

К-53

892



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Кноблох, Жень Дэ-хоу

892

РАЗДЕЛЕНИЕ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

Дубна 1962 год

В. Киоблох, Жень Дэ-хоу

892

РАЗДЕЛЕНИЕ БАРИЯ И СТРОНЦИЯ
МЕТОДОМ ЭЛЕКТРОФОРЕЗА НА БУМАГЕ

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

1350/5 48

Задачей настоящей работы явилось подробное исследование возможности разделения стронция и бария методом электрофореза на бумаге в среде нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот. Мы предполагали, что разделение будет хорошим за счет большой разности констант комплексообразования. Кроме того, условия образования комплексов бария и стронция с нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотами были ранее исследованы^{/1/}, поэтому данная система была подходящей для проверки отношений между комплексообразованием и электрофоретической подвижностью.

Разделением щелочноземельных элементов уже раньше занимался ряд авторов^{/2,3,4/}, которые исследовали условия разделения этих элементов в разных средах.

Предварительные расчеты области разделения

Рассмотрим реакцию общего вида:



для которой константа равновесия $K' = \frac{[Me X] [H]^{ab}}{[Me][H_b X]^a}$. ([] выражают активность ионов). Как следует из работ Ковсдена и др.^{/5/}, для вещества, которое присутствует в растворе для электрофореза в двух видах с разными зарядами, можно написать уравнение для суммарной подвижности в виде:

$$u = \frac{u_{Me} [Me] + u_{Me X} [Me X]}{[Me] + [Me X]} \quad (1)$$

где u - суммарная подвижность, u_{Me} - подвижность Me^{n+} , $u_{Me X}$ - подвижность $Me X^{(n-m-ab)-}$. Подставляя значение K' в уравнение (1), получим

$$u = \frac{u_{Me} [H]^{ab} + u_{Me X} K [HX]^a}{[H]^{ab} + K [HX]^a} \quad (2)$$

Простым преобразованием и логарифмированием находим:

$$\lg \frac{u - u_{Me}}{u_{Me X} - u} = \lg K' + a \lg c + a b p H \quad (3)$$

c - концентрация $H_b X$, $[HX]$ - активности.

Это - уравнение кривой, середина которой лежит в области

$$pH_{(c)} = -\frac{1}{ab} \lg K' - \frac{1}{b} \lg c, \quad b \neq 0. \quad (4)$$

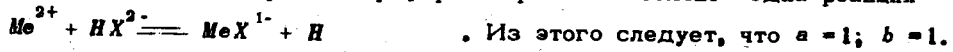
Подвижности химически похожих ионов приблизительно равны между собой

$$u_{Me_1} \approx u_{Me_2} \quad u_{Me_1 X} \approx u_{Me_2 X}$$

Отсюда следует, что наилучшее разделение будет в области рН, ограниченной двумя рН, рассчитанными по формуле (4) для Me_1 и Me_2 .

Расчет области разделения для нитрилотриуксусной кислоты

Предположим, что при электрофорезе протекает только одна реакция



Для расчета равновесных констант мы используем данные по константам устойчивости и константам диссоциации кислоты /1,6/

$$\lg K'_{(Ba)} = -4,91$$

$$\lg K'_{(Sr)} = -4,75.$$

За концентрацию C в уравнении (4) мы предварительно примем аналитическую концентрацию. Тогда

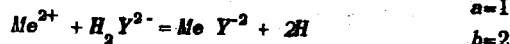
$$pH_{(Sr)} = 4,7 + 1,3 = 6,0$$

$$pH_{(Ba)} = 4,9 + 1,3 = 6,2.$$

Можно ожидать, что наилучшие разделения получатся в области $pH \approx 6,1$.

