

УДК 543.544.6:541.49

**ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНА НА РАВНОВЕСНЫЕ И КИНЕТИЧЕСКИЕ
ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРОЦЕССА КАТИОНООБМЕННОГО РАЗДЕЛЕНИЯ
МИКРОКОЛИЧЕСТВ ЦЕРИЯ И ЕВРОПИЯ РАСТВОРАМИ МИНДАЛЬНОЙ
КИСЛОТЫ**

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

С использованием математического моделирования изучено влияние органического растворителя на равновесные и кинетические характеристики катионообменной колоночной хроматографии РЗЭ в комплексообразующей среде. Показано, что наблюдаемое возрастание фактора разделения пары $^{152}\text{Eu}-^{144}\text{Ce}$ при увеличении содержания ацетона в растворе миндалата натрия обусловлено ростом селективности обмена комплексных катионов РЗЭ.

Известен феномен положительного влияния добавок органических растворителей на степень катионообменного разделения РЗЭ в присутствии комплексообразующих реагентов [1–3]. Однако его механизм не выяснен. Предполагалось дифференцирующее действие органического растворителя на прочность комплексных форм катионов, принимающих участие в обмене; но проведенный нами ранее [4] статистический анализ взятых из литературы значений констант образования комплексов близких по свойствам элементов в смешанных средах данного предположения не подтвердил.

В настоящей работе досконально исследовано влияние органического растворителя на равновесные и кинетические параметры катионообменного разделения РЗЭ в растворах оксикислот на примере системы $^{152}\text{Eu}-^{144}\text{Ce}$ – водноацетоновые растворы миндальной кислоты"; для этой цели привлечена математическая модель процесса комплексообразовательной хроматографии, рассмотренная в работе [5].

Хроматограмма смеси двух элементов характеризуется параметрами модели α и γ , определяющими степень разделения. Согласно [5], фактор α , равный отношению коэффициентов распределения $\bar{\Gamma}$ компонентов, и кинетический параметр γ , равный отношению эффективных коэффициентов массопередачи $\bar{\beta}$, связаны с другими характеристиками хроматографического процесса следующими соотношениями:

$$\alpha = \frac{\bar{\Gamma}_2}{\bar{\Gamma}_1} = \frac{(K_0^{(2)}a_0)^3/[A]^3 + (K_1^{(2)}a_0)^2 B_1^{(2)}/[A] + (K_2^{(2)}a_0)^2 B_2^{(2)}[A]}{(K_0^{(1)}a_0)^3/[A]^3 + (K_1^{(1)}a_0)^2 B_1^{(1)}/[A] + (K_2^{(1)}a_0)^2 B_2^{(1)}[A]} \cdot \frac{F_1([A])}{F_2([A])} \quad (1)$$

$$\gamma = \frac{\bar{\beta}_2}{\bar{\beta}_1} = \frac{k_0^{(2)} + k_1^{(2)} B_1^{(2)}[A] + k_2^{(2)}[A]^2}{k_0^{(1)} + k_1^{(1)} B_1^{(1)}[A] + k_2^{(1)}[A]^2} \quad (2)$$

Здесь $[A]$ – равновесная концентрация лиганда-комплексообразователя, a_0 – обменная емкость катионита, K_j – константа обмена катиона LnA_j на противоион-макрокомпонент ($j = 0, 1, 2$); B_j – константа образования комплекса LnA_j ($j = 1, 2, \dots, 4$),

$F([A]) = 1 + \sum_{j=1}^4 B_j [A]^j$ – функция закомплексованности Ледена, k_j – внешнедиф-

фузионный парциальный коэффициент массопереноса катиона LnA_j ($j = 0, 1, 2$); $\bar{\beta}$ – "эффективный" коэффициента массопередачи" (в соответствии с терминологией, введенной в [5]).

Как следует из уравнений (1, 2), влияние какого-либо фактора, в частности содержания органического растворителя в растворе, на параметры α и γ может быть предсказано, если исследовано влияние этого фактора на величины B_j , K_j и k_j .

