** - твердый сорбент или несмешивающаяся с подвижной фазой жидкость, на которых осуществляется дифференцированное удерживание и разделение компонентов смеси.
- **Подвижная фаза** - поток жидкости, перемещающий компоненты разделяемой смеси вдоль неподвижной фазы.

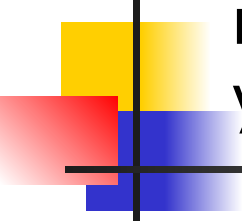


Основные понятия и нормативная терминология, принятые в хроматографии (систематизированы и унифицированы комиссией ИЮПАК) (3)

- **Элюент** - жидкость, используемая в качестве подвижной фазы.
- **Элюат** - выходящий из колонки поток подвижной фазы с компонентами разделяемой смеси.
- **Фазовое отношение, β** - отношение объемов подвижной фазы и неподвижной фазы в колонке

$$\beta = V_s / V_m'$$

где V_m' - мертвый объем, включающий в себя свободный объем колонки, объем дозатора, детектора, а также объемы коммуникаций между ними; V_s - объем неподвижной фазы в колонке.



Основные понятия и нормативная терминология, принятые в хроматографии (систематизированы и унифицированы комиссией ИЮПАК) (4)

- **Хроматограмма** - как правило, записанная во времени функция концентрации определяемых веществ в подвижной фазе на выходе из колонки от времени (или объема элюата).



КЛАССИФИКАЦИЯ хроматографических методов

1. по механизму элементарного акта переноса между фазами:
 - (i) ионный обмен
 - (ii) распределительная (экстракция – реэкстракция)
 - (iii) адсорбционная (сорбция-десорбция)
2. по агрегатному состоянию систем, в которых производится разделение:
 - (i) газовая, (ii) жидкостная, (iii) газожидкостная
3. по характеру осуществления процесса:
 - (i) колоночная (ii) тонкослойная; (iii) бумажная

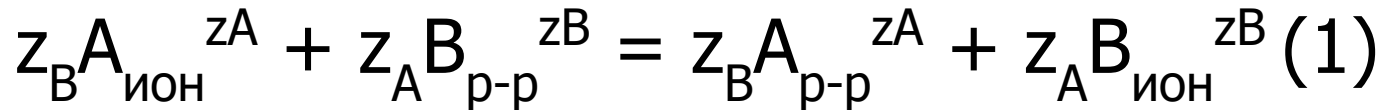
Характерной особенностью всех видов хроматографии является **многократность повторения элементарных актов переноса** между фазами (например, сорбция-десорбция, экстракция-реэкстракция и т.п.). Именно это обуславливает высокую селективность хроматографических методов при разделении близких по химическим свойствам элементов (актиноидов, лантаноидов, элементов-аналогов и др).

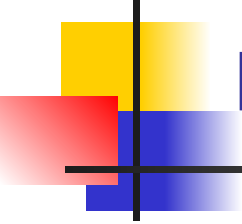


Рис.4.10. Классификация хроматографических методов: I – по агрегатному состоянию распределяющегося вещества; II – по механизму элементарного акта взаимодействия; III – по характеру осуществления процесса

ИОНООБМЕННАЯ хроматография

Механизм элементарного акта переноса между фазами в ионообменной хроматографии - гетерогенный обратимый стехиометрический ионный обмен между ионами в растворе и подвижными ионами, находящимися в твердой фазе ионита:

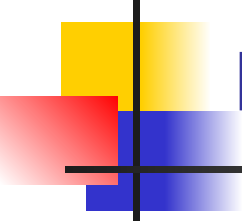




ИОННЫЙ обмен: основные понятия и определения (1)

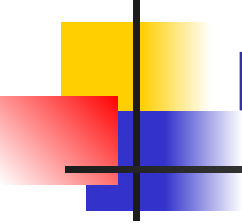
Ионный обмен – перераспределение ионов одного знака между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых – ионит – содержит диссоциирующие электролиты, не способные пересекать границу раздела фаз. Эти электролиты называются **ионогенными группами**.

Продуктами диссоциации ионогенных групп являются фиксированные ионы (функциональные группы), неспособные перемещаться через межфазную границу и противоионы, способные к обмену с окружающей средой.



ИОННЫЙ обмен: основные понятия и определения (1)

Ионный обмен – перераспределение ионов одного знака между двумя несмешивающимися фазами, одна из которых – ионит – содержит диссоциирующие электролиты, не способные пересекать границу раздела фаз.



ИОННЫЙ обмен: основные понятия и определения (2)

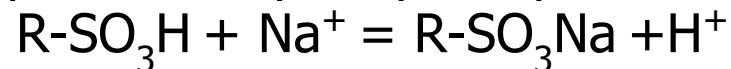
Диссоциирующие электролиты, не способные пересекать границу раздела фаз называются **ионогенными группами**. Продуктами диссоциации ионогенных групп являются фиксированные ионы (функциональные группы), неспособные перемещаться через межфазную границу и противоионы, способные к обмену с окружающей средой.

