

1174

✓

16
К53



ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ЯДЕРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

В. Кноблех, Жэнь Дэ-хоу

P-1174

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ III

**Разделение некоторых редкоземельных элементов
электрофорезом на бумаге в среде нитрилотриуксусной кислоты**

Дубна 1963 год

В. Кноблех, Жэнь Дэ-хоу

P-1174

ЭЛЕКТРОФОРЕЗ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ III

Разделение некоторых редкоземельных элементов
электрофорезом на бумаге в среде нитрилотриуксусной кислоты

Объединенный институт
ядерных исследований
БИБЛИОТЕКА

Дубна 1963 год

1782/4 48

А н н о т а ц и я

В работе показана возможность предварительных расчетов для выбора комплексообразователей и условий разделения химически похожих элементов методом электрофореза на бумаге, в среде нитрилотриуксусной кислоты.

Создан графический метод для определения равновесных констант и определения типов реакций образования комплексных соединений.

V. Knobloch, Rhen Te-Hou

ELECTROPHORESIS OF COMPLEX COMPOUNDS III

SEPARATION OF SOME RARE-EARTH ELEMENTS BY ELECTROPHORESIS ON PAPER IN THE MEDIUM OF NTA

Abstract

A possibility is shown of preliminary calculations of the electrophoresis processes in NTA. These calculations may be used for choosing complex forming material and for determining the separation conditions of chemically similar elements.

A graphical method is given for the determination of equilibrium constants and of types of reactions in which complex compounds are formed.

В в е д е н и е

В последние годы методам разделения редкоземельных элементов электрофорезом был посвящен ряд работ. Из этих работ следует, что именно среды, содержащие комплексообразователи аминополикарбоновых кислот, пригодны для разделения редкоземельных элементов /1,2,3/.

Одним из таких комплексообразователей является нитрилотриуксусная кислота, использованная несколько раньше Шумахером для разделения редкоземельных элементов методом "фокусированного ионного обмена" /4/.

В работе /5/ была показана возможность расчетов областей хорошего разделения элементов в зависимости от pH и концентрации комплексообразователя из известных равновесных констант. В этой работе мы стремились показать, как можно предварительно оценить эффективность разделения химически похожих элементов, создать графический метод определения типа протекающей реакции и равновесных констант для редкоземельных элементов в среде нитрилотриуксусной кислоты.

Как показали предварительные расчеты, лучше всего для разделения легких редкоземельных элементов применить область образования высшего комплекса, состав которого описан в работе /6/.

1. Теоретическая часть

Расчет областей разделения

В работе /5/ было показано, что для разделения двух химически похожих элементов в среде комплексообразователя, где протекает реакция: $Me^{+m} + aH_b x^{-n} = M_e x^{m-an-ab} + abH$, должно быть действительно уравнение:

$$\log \frac{u - u_{Me}}{u_{M_e x} - u} = \log K' + a \log c - abpH, \quad /1/$$

где:

K' - константа равновесия реакции; c - активность ионов комплексообразователя;
 u_{Me} - подвижность ионов металла; $u_{M_e x}$ - подвижность ионов металлического комплекса;
 u - подвижность равновесной смеси разных форм элемента; далее обозначаем как "подвижность элементов". /При условии, что реакция протекает очень быстро/.

В разбавленных растворах при расчетах можно использовать концентрацию = активности.

Можно показать, что середина "волны" / u , pH / находится в области, для которой действительно уравнение

$$p_H = \frac{1}{ab} \log K' - \frac{1}{b} \log c' \quad b > \theta \quad /2/$$

c' концентрация иона комплексообразователя.