Экспериментальная часть

Определение B_j . Константы образования комплексных миндалатов церия и европия в воде и в смесях вода – ацетон были определены при помощи варианта метода рН-метрического титрования, разработанного применительно к водноорганическим средам [4]. Найденные значения (при ионной силе 0.25 М NaCl, 298⁰К) приведены в табл. 1.

Таблица 1

| Объемная доля ацетона | j | $\lg B_j$ (Ce) | $\lg B_j$ (Eu) | $\frac{\lg B_j^{(Eu)}}{\lg B_j^{(Ce)}}$ | Объемная доля ацетона | j | $\lg B_j$ (Ce) | $\lg B_j$ (Eu) | $\frac{\lg B_j^{(Eu)}}{\lg B_j^{(Ce)}}$ |
|-----------------------|-----|----------------|----------------|---|-----------------------|-----|----------------|----------------|---|
| 0 | 1 | 2.03 | 2.27 | 1.09 ^(*) | 0.4 | 1 | 2.64 | 2.89 | 1.09 ^(*) |
| | 2 | 3.74 | 4.22 | 1.12 | | 2 | 4.86 | 5.35 | 1.10 |
| | 3 | 5.12 | 5.86 | 1.14 | | 3 | 6.66 | 7.40 | 1.11 |
| | 4 | 6.19 | 7.17 | 1.13 | | 4 | 8.04 | 9.02 | 1.12 |
| 0.2 | 1 | 2.34 | 2.56 | 1.09 | 0.6 | 1 | 2.95 | 3.20 | 1.08 |
| | 2 | 4.3 | 4.79 | 1.11 | | 2 | 5.43 | 5.92 | 1.09 |
| | 3 | 5.9 | 6.63 | 1.12 | | 3 | 7.44 | 8.17 | 1.10 |
| | 4 | 7.12 | 8.09 | 1.13 | | 4 | 8.97 | 9.94 | 1.11 |

(*) Относительные статистические отклонения данных значений колебались в интервале 0.03 – 0.08

Определение $\bar{\Gamma}$ и $\bar{\beta}$, расчет K_j и k_j . Снимали кривые элюирования радионуклидов ^{144(141)Ce}, ^{152Eu} с коночки, заполненной катионитом Дауэкс-50В Х4, 50–100 меш, в Na-форме, растворами миндалата натрия, содержащими 0, 0.2, 0.4 и 0.6 об. долей ацетона. Высота слоя сорбента в колонке $l = 13$ см, площадь поперечного сечения $S = 0.09$ см², скорость пропускания раствора через колонку $v = 0.2 - 1.0$ мл/мин·см².

Из экспериментальных выходных кривых рассчитывали величины коэффициентов распределения $\bar{\Gamma}$ и эффективных коэффициентов массопередачи $\bar{\beta}$, как описано в [5]. Кинетические коэффициенты рассчитывали исходя из коэффициентов массопередачи по формуле $\bar{k}_j = \bar{\beta}_j d^{1.5} v^{-0.5}$.

Сопоставляя экспериментально найденные зависимости $\bar{\Gamma}([A])$ и $\bar{k}([A])$ (рис. 1, 2) с "теоретическими" (рассчитанными по уравнениям (1, 2)), находили методом наименьших квадратов наиболее вероятные значения параметров K_j и k_j . При этом использовались значения B_j из табл. 1, пересчитанные на необходимую ионную силу раствора по уравнению Дэвиса [6].