ИОННЫЙ обмен: основные понятия и определения (2)

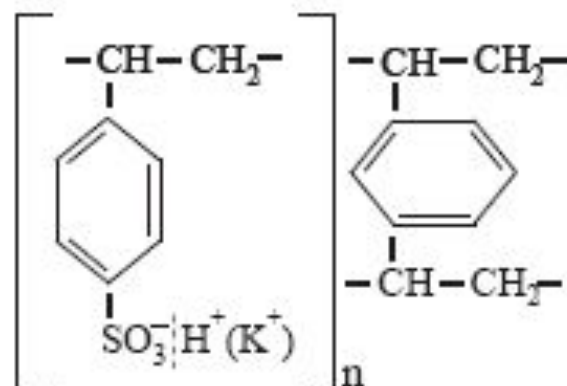
Таким образом, любой ионит содержит три составные части:

- матрицу,
- функциональную группу
- и противоион.

Например, состав ионообменной смолы КУ-2-8 изображают формулой $R-SO_3^- H^+$, где R- полимерный радикал, образующий матрицу, на которой закреплены ионогенные группы $-SO_3H$. Продуктом диссоциации $-SO_3H$ являются функциональные группы $-SO_3^-$, неспособные перемещаться через межфазную границу и противоионы H^+ , способные к обмену с окружающей средой, например, по реакции:

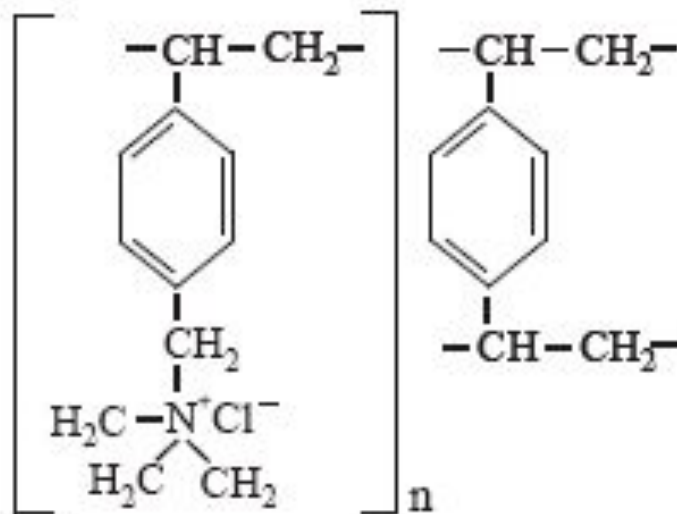


Катионит КУ-2



Ионогенными группами являются сульфогруппы $\text{SO}_3^- \text{H}^+$. КУ-2 – это многофункциональный сильнокислотный катионит, диссоциирует при набухании на подвижный катион H^+ или K^+ и на макромолекулярный неподвижный анион R^- , являющийся каркасом катионита. Получают его сульфохлорированием гранулированного сополимера стирола и дивинилбензола. Последний служит в качестве поперечных связей полимера и придает механическую прочность и ограниченную набухаемость. По внешнему виду этот ионит – прозрачные желтоватые шарики со средним диаметром 0,6 мм; его статическая обменная емкость – около 5 мг-экв./г, если катионит находится в натриевой форме. Он обладает высокой химической устойчивостью к кислотам, щелочам и окислителям, термически устойчив до 130–160 °С.

Анионит АВ-17



Анионит АВ-17 является монофункциональным сильноосновным анионитом с ионогенными группами четвертичных аммониевых оснований $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, получается аминированием хлорметилированного сополимера стирола и дивинилбензола. Внешний вид анионита – желтые прозрачные шарики с диаметром 0,4–1,2 мм. Его статическая обменная емкость по 0,1 N раствору HCl равняется ~4,3 мг-экв/г. Анионит устойчив к кислотам (в том числе и к азотной), щелочам и окислителям.