Расчет области разделения для этилендиаминтетрауксусной кислоты

Предположим, что протекает реакция



$$b=2$$

Константы равновесий

$$K'_{(Sr)} = -7,79$$

$$K'_{(Ba)} = -8,66.$$

Можно рассчитать области рН

$$pH_{(Ba)} = \frac{1}{2} 8,66 + \frac{1}{2} 1,3 = 4,98$$

$$pH_{(Sr)} = \frac{1}{2} 7,79 + \frac{1}{2} 1,3 = 4,54$$

В среде этилендиаминтетрауксусной кислоты можно ожидать разделение в области $pH \approx 4,8$. Как вытекает из констант диссоциации нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот, в рассчитанных областях pH при приближенной оценке можно пренебречь другими формами этих кислот.

Экспериментальная часть

В опытах применялись 0,05 м растворы нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислот 0,1 м по уксусной кислоте. pH раствора устанавливалось прибавлением 1 м раствора $NaOH$ и измерялось с помощью pH -метра со стеклянным электродом. Точность измерения приблизительно $\pm 0,05$ pH . Нулевая подвижность определялась с помощью глюкозы (раствор 50 мг/мл), которая после опыта была проявлена фталевоанилиновым индикатором при 110° . Приблизительно 1 μ л 0,05м раствора бария и стронция наносились на бумагу и после опыта проявлялись раствором родизоната натрия. Опыты проводились в установке для электрофореза между стеклянными пластинками. Размер полоски бумаги ватман № 4 был взят 4 x 34 см. Бумага через целлофан была соединена с вапочками для электродов. Применяемое напряжение составляло 600 в и время электрофореза - 30 мин. Подвижность ионов на бумаге рассчитывалась по формулам Кункеля и Тисселя^{17/}.

Результаты

Найденная зависимость подвижности ионов Ba и Sr от величины pH раствора в среде нитрилотриуксусной кислоты изображена на рис. 1. Видно, что переходная область лежит между значениями pH от 6,0 до 8,0. Середина - 7,0 (рассчитано 6,1).

Из рисунка следует, что в этих условиях нельзя достигнуть эффективного разделения.

На рис. 2 кривые *a, b* показывают влияние pH на подвижность ионов стронция и бария в среде этилендиаминтетрауксусной кислоты. Очевидно, что подвижность ионов при небольших pH мала в сравнении с подвижностью в среде нитрилотриуксусной кислоты. С помощью хроматографии на бумаге удалось доказать, что в этих условиях в кислой области происходит большая сорбция.

Вероятно, это связано с малой растворимостью этилендиаминтетрауксусной кислоты и результаты, полученные в 0,01 м растворе, соответствуют подвижности свободных ионов из рисунка 1.

Кривая С на рис. 2 построена с учетом поправки на адсорбцию *Вв* на бумаге. Из кривой "С" видно, что переходная область лежит в интервале pH=5,0 и pH=6, середина pH=5,5 (рассчитано нами = 4,8) и что в этих условиях можно разделить барий и стронций. Результаты эксперимента мы использовали для расчета величины *a* и *b* из уравнения (5).

График 3 показывает зависимость логарифма концентрации от

$$\lg \frac{u - u_{Me}}{u_{Mx} - u}$$

Из графика видно, что тангенс прямой приблизительно равен 1. График 4 показывает зависимость pH от

$$\lg \frac{u - u_{Me}}{u_{Me} \cdot x^u} - \lg c$$

В этом случае была сделана поправка на разные формы ионов этилендиаминтетрауксусной кислоты. Тангенс равен приблизительно 2, что показывает на 2 водородных иона, вытесненных при этой реакции.

З а к л ю ч е н и е

1. Показана возможность приблизительного расчета области pH, пригодной для разделения бария и стронция электрофорезом на бумаге в нитрилотриуксусной и этилендиаминтетрауксусной кислотах.
2. Показана возможность разделения бария и стронция в области pH=5,3 при концентрации этилендиаминтетрауксусной кислоты 0,05 м в буферном растворе уксусной кислоты за время 30 минут.
3. Показана возможность использования электрофореза на бумаге для проверки приблизительных соотношений при образовании комплекса.

В заключение считаем своим долгом выразить благодарность А.И. Климовской за помощь в экспериментальной работе и Л.К. Тарасову за помощь при подготовке работы в печать.

