

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 543.544

СОРБЦИЯ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ НА АНИОНООБМЕННОЙ СМОЛЕ
В РАСТВОРЕ АЦЕТАТА АММОНИЯ

© 2020 г. Н. А. Мирзаев^{a,b,*}, А. П. Маринова^a, Х. Ф. Маммадов^b, Н. Т. Темербулатова^a,
Я. Коземпель^c, Д. В. Философов^a

^aОбъединенный институт ядерных исследований, 141980, Дубна, Россия

^bИнститут радиационных проблем, Национальная академия наук Азербайджана, AZ 1143, Баку, Азербайджан

^cЧешский технический университет, отдел ядерной химии, 11519, Прага, Чехия

*e-mail: mirzayev-nicat@mail.ru

Поступила в редакцию 10.06.2019 г.

После доработки 28.08.2019 г.

Принята к публикации 17.09.2019 г.

Представлены коэффициенты распределения на анионообменной смоле Dowex 1×8 для 60 элементов в среде ацетата аммония в диапазоне концентраций от 0.1 до 5.0 М. Полученные значения K_d показаны в виде периодической таблицы элементов. Предложен ряд возможностей разделения элементов для этой системы.

Ключевые слова: коэффициенты распределения, анионообменная смола, масс спектрометр, ацетат аммония

DOI: 10.31857/S0044453720060175

Ионообменные смолы доказали свою значимость для сорбции и разделения элементов в различных средах [1–10]. Эти смолы часто используются при разделении и кондиционировании различных радионуклидов для синтеза радиофармацевтических препаратов, применяемых для диагностики и терапии в ядерной медицине.

Ацетат аммония часто используется в качестве буфера для связывания радионуклида с хелатором, который в свою очередь способствует связыванию радионуклида с активной частью (пептид, антитело и т.п.) радиофармацевтического препарата [11–16]. Обычно ацетатная среда химически и биологически не вредна для организма. Целесообразно рассмотреть сорбционное поведение широкого круга элементов в этой среде.

Данные по коэффициентам распределения в растворах ацетата аммония были доступны только для катионообменной смолы [17, 18]. Чтобы обеспечить основу для планирования будущих экспериментов был проведен общий обзор сорбционного поведения элементов на анионообменной смоле в среде ацетата аммония. В данной работе были определены коэффициенты распределения для 60 элементов в растворе ацетата аммония на анионообменной смоле Dowex 1×8.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и методы

Анализ на количество элементов проводили на масс-спектрометре (X7, Thermo Scientific, США), имеющим стандартные параметры: радиочастотный (РЧ) генератор мощностью 1250 Вт; распылитель PolyCon; расход плазмообразующего Ar – 12 л/мин; вспомогательный расход Ar – 0.9 л/мин; скорость потока Ar в распылитель – 0.9 л/мин и скорость потока анализируемого образца – 0.8 мл/мин.

Анионообменная смола Dowex 1×8 в Cl⁻-форме, содержащая 8% ДВБ, характеризуется вододерживающей способностью от 39 до 45% и общей обменной емкостью – 1.2 мэкв/мл [19].

Перед использованием анионита смолу из Cl⁻-формы переводили в CH₃COO⁻-форму: смолу промывали 4 М раствором HCl, 4 М раствором CH₃COONH₄ и затем бидистиллированной водой. После чего смолу сушили на воздухе 72 ч при комнатной температуре.

Для приготовления исходных растворов использовали три набора многоэлементных стандартов (табл. 1).

Многоэлементный стандарт (А) – элементы содержатся в 0.3 М азотной кислоте.

Таблица 1. Многоэлементные стандарты

Стандарты	Элементы
A	Al, As, Ba, Be, B, Cd, Ce, Cs, Cr, Co, Cu, Dy, Er, Eu, Gd, Ga, Ho, In, La, Pb, Li, Lu, Mn, Nd, Ni, Re, Rb, Sm, Sc, Se, Sr, Tl, Th, U, V, Yb, Y, Zn
B	Sb, Ge, Hf, Mo, Nb, Si, Ag, Ta, Te, Sn, Ti, W, Zr
C	Au, Ir, Os, Pd, Pt, Rh, Ru

Многоэлементный стандарт (B) – элементы содержатся в 0.3 М азотной кислоте + следы HF.