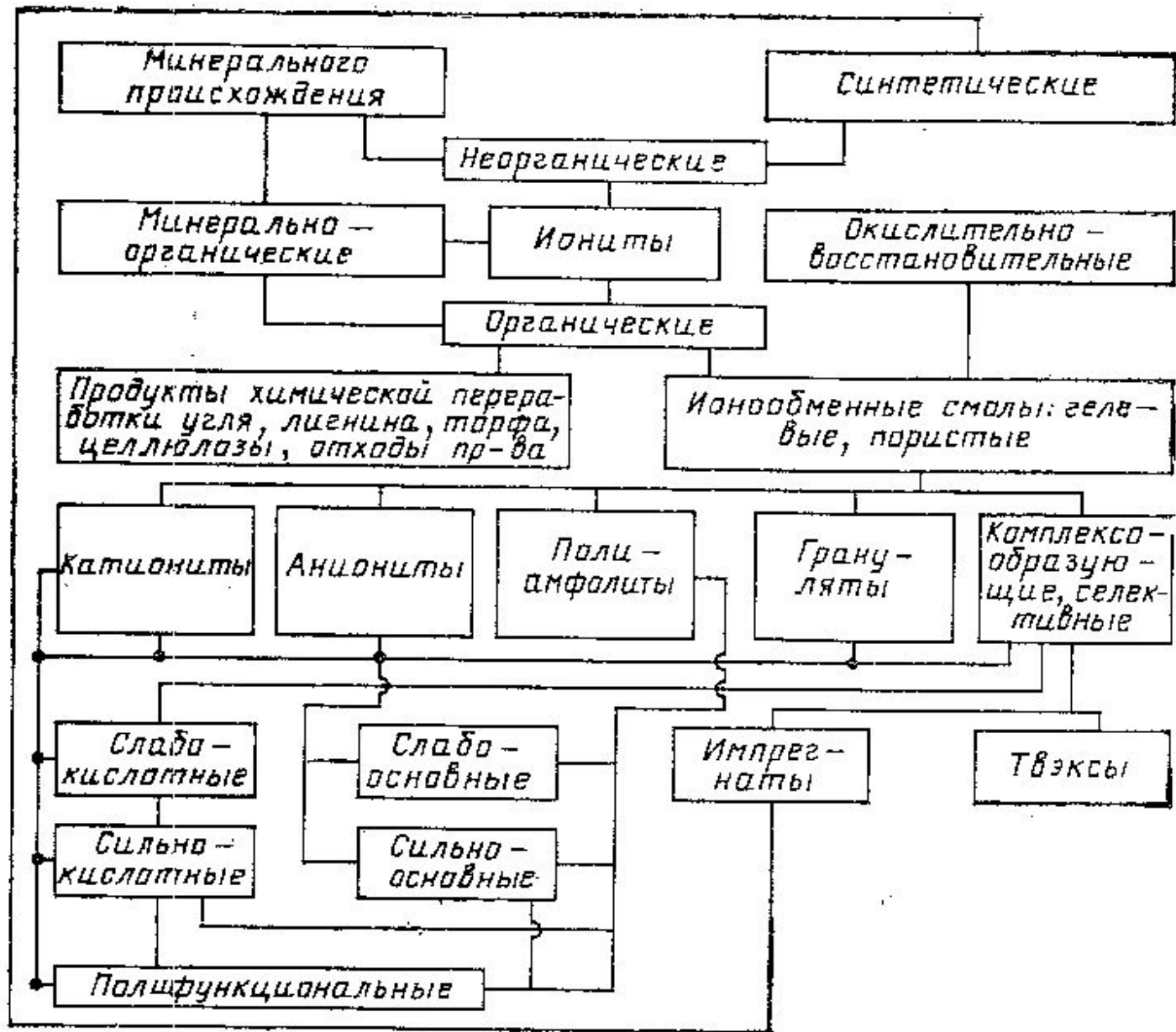
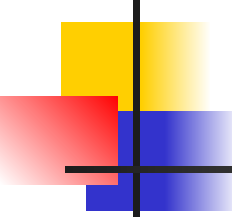


Рис. 2.1. Классификация ионитов



ИОНИТЫ: полная обменная емкость, набухаемость

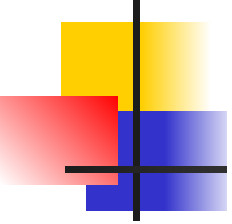
Обменная емкость (ОЕ) – количество ионогенных групп, способных к ионному обмену, в единице массы воздушно-сухого или набухшего ионита (мг-экв/г, мг-экв/см³)

СОЕ – статическая ОЕ

ДОЕ – динамическая ОЕ (до проскока)

Набухание – процесс постепенного изменения объема ионита при контакте сухого ионита с раствором (может достигать >100%). Объем ионита изменяется также и при изменении солевого фона.

Различают три последовательно уменьшающиеся ступени емкости.




1. *Полная обменная емкость (П_{ОЕ})* – характеризует максимальное количество ионов, которое может быть поглощено смолой при ее насыщении, она соответствует максимально возможной емкости по отношению к одному противоиону или суммарной емкости по отношению ко всем противоионам. Это справочная величина, она постоянна для данной смолы, которую можно определить в статических условиях, либо в динамических до полного насыщения ионита.

При сорбции в статических условиях навеску смолы перемешивают с раствором определенного объема, содержащего большой избыток сорбируемого иона до достижения равновесия (постоянства составов фаз). При сорбции в динамических условиях раствор пропускают через слой смолы, находящейся в колонне, до полного насыщения ионита.

Полная обменная емкость смол колеблется от 3 до 10 мг-экв/г сухой смолы, иногда ее выражают в % (г/100 г сухой смолы).

2. *Равновесная (статическая) обменная емкость (РОЕ, СОЕ)* – емкость смолы при достижении равновесия в статических условиях с раствором определенного объема и состава. В реальных условиях емкость по отношению к одному противоиону зависит от целого ряда факторов. В основном она определяется состоянием ионообменного равновесия, а, следовательно, зависит от тех факторов, которые влияют на ионообменное равновесие, т.е. от вида противоионов, общей концентрации раствора, вида и концентрации конкурирующих ионов и т.д. Большое влияние на РОЕ оказывает рН раствора, поскольку часто ионы H^+ и OH^- участвуют в обмене ионов, а рН также влияет на степень диссоциации ионита. Поэтому РОЕ – непостоянная величина и, т.к. значения емкости зависят от внешних условий, то необходимо указывать условия, при которых эти значения получены.