Л и т е р а т у р а

1. Р.Пршибил. Комплексоны в химическом анализе. Изд. Инстр.лит. Москва, 1960.
2. T.R.Sato, H.N.Diamond, W.P.Norris, H.H.Strain. J. Am. Chem. Soc. 74, 6154 (1952).
3. M.Maki. Japan Analyst 4, 21 (1955).
4. A.K.Majumdar, B.R.Singh. Anal. Chim. Acta 20, 275 (1959).
5. R.Consden, A.H.Gordon, A.I.P.Martin. Biochem. J. 40, 33 (1946).
6. К.Б. Яцимирской, В.П. Васильев. Константы нестойкости комплексных соединений. Изд. Академии наук СССР, 1960.
7. H.G.Kunkel, A.Tiselius. J. Gen. Physiol. 35, 89 (1951).

Рукопись поступила в издательский отдел
12 января 1962 года.

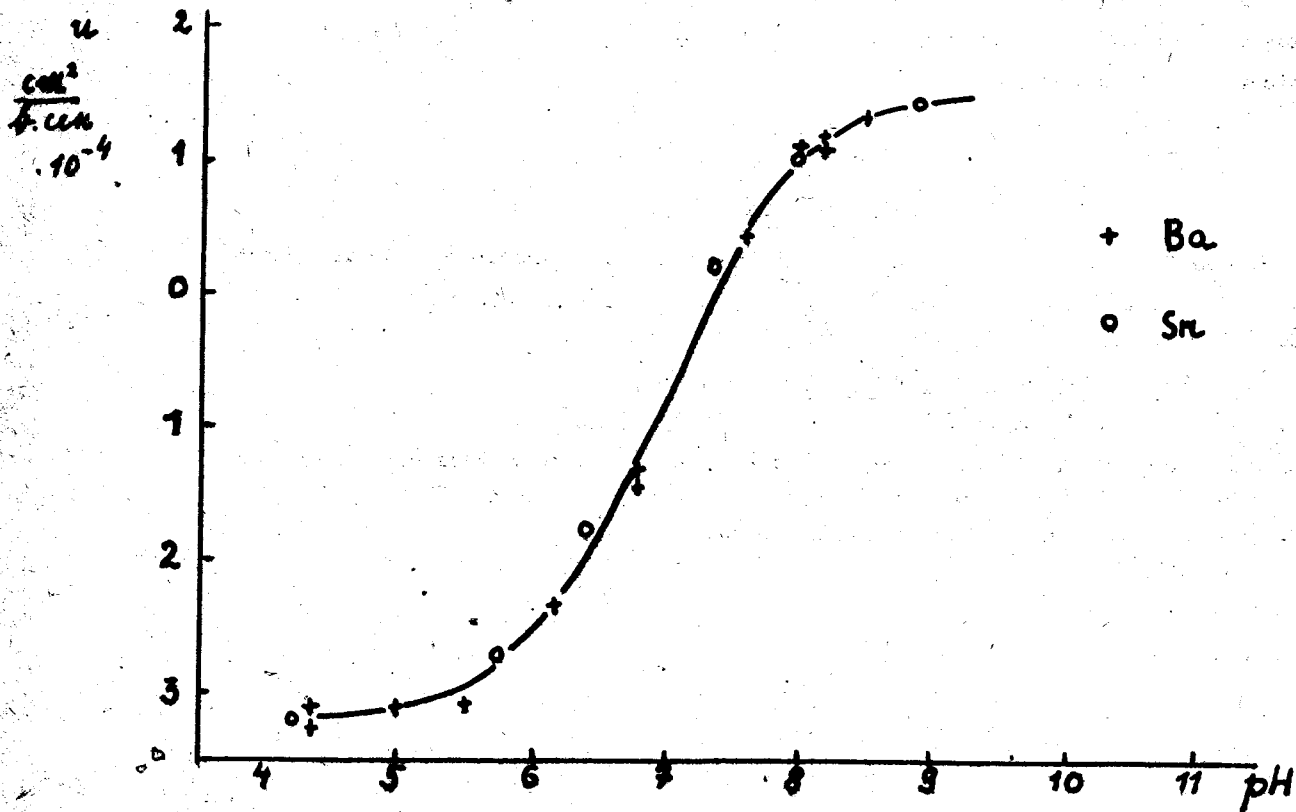


Рис. 1. Зависимость подвижности бария и стронция от pH в среде нитротриуксусной кислоты.