Многоэлементный стандарт (C) – элементы содержатся в 0.6 М соляной кислоте.

Коэффициенты распределения (K_d)

Коэффициент распределения определяли по уравнению:

$$K_d = \frac{C_1}{C_2} = \frac{(C_B - C_A)/W}{C_A/V}. \quad (1)$$

C_1 – равновесная концентрация элементов в твердой фазе, C_2 – равновесная концентрация элементов в жидкой фазе (то есть в растворе); C_B – элементная концентрация раствора в мкг/мл до установления равновесия; C_A – элементная концентрация раствора в мкг/мл после установления равновесия; W – масса сухой смолы DOWEX в граммах; V – объем раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ в миллилитрах [2, 6].

Метод определения K_d

Приготовление образцов. Для определения коэффициентов распределения по 2 мл каждого из стандартов (A, B + C) выпаривали до сухой соли (рис. 1). Каждый из образцов соли растворяли в 2 мл 0.1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ и использовали в качестве первичных растворов (I и II).

Также готовили вспомогательный раствор 6 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Вторичные растворы объемом 3 мл готовили добавлением к 0.25 мл первичного раствора вспомогательного раствора и воды. Полученные вторичные растворы имели концентрации – 0.1, 0.3, 1, 2, 3, 4 и 5 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ (рис. 1).

Затем по 1 мл вторичных растворов добавляли к каждому образцу, содержащему 50 мг смолы. Образцы оставляли для достижения равновесия в течение 24 ч и периодически встряхивали.

Приготовление образцов для масс-спектрометра. После достижения равновесия из каждого образца отбирали по 0.5 мл аликвотного раствора, к которому добавляли 0.1 мл 14 М азотной кислоты и разбавляли деионизированной водой до 5 мл.

Концентрации в приготовленных образцах измеряли на масс-спектрометре с индуктивно связанной плазмой.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 2 показаны определенные нами коэффициенты распределения для 60 элементов на анионообменной смоле Dowex 1×8 при различных концентрациях раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