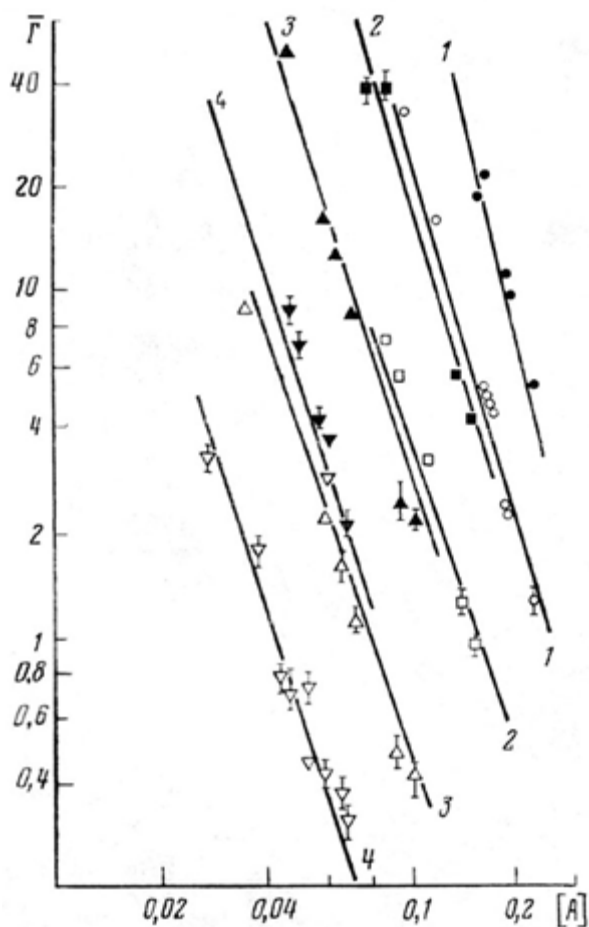


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость коэффициентов распределения ^{144}Ce (зачерненные точки) и ^{152}Eu (незачерненные точки) от концентрации миндалата натрия; 1 – водный раствор, 2 – 4 – смеси, содержащие соответственно 0.2, 0.40 и 0.6 об. долей ацетона.

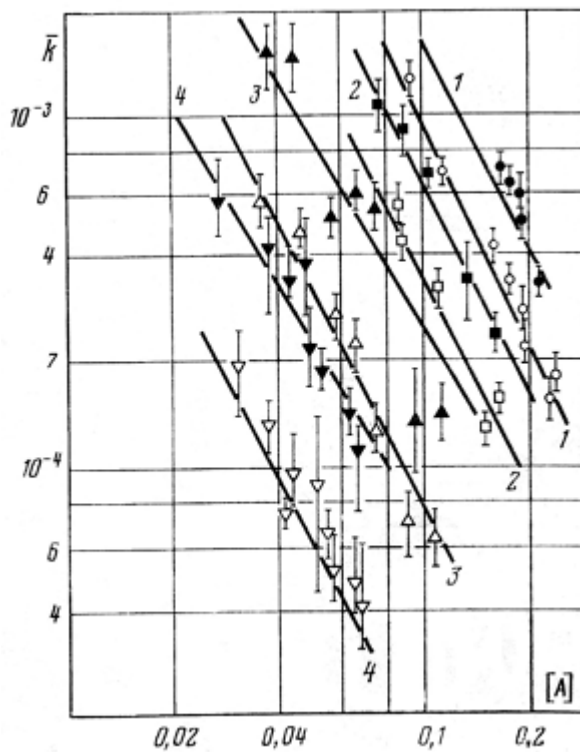


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость кинетических коэффициентов Ce (зачерненные точки) и Eu (незачерненные точки) от концентрации миндалата натрия; 1 – водный раствор, 2 – 4 – смеси, содержащие соответственно 0.2, 0.40 и 0.6 об. долей ацетона.

Предварительные расчеты показали, что уравнения (1, 2) содержат большее число параметров, чем необходимо для адекватного описания экспериментальных зависимостей $\bar{G}([A])$ и $\bar{k}([A])$. Было предположено, что в условиях опытов имеет место преимущественная сорбция (или массоперенос) лишь одной или двух из существующих в растворе комплексных или ионных форм, что позволило в последующих расчетах сократить число слагаемых в уравнениях соответственно до одного или двух. Для каждой выбранной таким образом модели сорбции/массопереноса находили значения остаточных сумм квадратов отклонений. Модель, дающая наименьшие значения дисперсии остатков, принималась как наиболее достоверная.

Обсуждение результатов

Влияние ацетона на константы образования B_j и отношение $B_j^{(Eu)}/B_j^{(Ce)}$. Как видно из табл. 1, с увеличением концентрации ацетона наблюдается упрочнение миндалатных комплексов РЗЭ, однако на величины отношений констант образования одноподтиповых комплексных форм пары Eu/Ce содержание ацетона в растворе значимого влияния не оказывает. Таким образом, растворитель в изученной системе не оказывает дифференцирующего действия на константы комплексообразования, что согласуется с ранее опубликованными данными [4].