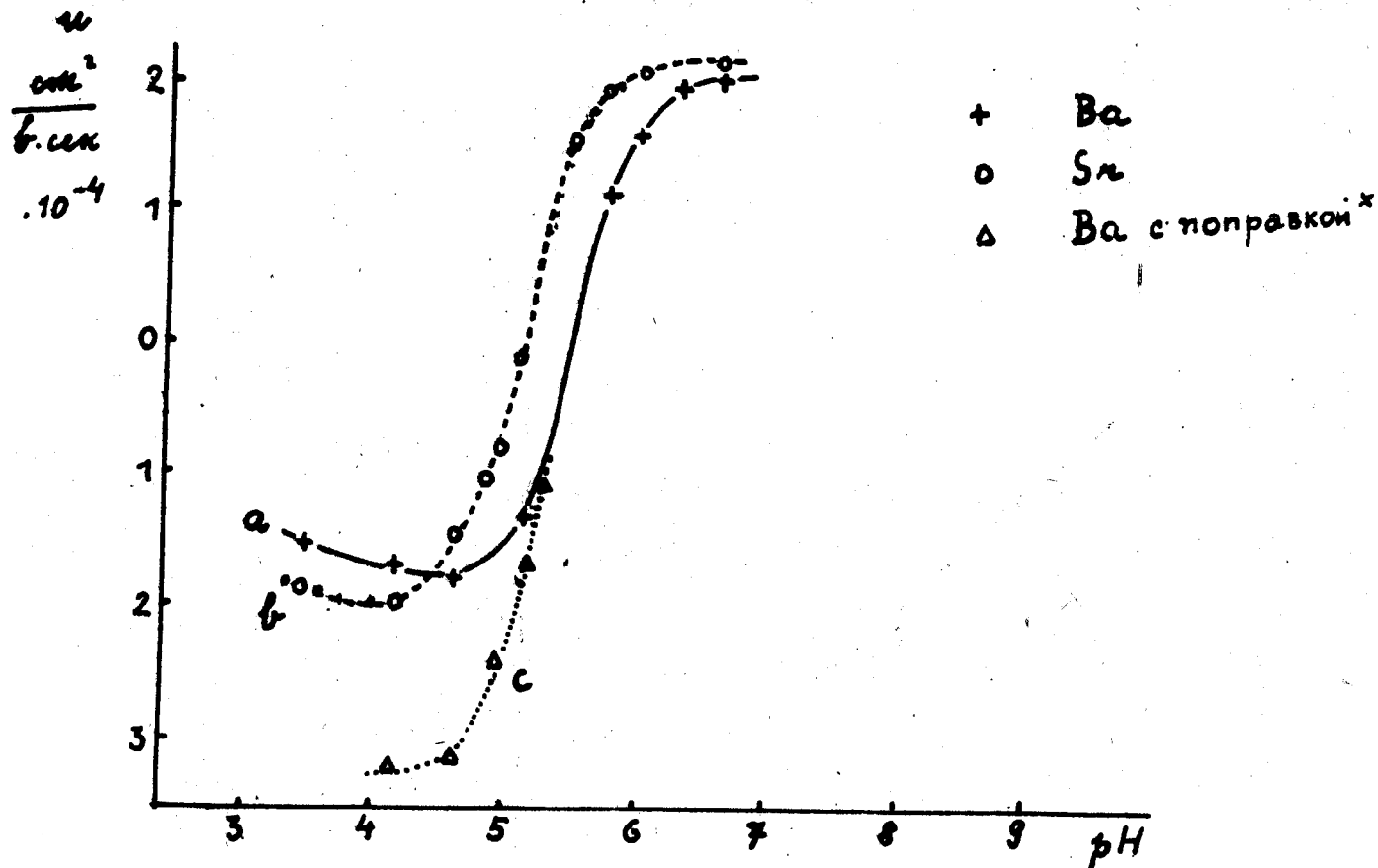


Рис. 2. Зависимость подвижности бария и стронция от pH в среде этилендиамин-тетрауксусной кислоты. Поправка сделана по формуле $u_{\text{и}} = u_{\text{н}} \cdot \frac{1}{Rf}$.