3. *Рабочая (динамическая) обменная емкость (ДОЕ)* – количество ионов, поглощенных смолой при пропускании раствора через слой ее до «проскока» сорбируемых ионов, т.е. до их появления на выходе из колонки. Она также не является постоянной величиной – зависит от скорости пропускания раствора, величины зерен смолы и состава раствора. Соотношение динамической и равновесной емкостей зависит от гидродинамических факторов. Так, при увеличении скорости пропускания раствора (а также при уменьшении длины колонки и по мере увеличения размера зерен смолы) выходная кривая будет более пологой и проскок наступит раньше. При сохранении прежней величины равновесной емкости динамическая емкость уменьшится.

Для определения равновесной и рабочей (динамической) емкостей используют выходную кривую сорбции – это зависимость концентрации поглощаемого иона в выходящем растворе от объема пропущенного раствора (рис. 4.16). Площадь $(S_1 + S_2)$ отвечает равновесной емкости, а площадь S_1 соответствует динамической (рабочей) емкости (до проскока) ДОЕ.

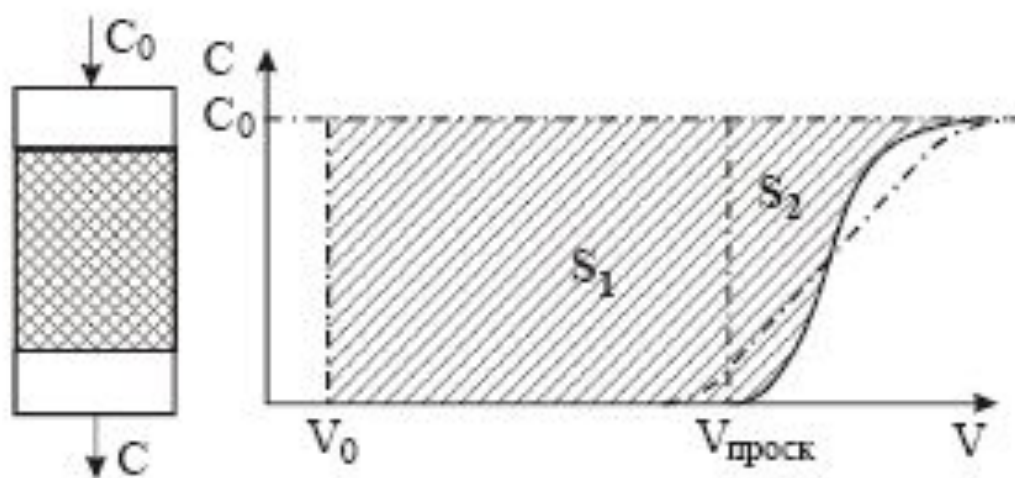


Рис. 4.16. Выходная кривая сорбции (соотношение равновесной и динамической емкостей)

Элюирование

Процесс десорбции поглощенного на смоле иона называют элюированием. При осуществлении элюирования в динамических

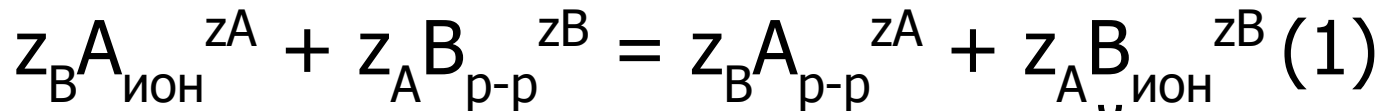


Рис. 4.17. Вид выходной кривой элюирования в динамических условиях (в колонне)

условиях (в колонне) выходная кривая имеет вид (рис. 4.17).

В результате элюирования получают элюаты с концентрацией ионов в сотни раз выше, чем в исходных растворах. Например, уран из растворов $\sim 0,5$ г/л концентрируется до 70 г/л.

УРАВНЕНИЕ изотермы ионного обмена Б.П.Никольского (1)



Из уравнения для термодинамической константы равновесия реакции (1) K_p получаем в шкале активностей:

$$a_B^{1/zB} / a_A^{1/zA} = K_B^A a_B^{1/zB} / a_A^{1/zA} \quad (2)$$

где $K_B^A = K_p^{1/(zA \cdot zB)}$ — константа обмена в шкале активностей.

УРАВНЕНИЕ изотермы ионного обмена Б.П.Никольского (2)

В радиохимических системах при больших разбавлениях термодинамические активности заменяют на концентрации и получают в шкале концентраций:

$$\frac{c_B^{1/z_B}}{c_A^{1/z_A}} = K_B^A \frac{c_B^{1/z_B}}{c_A^{1/z_A}}, \quad (3)$$

где K_B^A – концентрационная константа обмена.

Если $K_B^A > 1$, то ионит предпочтительно поглощает ион **B**

Уравнение (3) получило название уравнения Никольского

КОЭФФИЦИЕНТЫ распределения и разделения

Коэффициент распределения α - отношение концентраций распределяющегося элемента в фазе ионита и в растворе:

$$\alpha = C_{\text{ион}}^B / C_{\text{р-р}}^B = (K_B^A)^{z_B} (C_{\text{ион}}^A / C_{\text{р-р}}^A)^{z_B/z_A}$$

Чем больше значение α для обменивающегося иона, тем больше его сродство к иониту.

