

УДК 543.544.6:541.49

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ДЛЯ ВЫБОРА УСЛОВИЙ КАТИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ МИКРОКОЛИЧЕСТВ РЗЭ ВОДНОАЦЕТОНОВЫМИ РАСТВОРАМИ МИНДАЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

Богатырев И. О., Заборенко К. Б., Цибанов В. В.

На основе разработанной математической модели процесса комплексообразовательной хроматографии предложен способ расчета параметров процесса, обеспечивающих заданную чистоту разделения близких по свойствам ионов при минимальном расходе комплексообразующего вещества и за минимальное время. Способ применен для выбора условий катионообменного разделения ^{152}Eu и ^{144}Ce водноацетоновыми растворами миндальной кислоты.

Предложенная нами ранее [1] модель процесса катионообменной комплексообразовательной хроматографии может быть применена для априорного расчета полноты разделения компонентов смеси, а также для решения обратной задачи – нахождения условий хроматографирования с заданной степенью разделения компонентов.

Теоретическая часть

Рассмотрим принцип расчета на примере разделения смеси двух близких по свойствам изотопов (рис. 1); при этом для упрощения рассуждений будем полагать, что оба изотопа регистрируются с одинаковой эффективностью.

Пусть $t_n^{(i)}$ и $t_k^{(i)}$ – время начала и время конца отбора фракции i -го компонента, $V_n^{(i)}$ и $V_k^{(i)}$ – объемы элюата, прошедшего через колонку к моментам времени $t_n^{(i)}$ и $t_k^{(i)}$, ω_i – степень извлечения i -го компонента (его доля, попавшая в данную фракцию), соответственно $\xi_i = 1 - \omega_i$ – потеря i -го компонента, θ_i – относительная загрязненность фракции i -го компонента (доля примеси, попавшая в данную фракцию, отнесенная к степени извлечения ω_i). Для упрощения расчетов примем следующие условия:

- потеря изотопа ξ_i распределена поровну между "головной" и "хвостовой" частями хроматографической зоны, т.е. равные доли компонента ($0.5\xi_i$) приходятся на вымываемую из колонки долю к началу отбора i -ой фракции и остающуюся в колонке после окончания отбора (рис.1);
- момент окончания отбора i -ой фракции совпадает с началом отбора $(i+1)$ -ой или для хроматограммы двухкомпонентной смеси $t_k^{(1)} = t_n^{(2)}$, следовательно $V_k^{(1)} = V_n^{(2)}$.

Тогда доля второго компонента, попавшая во фракцию первого, составит $0.5\xi_2$; соответственно доля первого, попавшая во фракцию второго, равна $0.5\xi_1$ (рис. 1). С учетом принятых допущений относительные загрязненности фракций компонентов составят

$$\theta_1 = 0.5\xi_2/(1 - \xi_1); \theta_2 = 0.5\xi_1/(1 - \xi_2). \quad (1)$$

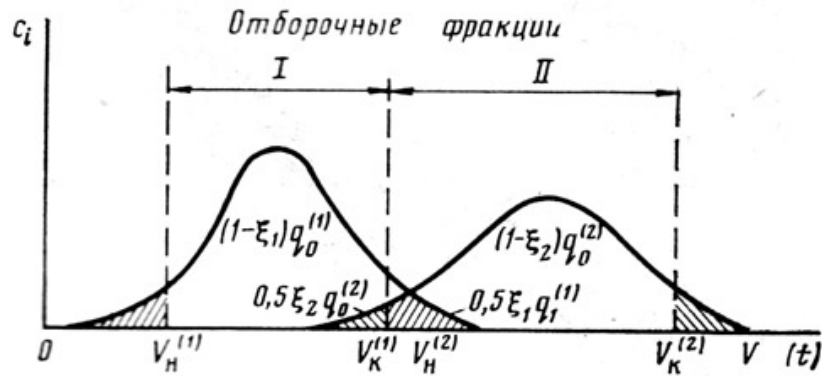


Рис. 1. К характеристике загрязненности фракций разделяемых компонентов (пояснения в тексте).

Согласно [1], распределение сорбируемого компонента по колонке описывается функцией U от безразмерных переменных X (безразмерная высота слоя ионита) и T (безразмерное время); X и T связаны с размерными параметрами соотношениями $X = \bar{\beta} \cdot l/v$ и $T = \bar{\beta} \cdot t/\bar{\Gamma}$, где t – время от начала хроматографирования, l – высота слоя ионита в колонке, v – скорость пропускания раствора через колонку, $\bar{\Gamma}$ – объемный коэффициент распределения; $\bar{\beta}$ – эффективный коэффициент массопередачи.