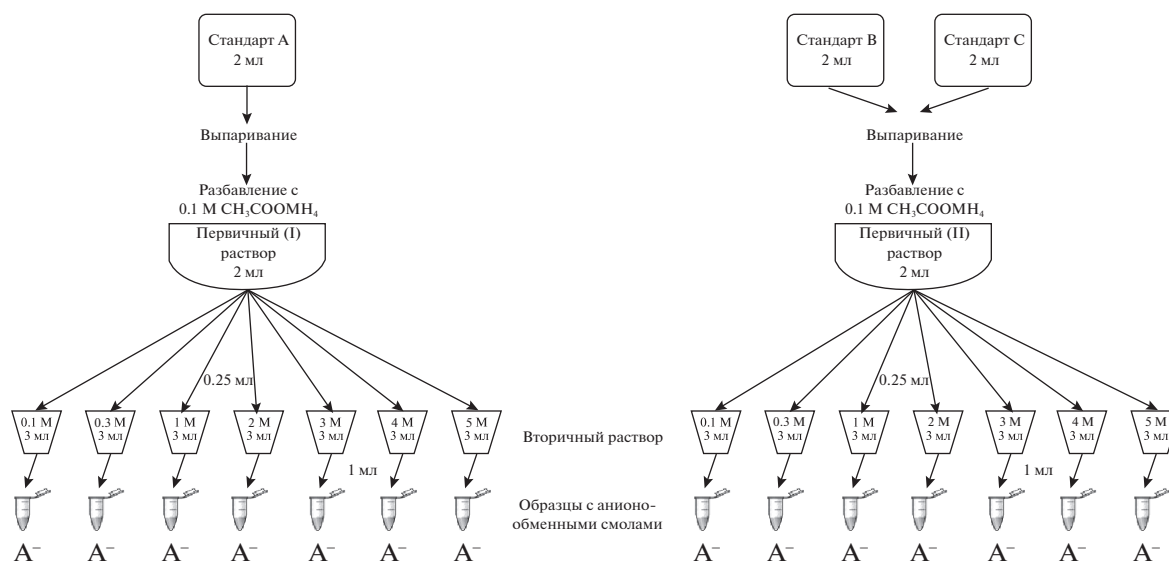


Рис. 1. Схема процедуры определения K_d .

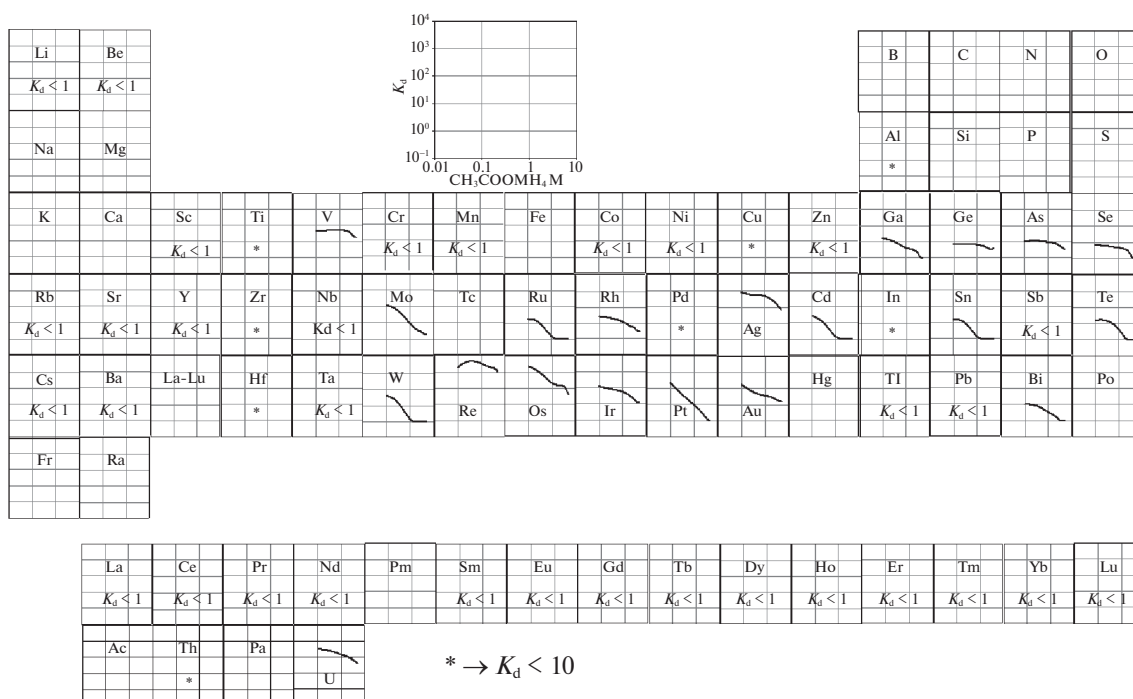


Рис. 2. Коэффициенты распределения (K_d) 60 элементов в логарифмическом масштабе на анионообменной смоле Dowex 1x8 в зависимости от концентрации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$.

Щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные металлы (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Для всех концентраций раствора ацетата аммония коэффициенты распределения одновалентных щелочных металлов: Li, Rb и Cs, а также двухвалентных щелочно-земельных металлов: Be, Sr, Ba меньше единицы ($K_d < 1$).

Трехвалентные лантаноиды: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb и Lu, а также родственные по свойствам им элементы – Y и Sc, не адсорбируются на смоле.