При небольших разницах между подвижностью химически похожих металлов и комплексных ионов с одинаковым зарядом $u_{Me_1} \cong u_{Me_2}$, а также $u_{Me_1x} \cong u_{Me_2x}$, область наилучшего электрофоретического разделения можно определить как область, где разность хода кривых ($pH - u$) имеет максимум. Этим способом можно легко доказать, что разделение будет наилучшим при

$$p_H \cong \frac{1}{2ab} \log K'_1 - \frac{1}{2ab} \log K'_2 - \frac{1}{a} \log c' \quad /3/$$

и разница между подвижностью элемента и этой точки должна быть

$$\Delta u \cong (u_{Me} - u_{Mex}) \frac{K'_1 - K'_2}{(\sqrt{K'_1} + \sqrt{K'_2})^2} \quad /4/$$

Для легких редкоземельных элементов в среде нитрилотриуксусной кислоты можно предварительно рассчитать условие для хорошего разделения из данных Андерсга^{/6/} /образование комплекса 1 : 2/. Разделение должно происходить в области $pH \cong 3-5$. Разница подвижностей, например, для Се и Рг при $pH = 4,3$ должна составлять ~ 10% разности подвижности свободного иона и комплексного иона. Для предварительного расчета времени, необходимого для разделения, можно представить механизм электрофоретического процесса /см. гр. 1/. Разделение должно быть хорошим, когда:

$$g_2 - g_1 \geq 2r \quad /5/$$

g_1 - путь металла M_1

g_2 - путь металла M_2

c - исходная точка

r - радиус капли.

Как показали Кункель и Тиселиус^{/7/}, можно рассчитать u по формуле:

$$u = g \frac{\ell}{tv} \left(\frac{\ell'}{v} \right)^2 \quad /6/$$

Тогда, очевидно, что минимальное время разделения из /5/, /4/, /6/

$$t_{min} \cong \frac{1}{u_{Me} - u_{Mex}} \cdot \frac{(\sqrt{K'_1} + \sqrt{K'_2})^2}{(K'_2 - K'_1)} \cdot \frac{\ell}{v} \left(\frac{\ell'}{v} \right)^2 2r \quad /7/$$

Для предварительных расчетов мы брали, $u_{Mex} = \theta$

$$u_{Mex_2} \cong 4 \cdot 10^{-4}, \quad \frac{\ell}{v} = \frac{1}{300}, \quad \left(\frac{\ell'}{v} \right)^2 \cong 3, \quad \log K_{Ce} = 7,98, \quad \log K_{Pr} = 8,18 \quad /8/$$

$$2r \cong 1 \text{ см}, \quad a = 1, \quad b = 1$$

и обнаружили, что, например, минимальное время для разделения смеси Се-Рг, $t_{min} \cong 3$ мин,

а $R_{\text{Th}} - E_{\text{u}, t}^{\text{min}} = 1,5$ мин. Величины K_{Pr} и K_{Eu} получены интерполяцией литературных данных ^{/6/}. В работе ^{/5/} было показано, что можно графически определить величины "а" и "b" /см. уравнение /1//. В этих случаях мы работали при постоянной ионной силе $\mu \approx 0,1$. Влияние сорбции в этой системе небольшое, что будет показано ниже.

2. Экспериментальная часть

Для построения кривых зависимости подвижности от pH и концентрации мы использовали радиоактивные изотопы редких земель Ce^{144} с дочерним Pr^{142} , Pm^{147} , $\text{Eu}^{152+154}$, Y^{91} . Реактивы; нитрилотриуксусная кислота /Хелатон 1/, уксусная кислота и KCl хч. Все растворы приготовлены на бидистиллате. Глюкоза проявлена с помощью анинофталеинового реактива. Стандартом подвижности ионов был использован KJ , который после опыта проявлялся с помощью смеси KJO_3 , крахмала и разбавленной уксусной кислоты. Опыты проводились на установке между стеклами, из которых одно охлаждалось водой. Температура опыта $\sim 20^\circ\text{C}$. Полоска бумаги /ватман 4/, эффективной длиной 34 см и шириной 2 см, соединялась через целлофановые мембраны и мостик из бумаги /ватман 3 мм/ с электродными ванночками. В качестве источника тока был использован выпрямитель "Орех". Падение потенциала составляло 50 в/см.