 (Rf установлено с помощью хроматографии на бумаге в растворе EDTA в определенном pH).

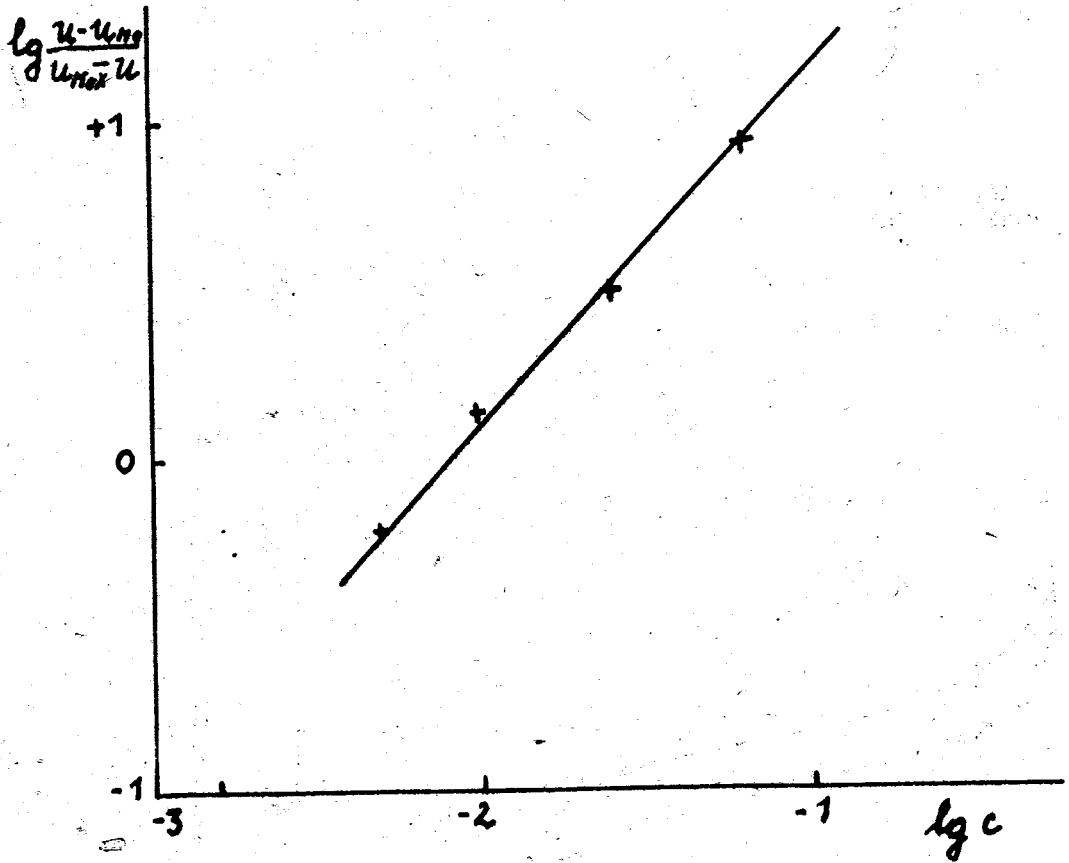


Рис. 3. Зависимость $\lg \frac{u - u_{Me}}{u_{MeX} - u}$ от $\lg c$ при pH 5,3.