По-видимому, все эти элементы существуют в виде положительных ионов в исследуемых растворах ацетата аммония, поэтому на анионообменной смоле не происходит практически никакого удержания, что согласуется с данными по сорбции на анионите в растворах уксусной кислоты [20].

Переходные металлы (Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Mo, Tc, Ag, Cd, Hf, Ta, W, Re, Au, Hg)

Ti, Zr и Hf показывают слабую сорбцию на смоле со значениями $K_d < 10$. В таких средах для этих элементов весьма вероятны процессы гидролиза. Во всем интервале концентраций раствора ацетата аммония ванадий показывает удерживание на смоле. Известно, что в водном растворе V образует два анионных комплекса, таких как

$[(\text{VO})_2(\text{OH})_5]^-$ и $[(\text{VO})_2(\text{OH})_6]^{2-}$ при $\text{pH} > 5$ [21]. В отличие от ванадия Nb и Ta не показывают адсорбции на смоле, видимо из-за того, что они не образуют отрицательно заряженных соединений.

В диапазоне низких концентраций соли Ag показывает наиболее высокую сорбцию. Известно, что ацетат серебра обладает незначительной растворимостью в водной среде. Сорбцию Ag можно связать с формированием нейтральных форм CH_3COOAg [22, 23]. Анионообменная смола имеет пористую форму и поэтому нейтральные молекулы могут сорбироваться непосредственно внутри смолы. Au также в низких концентрациях соли показывает значительную сорбцию. С увеличением концентрации раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ значения K_d для Ag и Au уменьшаются. Cu показывает некоторую задержку на смоле со значениями $K_d < 10$.

Cr, Mn, Co, Ni и Zn образуют катионные комплексы в ацетатном растворе [24]. Коэффициенты распределения для этих элементов меньше единицы ($K_d < 1$). В низких концентрациях раствора Mo и W хорошо сорбируются на анионообменной смоле. Наблюдалось уменьшение значений K_d для Mo и W с увеличением концентрации раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Аналогичная тенденция наблюдается для Cd.

Высокую адсорбцию Re на смоле во всем диапазоне концентраций раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ мож-

но объяснить хорошей сорбцией иона $[\text{ReO}_4]^-$, образующегося в водных растворах. При низкой концентрации соли значение K_d достигает 10^3 .

Платиновые металлы (Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt)

Os показывает высокую адсорбцию при низких концентрациях, значение K_d для него при 0.1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ превышает 2300. Другие платиновые металлы демонстрируют тенденцию к уменьшению K_d с увеличением концентрации $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. Адсорбция Pd существенно ниже на смоле. Вероятно, происходит образование нейтральных ацетатных комплексов палладия, не удерживаемых сорбентом [25].

Постпереходные металлы (Al, Ga, In, Sn, Tl, Pb, Bi)

Al и In проявляют слабые адсорбционные свойства во всем диапазоне концентраций соли. В ацетатных водных средах Al обычно образует положительные ионы, такие как $[\text{Me}(\text{O}_2\text{CCH}_3)]^{2+}$ и $[\text{Me}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2]^+$, это объясняет его слабую сорбцию на анионообменной смоле [23, 26]. Значения K_d для Al и In варьируются в пределах от 1 до 10.

Tl демонстрирует адсорбционное поведение, подобное одновалентным щелочным металлам, не адсорбируясь на смоле. Ga показывает слабую сорбцию на смоле, с увеличением концентрации значение K_d уменьшается до единицы. Pb не адсорбируется на смоле. Уменьшение K_d с увеличением концентрации раствора также наблюдается у таких постпереходных металлов как Sn и Bi.

Полуметаллы (B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te, Po)

Обычно в водных средах эти элементы образуют нейтральные формы. Возможно поэтому исследуемые нами полуметаллы показывают низкую сорбцию на смоле во всем диапазоне концентраций раствора. Sb не показывает какой-либо сорбции на смоле.