Влияние ацетона на константы обмена K_j и их отношение. Подгонка вариантов модели (1) к опытным данным $\bar{\Gamma}([A])$ позволило установить, что в изученных системах, за исключением системы Ce – водные растворы, РЗЭ сорбируются преимущественно в виде комплексных катионов LnA^{2+} и LnA_2^+ , Ce из водного раствора сорбируется в основном в виде Ce^{3+} и CeA^{2+} . Рассчитанные оценки значений констант обмена приведены в табл. 2.

Таблица 2

| Объемная доля ацетона | K_1 | | K_2 | |
|-----------------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| | Ce | Eu | Ce | Eu |
| 0 | 3.0 ± 0.1 | 3.0 ± 0.2 | - | 5.5 ± 0.7 |
| 0.2 | 1.5 ± 0.2 | 2.8 ± 0.6 | 4.6 ± 0.6 | 4 ± 4 |
| 0.4 | 0.8 ± 0.2 | 1.6 ± 0.2 | 1.8 ± 0.3 | 3.0 ± 0.7 |
| 0.6 | 0.9 ± 0.2 | 1.6 ± 0.2 | 0.5 ± 0.2 | 1.0 ± 0.5 |

Примечания: для Ce в водном растворе определена оценка константы $K_0 = 2.1 \pm 0.2$; интервальные значения указаны при доверительной вероятности 0.8.

Из данных табл. 2 следует:

- в растворах с постоянным значением $[A]$ величины K_j уменьшаются, т.е. органический растворитель смещает равновесие обмена комплексных катионов РЗЭ на противоион Na^+ в сторону сорбции последнего;
- сорбция катионных форм, содержащих большее число лигандов, снижается более заметно;
- в растворах с концентрацией ацетона до об. доли 0.4 имеют место соотношения: $K_0 < K_1$, $K_1 < K_2$, т.е. избирательность сорбции катиона LnA_j ($j = 0, 1, 2$) увеличивается по мере увеличения его заряда.

Наблюдаемые закономерности согласуются с представлениями о селективности ионного обмена как результате конкуренции обменивающихся ионов за фазу, обеспечивающую лучшие условия сольватации [7].

Влияние ацетона на кинетические коэффициенты k иллюстрирует рис. 2. Из анализа зависимости $k([A])$ способом, описанным в экспериментальной части, найдено, что массоперенос в фазе внешнего раствора вероятнее всего осуществляется

двухзарядным комплексом LnA^{2+} . Наблюдаемое быстрое уменьшение значений k с ростом концентрации ацетона связано с увеличением прочности комплексов в водно-органической среде, т.е. с уменьшением доли участвующих в массопереносе комплексных катионов LnA^{2+} .

Влияние ацетона на фактор разделения α удобно проследить, сравнивая значения α при фиксированном коэффициенте распределения менее сорбируемого компонента. На рис. 3, иллюстрирующем зависимость $\alpha([A])$ при различном содержании органического растворителя, кружками отмечены точки, отвечающие $\bar{\Gamma}_{Eu} = 1$. Пунктирная линия, соединяющая отмеченные точки, показывает, что возрастание факторов разделения РЗЭ в системе достигается увеличением концентрации органического растворителя при одновременном уменьшении концентрации комплексообразователя. Наблюдаемое явление объясняется следующим образом.

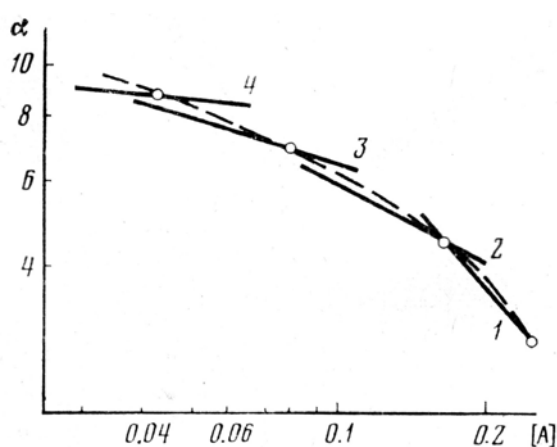


Рис. 3. Зависимость фактора разделения $^{144}\text{Ce}/^{152}\text{Eu}$ от концентрации миндалата натрия: 1 – водный раствор, 2–4 – смеси, содержащие соответственно 0.2, 0.4 и 0.6 об. долей ацетона. Точками на пунктирной кривой отмечены значения α при $\bar{\Gamma}_{Eu} = 1$.