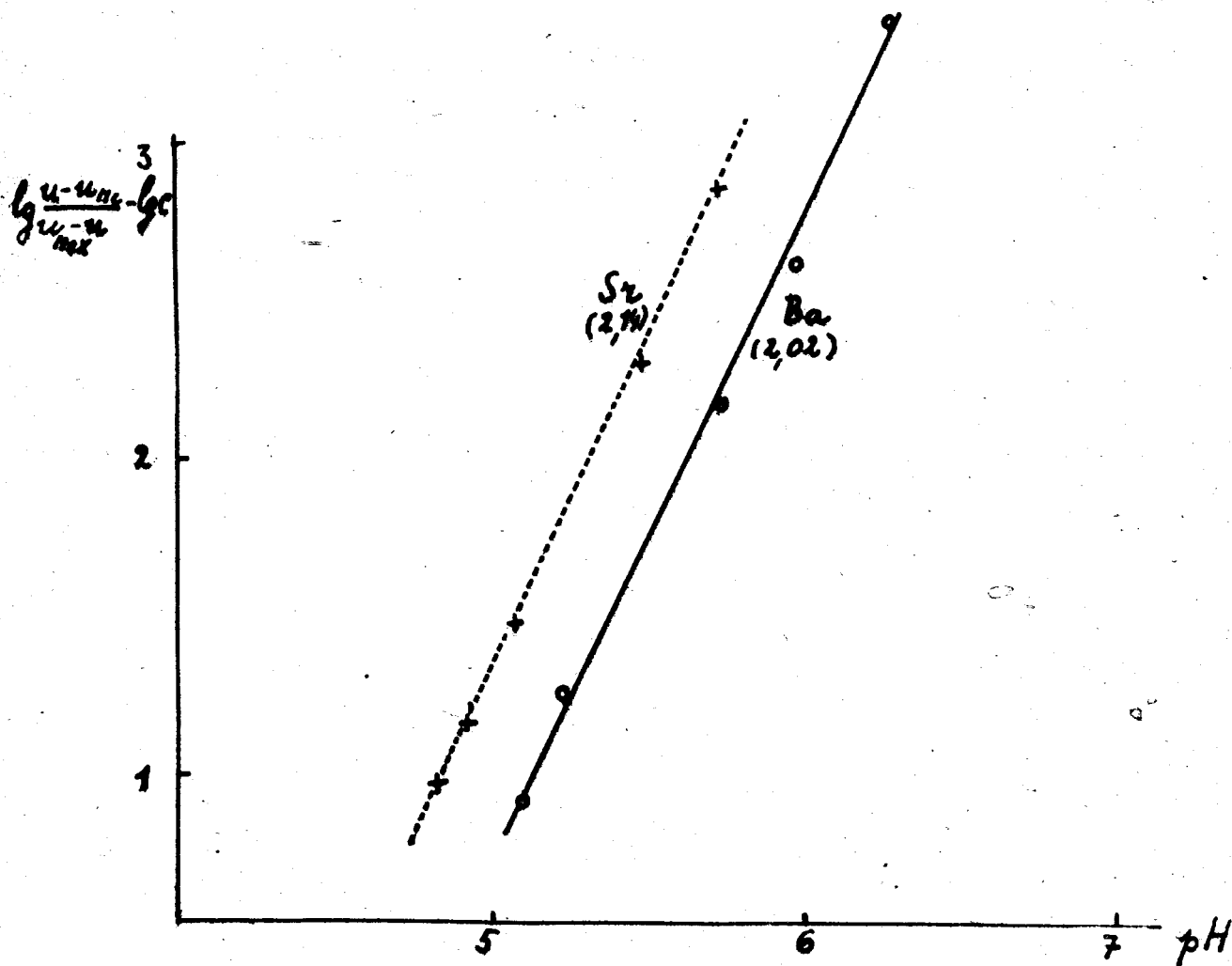


Рис. 4. Зависимость $\lg \frac{u-u_0}{u_{\max}} - lgc$ от pH. В этом случае была сделана поправка на изменение концентрации $[H_2Y]$ при изменении pH.