Элементы актинидной группы (Ac, Th, Pa, U)

Была изучена сорбция актинидов – U(VI) и Th(IV) на смоле. При низкой концентрации солей U проявляет хорошую сорбцию. Это можно объяснить хорошо известными ацетатными комплексами урана составов $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_3]^-$ и $[\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{COO})_4]^2$ [20]. Th показывает слабую сорбцию на смоле, значение K_d для него не превышает 10. Сорбционное поведение четырехвалентного Th на смоле схоже с поведением Zr и Hf.

Варианты возможных разделений элементов на анионите в среде ацетата аммония

В этой системе особо выделяется сорбция Re, Mo, W, Ag и U. Используя наши данные можно рассматривать их разделение от большинства изученных элементов. Отделение U от Th может быть проведено в достаточной степени путем использования неконцентрированных растворов ацетата аммония, удерживающих U и элюирующих Th. Эта система позволяет разделить Ag и Au от Cu, Ni, Pb и Zn. Последние могут быть элюированы со смолы первыми с использованием растворов с низкими концентрациями соли.

Большинство переходных, платиновых, постпереходных металлов, а также полуметаллов демонстрируют удержание на анионообменной смоле. Анионит можно применять для разделения элементов данных групп от элементов, не сорбируемых в системе.

У можно разделять от Nb и Ta в широком диапазоне концентраций рассматриваемых растворов. Также можно интересно рассмотреть отделение Cd от щелочно-земельных элементов. Щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные элементы могут быть успешно очищены от сорбирующихся элементов путем элюирования в данной системе.

Таким образом, за редким исключением коэффициенты распределения на анионите Dowex 1×8 для большинства элементов уменьшаются с увеличением концентрации раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$. По значениям K_d на анионообменной смоле Dowex 1×8 в растворах ацетата аммония элементы можно разделить на четыре группы: а) Максимальные значения $K_d < 1$, не сорбируемые элементы – щелочные, щелочно-земельные и редкоземельные элементы, Cr, Mn, Co, Ni, Zn, Nb, Ta, Tl, Pb, Sb. Эти элементы, по-видимому, образуют отрицательные ионы с ацетатом.

б) Максимальные значения $K_d < 10$, элементы, показывающие слабую сорбцию во всем диапазоне концентраций раствора $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ – Ti, Zr, Hf, Pd, Cu, Al, In, Ge, Bi, As, Se, Te, Th.

в) Максимальные значения K_d от 10 до 100, элементы, проявляющие хорошую сорбцию – V, Ru, Rh, Cd, Ga, Sn.

г) Максимальные значения $K_d > 100$, элементы, проявляющие сильную сорбцию – W, Mo, U, Re, Ag, Au, Ir, Pt, Os.