Отношение коэффициентов распределения обменивающихся ионов называется коэффициентом разделения

$$\beta = \alpha_2 / \alpha_1 \text{ (обычно выбирают } \alpha_2 > \alpha_1 \text{)}$$

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ радиоактивных индикаторов для исследования ионного обмена

При определении коэффициента распределения в статических условиях радиометрическим методом измеряют объемные активности исходного раствора и равновесной водной фазы $I_V^{исх}$ и $I_V^{равн}$. Расчет a производится по формуле:

$$a = (I_V^{исх} - I_V^{равн}) V / (I_V^{равн} m)$$



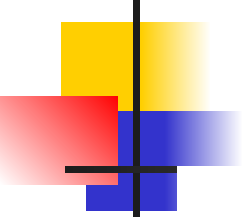
ЭФФЕКТИВНЫЙ радиус иона $r_{\text{эф}}$

Сродство иона к иониту возрастает с увеличением эффективного радиуса иона $r_{\text{эф}}$ - отношения заряда к радиусу **гидратированного** иона.

$$r_{\text{эф}} = z/r$$

В тех случаях, когда различия в сродстве к иониту разделяемых компонентов (например транскюриевых актиноидных или редкоземельных элементов) очень малы, используется **комплексобразовательная** ионообменная хроматография.

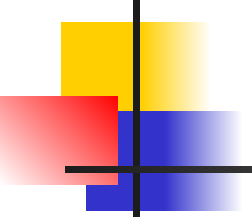
Влияние различных факторов



На состояние равновесия ионообменных процессов влияют следующие факторы.

1. *Электроселективность*. Находясь в равновесии с сильноразбавленным раствором, ионит предпочтительнее поглощает противоионы с большим зарядом. Избирательность возрастает с увеличением концентрации фиксированных ионов (емкости ионита) и с разбавлением раствора.

2. *Размер ионов* (в гидратированном состоянии). Ионит предпочтительнее поглощает противоион с меньшим эквивалентным объемом (в гидратированном состоянии). Избирательность увеличивается с ростом разности эквивалентных объемов, емкости ионита, количества поперечных связей в ионите, с уменьшением общей концентрации раствора и концентрации меньшего противоиона. Таким образом, при одинаковом заряде ионов лучше будет поглощаться ион с меньшей гидратной оболочкой. Величина гидратной оболочки зависит от ионного потенциала (плотности заряда на поверхности иона). Поэтому ионы, имеющие больший радиус, имеют меньшую гидратную оболочку и тем лучше извлекаются ионитом. Это относится к большинству редких, рассеянных и радиоактивных элементов.



3. *Ситовой эффект* соответствует «вынужденной» избирательности к ионам малого размера у ионитов с малыми порами.

4. *Ассоциация и комплексообразование в растворах.* Оба этих процесса приводят к изменению состояния сорбирующегося иона.

Катионит предпочтительно поглощает те катионы, которые в растворе не образуют комплексов с анионами, а аниониты – те анионы, которые не дают комплексов с катионами, а также катионы, образующие с анионами отрицательно заряженные анионные комплексы.

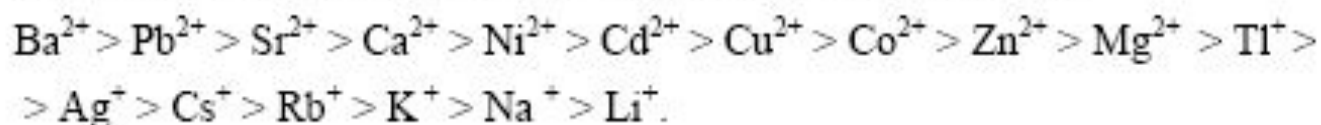
5. *Температура.* Поскольку тепловой эффект диффузионных ионообменных процессов невелик (4–8 кДж / моль), а температурная область применения ионитов ограничена, то влиянием температуры на равновесие ионного обмена можно пренебречь.

6. *Давление.* Изменение внешнего давления практически не сказывается на ионообменном равновесии, так как объем конденсированной системы при обмене ионов меняется очень незначительно.

Таким образом, иониты предпочтительно поглощают следующие противоионы:

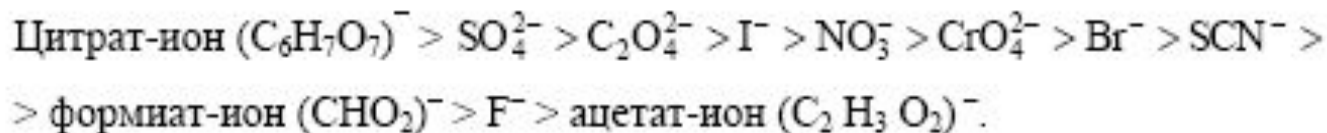
- обладающие большим зарядом,
- имеющие меньший размер в гидратированном состоянии,
- легкополяризуемые,
- склонные к образованию ассоциатов с фиксированными ионами,
- наименее склонные к образованию ассоциатов или комплексов с кононами в растворе.