Сомножитель (II) уравнения (1) есть монотонно возрастающая функция концентрации лиганда $[A]$, его максимальное значение достигается при $[A] \rightarrow \infty$ и равно отношению констант образования анионных комплексов разделяемых лантаноидов $B_4^{(1)}/B_4^{(2)}$. Сомножитель (I), зависящий от констант обмена положительно заряженных комплексных форм LnA_j , монотонно уменьшается с ростом $[A]$. Расчеты по данным табл. 1 показывают, что в условиях опыта РЗЭ присутствуют в растворе в основном в виде LnA_3^0 , LnA_4^- . С изменением состава растворителя сомножитель (II) изменяется мало по сравнению с сомножителем (I), и характер зависимости $\alpha([A])$ обусловлен в основном избирательностью обмена однотипных комплексных форм РЗЭ.

Таблица 3

| Объемная доля ацетона | $[A]$ | α при $\bar{\Gamma}_{Eu} = 1$ | (I)* | (II)* | $(K_1^{(2)}/K_1^{(1)})^2$ | $K_2^{(2)}/K_2^{(1)}$ |
|-----------------------|-------|--------------------------------------|------|-------|---------------------------|-----------------------|
| 0 | 0.245 | 2.8 | 8.2 | 0.34 | 1.1 ± 0.2 | - |
| 0.2 | 0.155 | 4.4 | 7.6 | 0.58 | 3.5 ± 0.5 | 0.9 ± 0.5 |
| 0.4 | 0.079 | 6.7 | 7.8 | 0.85 | 4.0 ± 1.1 | 1.6 ± 0.5 |
| 0.6 | 0.042 | 8.7 | 7.5 | 1.16 | 3.2 ± 0.4 | 1.9 ± 1.0 |

(*) – сомножители в уравнении (1).

В табл. 3 сопоставлены значения α в растворах с различным содержанием ацетона при $\bar{\Gamma}_{Eu} = 1$ с рассчитанными значениями сомножителей (I), (II) уравнения (1) и отношениями констант обмена $(K_1^{(2)}/K_1^{(1)})^2$ и $K_2^{(2)}/K_2^{(1)}$. Как видно из таблицы, в водном растворе ионит практически не проявляет избирательности по отношению к обмену комплексных миндалатов РЗЭ, но при добавлении ацетона избирательность обмена возрастает.

Итак, установлено, что роль органического растворителя в изменении селективности сорбции РЗЭ из растворов комплексообразующих реагентов, по крайней мере, в изученной системе, непосредственно связана с процессами, происходящими в фазе ионита, а не во внешнем растворе (как это представлялось в работах [2] – в виде "дифференцирующего действия растворителя на прочность комплексов"), и данное обстоятельство необходимо учитывать в дальнейших исследованиях.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила
23. 07. 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. *О. Войтех, Викт. И. Спицин*, Докл. АН СССР, **136**, 339, 1961.
2. *J. Alexa*, Coll. Czechosl. Chem. Comm., **30**, 2344, 2361, 2368, 1965.
3. *И. О. Богатырев, К. Б. Заборенко, Н. Л. Малыгина*, в сб. Производство изотопов, Атомиздат, М., 1973, с. 63.
4. *В. В. Цибанов, И. О. Богатырев, К. Б. Заборенко*, Корд. химия, **2**, 234, 1976.
5. *К. Б. Заборенко, В. В. Цибанов, И. О. Богатырев*, Ж. физ. химии, **50**, 1254, 1976.
6. *C. W. Davies*, j. Chem. Soc., 2093, 1938.
7. *Р. М. Даймонд, Д. К. Уитней*, в сб. Ионный обмен, гл. 4, "Мир", М., 1968.