Авторы работы выражают благодарность Институту проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов (ИПТМ) РАН (Черноголовка) за проведение МС-ИСП измерений, а также за финансовую поддержку данного проекта в рамках программы сотрудничества между Объединённым институтом ядерных исследований (ОИЯИ) и Чешской Республикой по теме 03-2-1100-2010/2018.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Berman S.S., McBryde W.A.E.* // *Can. J. Chem.* 1958. V. 36. № 5. P. 835.
<https://doi.org/10.1139/v58-122>
2. *Strelow F.W.E.* // *Anal. Chem.* 1960. V. 32. № 9. P. 1185.
<https://doi.org/10.1021/ac60165a042>
3. *Strelow F.W.E., Victor A.H., Zyl C.R., Elof C.* // *Anal. Chem.* 1971. V. 43. № 7. P. 870.
<https://doi.org/10.1021/ac60302a015>
4. *Faris J.P.* // *Anal. Chem.* 1960. V. 32. № 4. P. 520.
<https://doi.org/10.1021/ac60160a019>
5. *Ichikawa F., Uruno S., Imai H.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1961. V. 34. № 7. P. 952.
<https://doi.org/10.1246/bcsj.34.952>
6. *Pourmand A., Dauphas N.* // *Talanta.* 2010. V. 81. № 3. P. 741.
<https://doi.org/10.1016/j.talanta.2010.01.008>
7. *Nelson F., Michelson D.C.* // *J. Chromatogr. A.* 1966. V. 25. P. 414.
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(01\)98260-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(01)98260-3)
8. *Marsh S.F., Alarid J.E., Hammond C.F. et al.* // *Los Alamos Sci. Lab. Rep.* 1978. LA-7083. No. February.
9. *Nelson F., Rush R.M., Kraus K.A.* // *J. Am. Chem. Soc.* 1960. V. 82. № 2. P. 339.
<https://doi.org/10.1021/ja01487a021>
10. *Marinov G., Marinova A., Milanova M. et al.* // *Solvent Extr. Ion Exch.* 2017. V. 35. № 4. P. 280.
<https://doi.org/10.1080/07366299.2017.1336404>
11. *Harris T.D., Sworin M., Williams N. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 1999. V. 10. № 5. P. 808.
<https://doi.org/10.1021/bc9900237>
12. *Baimukhanova A., Radchenko V., Kozempel J. et al.* // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 2018. V. 316. № 1. P. 191.
<https://doi.org/10.1007/s10967-018-5730-7>
13. *Cai H., Li Z., Huang C-W. et al.* // *Nucl. Med. Biol.* 2010. V. 37. № 1. P. 57.
<https://doi.org/10.1016/j.nucmedbio.2009.09.001>
14. *Lewis M.R., Reichert D.E., Laforest R. et al.* // *Nucl. Med. Biol.* 2002. V. 29. № 6. P. 701.
[https://doi.org/10.1016/s0969-8051\(02\)00330-x](https://doi.org/10.1016/s0969-8051(02)00330-x)
15. *Mueller D., Klette I., Baum R.P. et al.* // *Bioconjug. Chem.* 2012. V. 23. № 8. P. 1712.
<https://doi.org/10.1021/bc300103t>
16. *Therapeutic Radionuclide Generators: ⁹⁰Sr/⁹⁰Y and ¹⁸⁸W/¹⁸⁸Re Generators.* Tec. reports. 2009. № 470. P. 233. Printed by IAEA.
17. *Strelow F.W.E., Weinert C.H.S.W.* // *Talanta.* 1970. V. 17. № 1. P. 1.
[https://doi.org/10.1016/0039-9140\(70\)80044-3](https://doi.org/10.1016/0039-9140(70)80044-3)
18. *Mirzayev N., Marinov G., Marinova A. et al.* // *J. Rad. Res.* 2018. V. 5. № 2.
19. *DOWEX™ Fine Mesh Spherical Ion Exchange Resins For Fine Chemical and Pharmaceutical Column Separations.* Tec. report of the Lenntech company. www.lenntech.com
20. *Marhol M.* *Ion Exchangers in Analytical Chemistry. Their Properties and use in Inorganic Chemistry.* Els. Scien. Pub. Com. 1982. V. 14. 585 p.
21. *Gillard R.D., McCleverty J.A.* *Comprehensive coordination chemistry.* Els. Pergamon Press. 1987. V. 3. 1601 p.
22. *Macdougall F.H.* // *J. Phys. Chem.* 1942. V. 46. № 7. P. 738–747
<https://doi.org/10.1021/j150421a008>
23. *Macdougall F.H., Topol L.E.* // *J. Phys. Chem.* 1952. V. 56. № 9. P. 1090.
<https://doi.org/10.1021/j150501a014>
24. *Caminiti R., Cucca P., Monduzzi M. et al.* // *J. Chem. Phys.* 1984. V. 81. № 1. P. 543.
<https://doi.org/10.1063/1.447336>
25. *Kragten D.D., Van Santen R.A., Crawford M.K. et al.* // *Inorg. Chem.* 1999. V. 38. № 2. P. 331.
<https://doi.org/10.1021/ic980399g>
26. *Shock L.E., Koretsky C.M.* // *Geochem. et Cosmochim. Acta.* 1993. V. 57. № 20. P. 4899.
[https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90128-J](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90128-J)