На основании этого можно построить следующий хроматографический ряд вытеснения ионов на ионообменных смолах:



Ион водорода располагается в конце ряда для сильнокислотных катионитов, а для слабокислотных он перемещается в голову ряда тем дальше, чем меньше степень диссоциации ионита.

Ряд вытеснения анионов имеет вид:



Положение иона OH^- – в конце ряда для сильноосновных анионитов и в голове ряда для слабоосновных.

ОСНОВЫ кинетики ионного обмена (1)

С кинетической точки зрения ионный обмен включает:

- 1) диффузию обменивающихся ионов в пленке, прилегающей к зерну ионита и не разрушающейся при перемешивании и протекании раствора;
- 2) собственно химический обмен ионов, который, как правило, протекает очень быстро и не является скоростьюопределяющей стадией;
- 3) диффузию ионов внутри зерна ионита.

В разбавленных растворах ($C < 0,01$ моль/л) на ионитах с высокой емкостью и малым числом поперечных связей суммарная скорость процесса ионного обмена определяется скоростью диффузии в пленке (режим пленочной внешнедиффузионной кинетики).

ОСНОВЫ кинетики ионного обмена (2)

В концентрированных растворах ($C > 0,05$ моль/л) и на ионитах с большим числом поперечных связей суммарная скорость ионного обмена определяется скоростью диффузии в зерне (режим гелевой внутридиффузионной кинетики).

Выгоднее вести процесс в режиме пленочной внешнедиффузионной кинетики. Этому способствуют большая ОЕ ионита и высокая степень его дисперсности, низкая концентрация протекающего раствора и небольшая скорость его пропускания через ионит. Кроме того скорость ионного обмена возрастает с увеличением температуры и уменьшением степени поперечной связанности ионита.

РАСПРЕДЕЛИТЕЛЬНАЯ хроматография

В основе **распределительной** хроматографии лежит распределение разделяемых веществ между двумя фазами. Одна из фаз нанесена на поверхность инертного носителя и является неподвижной, а вторая — подвижна.

По агрегатному состоянию системы, в которой происходит распределение, различают жидкостную и газо-жидкостную хроматографию.

Жидкостную распределительную хроматографию, называют **экстракционной**

В качестве носителей неподвижной фазы могут быть использованы как гидрофильные вещества (силикагель, оксид алюминия, целлюлоза и др.), так и гидрофобные вещества (силиконированный силика гель, тефлон).



МЕТОД обращенных фаз

Вариант экстракционной хроматографии в котором используются гидрофобные носители, с нанесенными на неполярными или малополярными растворителями, а в качестве подвижной фазы применяются полярные жидкости (например, водные растворы) называется **методом обращенных фаз**

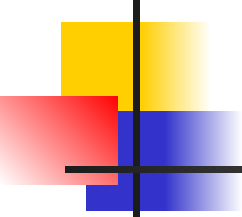


КОЛОНОЧНАЯ хроматография

Все виды хроматографии, за исключением тонкослойной и бумажной, осуществляются в колоночном варианте

Результаты хроматографирования представляются обычно в виде кривых вымывания (хроматограмм), изображающих зависимость концентрация разделяемых веществ от объема элюента или времени хроматографирования.

По способу пропускания раствора различают три вида колоночной хроматографии: фронтальную, вытеснительную и элюентную



1. Колоночная хроматография.

Колоночная хроматография может проводиться следующими методами:

- 1) фронтальным;
- 2) проявительным (элюентным);
- 3) вытеснительным.

Фронтальный метод

Анализируемый раствор непрерывной струей пропускают через колонку. Сначала из колонки вытекает чистый растворитель, затем наименее адсорбируемый компонент. Далее начинает вытекать смесь первого и второго компонентов и т.д.

В зависимости от объема подаваемой жидкости на выходе из колонки имеет место следующая картина распределения компонента (рис. 4.11). Этот метод обладает низкой селективностью. С его помощью в чистом состоянии может быть выделено лишь небольшое количество первого компонента. Разделение сложных смесей на отдельные составляющие практически невозможно.



Рис. 4.11. Зависимость состава раствора на выходе из колонки от объема проливаемого раствора при фронтальном методе


Проявительный (элюентный) метод

Небольшое количество исходного раствора вносят в верхнюю часть колонки, а затем колонку промывают чистым растворителем, либо раствором, содержащим ион, менее адсорбируемый, чем ионы, адсорбированные на колонке.

По мере промывания колонки происходит перемещение адсорбированных ионов с потоком раствора. Скорость перемещения будет наибольшей для наименее адсорбируемого компонента. Вследствие этого по мере продвижения раствора вниз происходит разделение компонентов смеси на отдельные фракции. На рис. 4.12 показана зависимость концентраций компонентов в вытекающей жидкости от объема вымывающего (элюирующего) раствора.