Согласно [1, 2] доля компонента, ушедшая в фильтрат к моменту времени $t = T \cdot \bar{\Gamma}/\bar{\beta}$, выражается функцией

$$Q(X, T) = \int_0^T U(X, \sigma) d\sigma. \quad (2)$$

Соответственно функция

$$\varphi(X, T) = \int_T^\infty U(X, \sigma) d\sigma = 1 - Q(X, T) \quad (3)$$

определяет долю компонента, оставшуюся в колонке. Функции $Q(X, T)$, $\varphi(X, T)$ табулированы [2].

Примем, что к чистоте выделяемых изотопов предъявляются одинаковые требования, то есть

$$\xi_1 = \xi_2 = \xi. \quad (4)$$

Из рис. 1 видно, что доля первого компонента, попавшая во фракцию второго, составляет

$$0.5\xi = \frac{1}{q_0^{(1)}} \int_{V_K^{(1)}}^{V_K^{(2)}} c_1 dV \approx \frac{1}{q_0^{(1)}} \int_{T_K^{(1)}}^\infty c_1 dV \equiv \int_{T_K^{(1)}}^\infty U(X_1, T). \quad (5)$$

Здесь и далее $q_0^{(i)}$ – общее количество компонента в системе, c_i – его концентрация в растворе, $T_K^{(i)}$ – безразмерное время, соответствующее времени $t_K^{(i)}$ конца отбора i -ой фракции. Аналогично определяется доля второго компонента, попавшая во фракцию первого

$$0.5\xi = \frac{1}{q_0^{(2)}} \int_{V_H^{(1)}}^{V_H^{(2)}} c_2 dV \approx \frac{1}{q_0^{(2)}} \int_0^{T_H^{(2)}} c_2 dV \equiv \int_0^{T_H^{(2)}} U(X_2, T). \quad (6)$$

Учитывая (2), (3) и (4), уравнения (5) и (6) можно записать в виде

$$0.5 \xi = \varphi(X_1, T_k^{(1)}), \quad (7)$$

$$0.5 \xi = Q(X_2, T_n^{(2)}). \quad (8)$$

В соответствии с [1] величины $X_1, X_2, T_k^{(1)}, T_n^{(2)}$ связаны между собой соотношениями

$$X_2/X_1 = \beta_2/\beta_1 \equiv \gamma, \quad (9)$$

$$T_n^{(2)} = T_k^{(1)} \gamma/\alpha, \quad (10)$$

где $\alpha = \bar{\Gamma}_2/\bar{\Gamma}_1$ – фактор разделения компонентов 1 и 2. Таким образом, система уравнений (7), (8) позволяет однозначно определить потерю ξ , следовательно и относительную загрязненность θ , если известны величины X_1, γ и α .

Рассмотрим решение обратной задачи – нахождению значений $X_1, T_n^{(i)}$ и $T_k^{(i)}$, для которых относительные загрязненности фракций компонентов не превысят заданной величины θ при фиксированных значениях α и γ . Согласно вышеизложенному, искомые величины могут быть найдены решением следующей системы уравнений:

$$\left. \begin{aligned} \xi &= \theta/(\theta + 0.5) \\ Q(X_1, T_n^{(1)}) &= 0.5 \xi \\ \varphi(X_1, T_k^{(1)}) &= 0.5 \xi \\ X_2 &= \gamma X_1 \\ Q(X_2, T_n^{(2)}) &= 0.5 \xi \\ \varphi(X_2, T_k^{(2)}) &= 0.5 \xi \\ T_n^{(2)} &= T_k^{(1)} \cdot \gamma/\alpha \end{aligned} \right\}. \quad (11)$$

Решение системы (11) можно получить графическим путем и представить, в виде семейства кривых зависимостей $X_1, T_n^{(1)}, T_k^{(1)}, T_k^{(2)}$ от $1/\alpha$ с параметрами γ и θ (рис. 2).

Построение кривых осуществляют следующим образом:

- а) выбирают некоторые значения X_1, γ, θ ; вычисляют $\xi = \theta/(\theta + 0.5)$;
- б) пользуясь графическим представлением функции $Q(X, T)$ (см. [2]), находят $T_n^{(1)}$, удовлетворяющее условию $Q(X_1, T_n^{(1)}) = 0.5 \xi$;
- в) аналогично, пользуясь графиком функции $\varphi(X, T)$, находят $T_k^{(1)}$, удовлетворяющее условию $\varphi(X_1, T_k^{(1)}) = 0.5 \xi$;
- г) вычисляют $X_2 = \gamma X_1$;
- д) находят $T_n^{(2)}$ из уравнения $Q(X_2, T_n^{(2)}) = 0.5 \xi$, как в п. б);
- е) находят $T_k^{(2)}$ из условия $\varphi(X_2, T_k^{(2)}) = 0.5 \xi$, как в п. в);
- ж) вычисляют $\alpha = \gamma \cdot T_k^{(1)}/T_n^{(2)}$;
- з) величины $T_n^{(1)}, T_k^{(1)}, T_k^{(2)}, X_1$ отмечают на графике, откладывая их по оси ординат в логарифмическом масштабе, а величины $1/\alpha$ – по оси абсцисс в линейном масштабе;
- и) выбирают новое значение X_1 и повторяют вышеописанные действия.