Рис. 4.12. Зависимость концентрации вытекающего раствора от объема элюирующей жидкости в элюентной хроматографии



Промывание может проводиться не одним, а различными растворителями, избирательно вымывающими отдельные компоненты смеси. Одним из вариантов элюентного метода является промывание комплексообразователем. Комплексообразовательный способ заключается в том, что один из разделяемых катионов с помощью соответствующих реагентов переводят, например, в анионную форму, а другие оставляют в виде катионов (или наоборот). Этим способом разделяют большинство металлов вследствие высокой селективности.

Комплексообразование можно проводить как в исходном растворе, так и непосредственно в колонне с предварительно адсорбированными ионами.

Вытеснительный метод

После внесения смеси в верхнюю часть колонки проводится промывание раствором, содержащим вещество, которое адсорбируется лучше, чем компоненты, уже адсорбированные в колонке. Вытесняющий компонент занимает место ранее адсорбированных веществ и по мере продвижения в колонке происходит дифференциация, при которой компоненты занимают зоны сверху вниз в порядке убывания адсорбируемости.

Сначала вытекает чистый растворитель, затем наименее

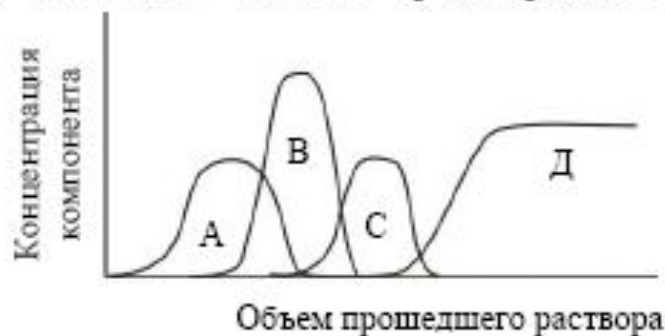


Рис. 4.13. Зависимость концентрации вытекающего раствора от объема прошедшего раствора в вытеснительной хроматографии

адсорбируемый компонент А, далее – В и т.д. (рис. 4.13). Здесь имеет место (возможно) перекрывание зон компонентов в вытекающем растворе, что не дает возможности провести полное разделение смеси. Для устранения перекрывания увеличивают длину колонки, либо уменьшают скорость проливания растворителя.

КОЭФФИЦИЕНТ распределения в динамических условиях

В динамических условиях значение коэффициента распределения, отвечающего отношению равновесных концентраций распределяющегося вещества в неподвижной и подвижной фазах, находится из соотношения

$$a = (V_{\text{макс.}} - V_{\text{св.}})/m$$

где $V_{\text{макс.}}$ - объем элюента, который необходимо пропустить через колонку до получения максимума на кривой вымывания;

$V_{\text{св.}}$ - свободный объем колонки, мл; m - масса неподвижной фазы.

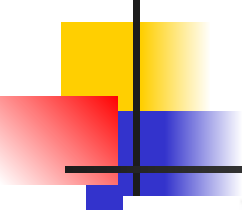
2. Бумажная хроматография

Бумажная хроматография осуществляется нанесением разделяемой смеси на край бумажной полосы или угол листа специальной фильтровальной бумаги. Бумажную полосу нижним краем помещают в раствор (рис. 4.14).



Рис. 4.14. Установка для хроматографии на бумаге

Разделение компонентов происходит в результате различия в скоростях передвижения компонентов разделяемой смеси в растворителе по бумажной ленте. Движение жидкости происходит под действием капиллярных сил. После элюирования бумагу высушивают, определяют на ней зоны отдельных компонентов смеси и нарезают на полосы для количественных измерений.



3. Тонкослойная хроматография

Тонкослойная хроматография осуществляется на инертных пластинах-носителях, покрытых тонким слоем (0,1–0,5 мм) адсорбента (оксида алюминия, силикагеля, ионита, активированного угля и т.д.). Как и в колоночной хроматографии, здесь может иметь место адсорбционная, ионообменная или распределительная хроматография.

Тонкослойная и бумажная хроматографии применяются главным образом в аналитических целях, в то время как ионообменная хроматография применяется как в промышленности, так и в аналитической химии.

Контрольные вопросы к разделу 4.3

ОБЩАЯ схема производства атомной промышленности

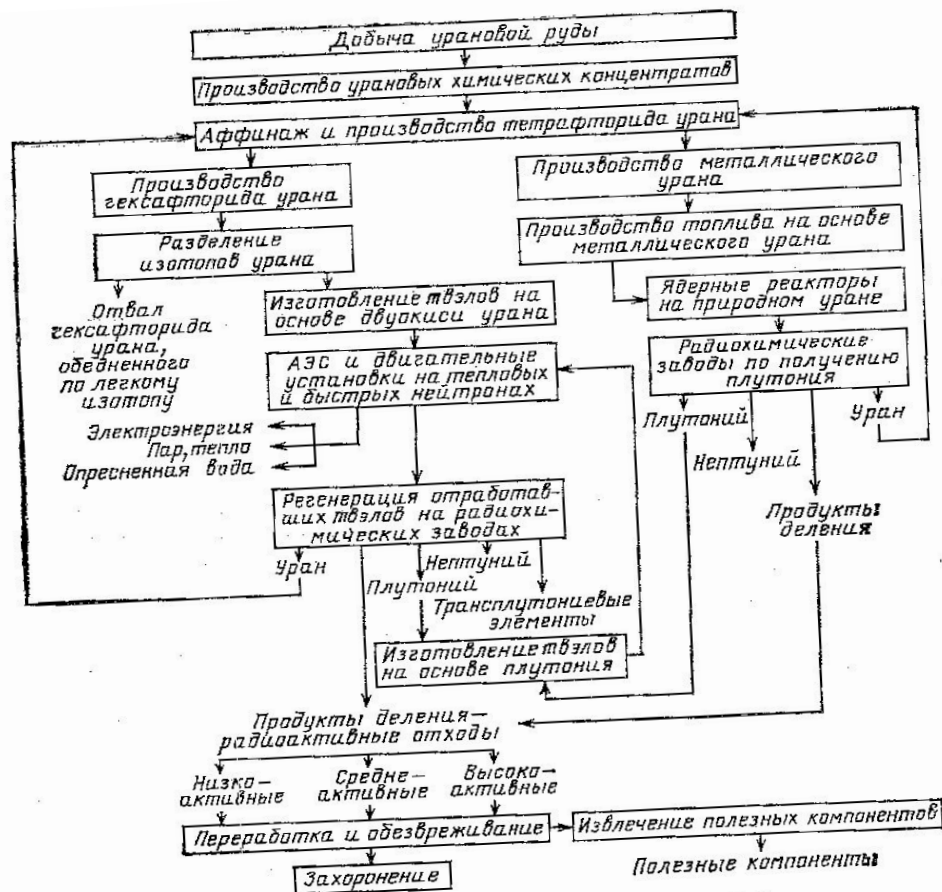


Рис. 1.1. Общая схема производств атомной промышленности [11]

ПРИМЕНЕНИЕ ионного обмена в атомной промышленности

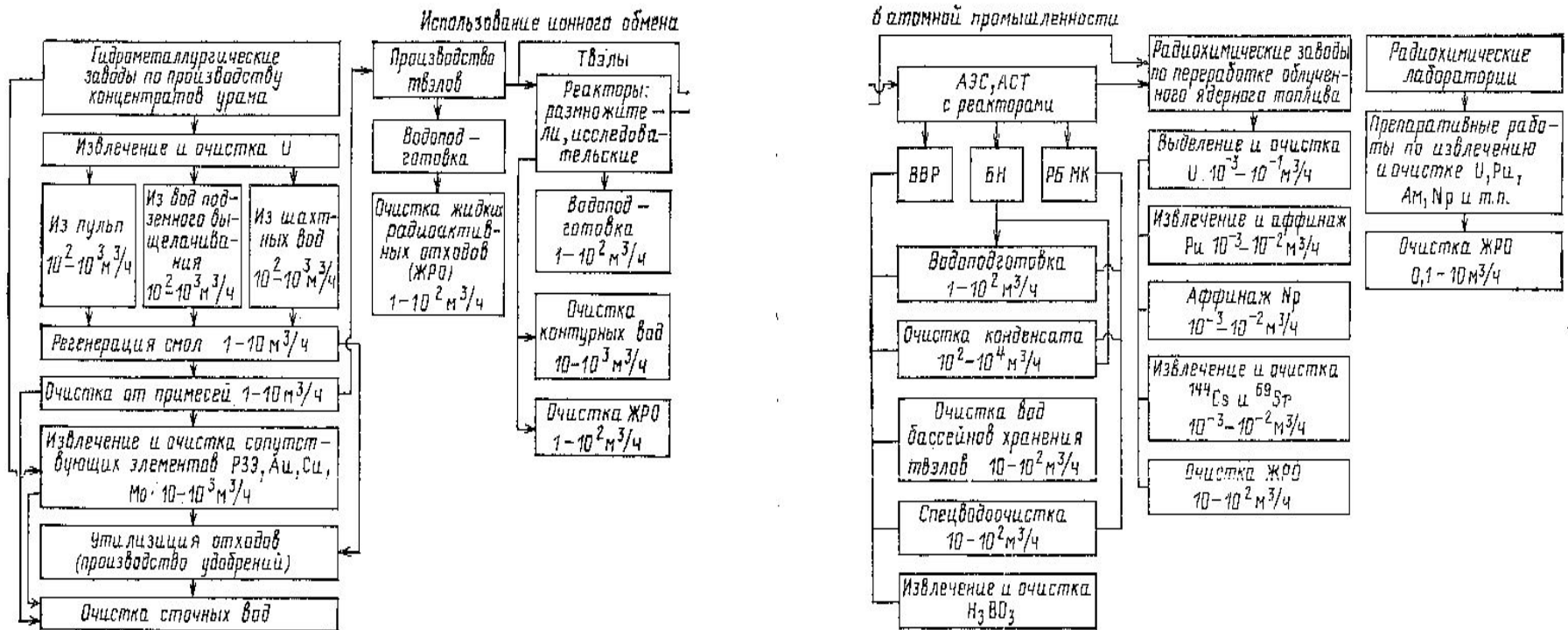


Рис. 1.2. Применение ионного обмена в атомной промышленности