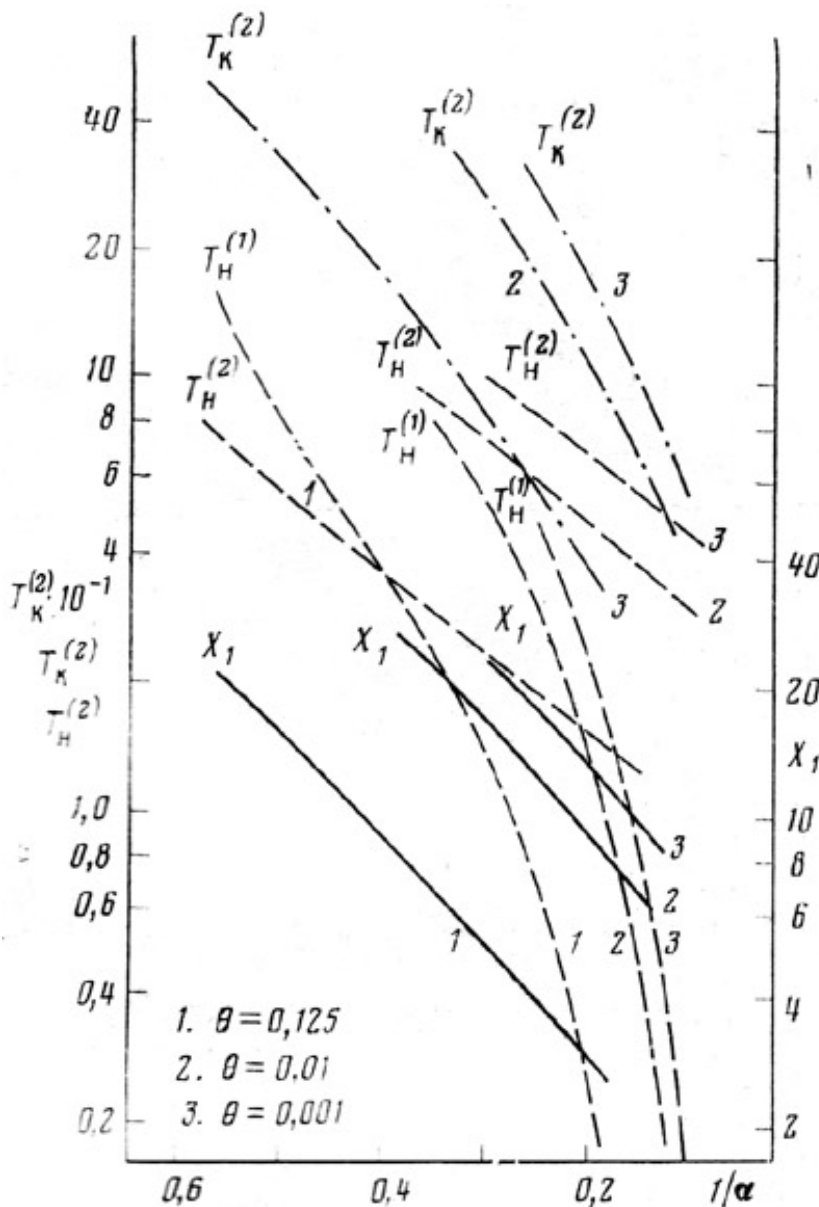


Рис. 2. Стандартный график зависимостей $X_1, T_n^{(i)}, T_\kappa^{(i)}$ от $1/\alpha$ для расчета хроматограммы смеси двух веществ; $\gamma = 3$.

Из найденных с помощью графиков безразмерных величин $X_1, T_n^{(i)}, T_\kappa^{(i)}$ при заданных θ, α и γ могут быть рассчитаны все необходимые характеристики опыта. Например, если известны: l – длина колонки, s – площадь сечения, d – диаметр зерен ионита, v – скорость элюирования, а также экспериментально определены зависимости кинетических коэффициентов k_i и коэффициентов распределения от концентрации лиганда $[A]$, то можно найти:

а) величину кинетического коэффициента по формуле $k_i = X_i v^{-0.5} d^{1.5} / l$;

б) значения $[A], \bar{\Gamma}_i, \alpha$ из кривых зависимостей $\bar{k}_i, \bar{\Gamma}_i$ от $[A]$;

в) расход элюента $v_{эл} = (\alpha/\gamma) \cdot (T_\kappa^{(2)}/X_1) \bar{\Gamma}_1 l s$;

г) время начала отбора фракций компонентов $t_n^{(1)} = T_n^{(1)} \bar{\Gamma}_1 d^{1.5} v^{-0.5} / \bar{k}_1$,
 $t_n^{(2)} = T_n^{(2)} \alpha \bar{\Gamma}_1 d^{1.5} v^{-0.5} / (\bar{k}_1 \gamma)$;

д) время, необходимое для разделения смеси $t_\kappa^{(2)} = v_{эл} / (v \cdot s)$.

Подобным образом могут быть решены другие задачи, например, по заданным $l, s, d, v_{эл}$ найти скорость элюирования, концентрацию лиганда и продолжительность отбора

фракций или по заданным d , s , $v_{эл}$, $t_k^{(2)}$ найти минимальную длину колонки, обеспечивающую разделение с заданной чистотой, и т.д. Экспериментальной основой расчетов во всех случаях служит зависимость коэффициентов распределения и кинетических коэффициентов от концентрации лиганда.

Экспериментальная часть

Предложенный подход был применен при изучении влияния органического растворителя (ацетона) на основные характеристики катионообменного разделения изотопов РЗЭ (пары ^{144}Ce — ^{152}Eu) растворами миндальной кислоты. Методика и результаты исследования зависимостей $\bar{\Gamma}([A])$, $k([A])$ в водноацетоновых растворах приведены в [3]. По ним и стандартным графикам $Q(X, T)$, $\varphi(X, T)$ [2] рассчитаны значения θ в растворах с различным содержанием миндалята при фиксированных параметрах $l = 20$ см, $d = 0.022$ см³, $s = 0.123$ см², $v = 0.01$ см/с.

Обсуждение результатов

Влияние ацетона на качество разделения радиоизотопов прослеживается сопоставлением хроматограмм с фиксированным положением максимума выходной кривой первого компонента (Eu). В табл. 1 показано влияние ацетона на основные параметры при $\bar{\Gamma}_{\text{Eu}} = 1$. Видно, что добавление ацетона в элюирующий раствор существенно уменьшает относительную загрязненность фракций компонентов при одновременном снижении концентрации комплексообразующего реагента. Причиной является рост фактора разделения α и (в меньшей степени) – увеличение параметра γ . Переход от 40 к 60%-ной концентрации ацетона мало влияет на относительную загрязненность фракций вследствие ухудшения кинетической характеристики (столбец 5 табл. 1).

Таблица 1

Содержание ацетона, % об.	[A], мМ	α	γ	$\bar{k}_1 \cdot 10^4$	θ	$t_k^{(2)}$, ч
1	2	3	4	5	6	7
0	0.245	2.8	1.9	1.4	0.330	1.0
20	0.155	4.5	2.2	1.4	0.135	2.0
40	0.079	6.8	3.0	1.3	0.047	3.5
60	0.042	8.7	3.2	0.98	0.040	4.6

В табл. 2 – результаты расчета параметров хроматографического разделения пары ^{144}Ce — ^{152}Eu с загрязненностью θ фракций, не превышающей 0.01. Из сравнения данных трех последних столбцов таблицы следует, что при увеличении содержания ацетона в растворе до 40% существенно сокращается как расход комплексообразующего реагента, так и продолжительность разделения. Экстремальный характер зависимости $t_k^{(2)}$ от концентрации органического растворителя обусловлен антибатным изменением фактора α и эффективного кинетического коэффициента \bar{k} . Переход от 40 к 60%-ному

водноацетоновому раствору приводит к увеличению времени хроматографирования при неизменном качестве разделения. Таким образом установлен оптимальный состав элюирующего раствора для данной системы.

Таблица 2

Содержание ацетона, % об.	α	γ	X_1	$\bar{k}_1 \cdot 10^4$	[A], мМ	$V_{эл}$, мл	Расход миндалата, ммоль	$t_k^{(2)}$, ч
0	3.8	2	16	2.6	0.183	42	7.7	9.6
20	4.9	2	12	1.9	0.135	30	4.0	6.8
40	6.6	3	6.2	1.0	0.089	21	1.9	4.8
60	8.6	3	5.0	0.8	0.047	30	1.4	6.7

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23. 07. 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. К. Б. Заборенко, В. В. Цибанов, И. О. Богатырев, Ж. физ. химии, 50, 1254, 1976.
2. Е. В. Веницианов, Б. И. Волков, В. П. Иоффе, Р. Н. Рубинштейн, Заводск. лаб., 37, 544, 1971.
3. И. О. Богатырев, К. Б. Заборенко, В. В. Цибанов, Ж. физ. химии, 54, 929, 1980.