Нулевая подвижность устанавливалась с помощью глюкозы, а подвижность редкоземельных элементов рассчитана по подвижности J' /или JO_3' /, которые были использованы как стандарт. Равномерность подвижности в разных местах бумаги была установлена с помощью нескольких точек фенолового красного. Опыты по быстрому разделению сделаны на установке, описанной в работе ^{/3/}.

Для подтверждения влияния сорбции на бумаге была проведена хроматография. Опытами установлено, что на бумаге, предварительно обработанной раствором, содержащим комплексобразователь, сорбция небольшая и рассчитанные величины Rf лежат в пределах 0,86 - 0,94.

3. Обсуждение результатов

На графике 2 показана зависимость подвижности исследуемых редкоземельных элементов в зависимости от pH . Видно, что после "волны", которая соответствует образованию нормального комплекса, появляется другая волна, которую лучше видно в случае Ce и Pr . Переход первой волны во вторую почти незаметен у Eu . Для определения типа образующегося комплекса мы установили изменения подвижности редкоземельных элементов с изменением концентрации при одинаковом pH , как показано в таблице 1.

Т а б л и ц а 1

Зависимость подвижности от концентрации комплексообразователя

Концентрация С-мол	П о д в и ж н о с т ь $U \times 10^4$			
	Се	Pr	Pm	Eu
0,0005	0,24	0,48	0,80	1,44
0,001	0,40	0,67	1,20	2,00
0,002	0,42	0,78	1,85	2,75
0,004	0,82	1,25	2,40	3,0
0,008	1,08	1,84	2,90	3,40
0,012	1,64	2,35	3,15	3,60

На графике 3 показана зависимость $\log \frac{u - u_{Max}}{u_{Max} - u}$ от $\log c'$. Очевидно эта зависимость прямая. Все прямые имеют наклон, тангенс которого равен ≈ 1 . Если предположить, что первая волна отвечает образованию нормального комплекса состава 1:1, то вторая отвечает образованию комплекса состава 1:2, как и установил Андерег. Можно заключить, что вторая волна на кривой 1, вероятно, соответствует реакции $MeX + HX^{2-} \rightarrow MeX_2^- + H^+$. График 3 позволяет графически определить константу равновесия для $\mu \approx 0,1$ /из точки пересечения прямых с осью X/.

Из этой константы равновесия с помощью известных констант диссоциации нитрилотриуксусной кислоты можно определить константу комплексообразования. Величины, определенные этим простым графическим методом, совпадают с литературными данными ^{18/}, полученными Андерегом, что видно из таблицы 2.

Т а б л и ц а 2

Значения $\log K$, некоторых Р.З.Э. в среде нитрилотриуксусной кислоты

Элемент	Литер. данные	Литер. данные	По граф. расчетам
La	7,37	-	-
Ce	7,98	-	7,87
Pr	8,18	-	8,30
Nd	8,43	8,45	-
Pm	-	-	8,70
Sm	9,20	9,10	-
Eu	-	-	9,27
Gd	9,35	9,37	-

Далее полученные результаты были использованы для выбора условий разделения некоторых редкоземельных элементов. График 5 показывает разделение Се, Pr, Eu за время 5 минут при падении потенциала 310 в/см. Концентрация комплексообразователя 0,002 м, рН = 2,59 в присутствии следов лантана.

В ы в о д ы

1. В работе показана возможность применения расчетов для определения оптимальных условий для разделения редкоземельных элементов.
2. Показана возможность расчета эффективности разделения в присутствии комплексообразователей, у которых известны константы комплексообразования.
3. Проверен состав комплекса редкоземельных элементов с нитрилотриуксусной кислотой и найдено соответствие с литературными данными /соотношение 1 : 2/.
4. Из электрофоретических данных графическим методом проверены константы комплексообразования Ce , Pr с нитрилотриуксусной кислотой для комплекса 1 : 2 и определены константы для Pm , Eu .
5. Показана возможность использования нитрилотриуксусной кислоты для быстрых разделений легких редкоземельных элементов.

Л и т е р а т у р а

1. E.Schumacher, H.J.Streif. Helv. Chim. Acta. 4, 826 (1958).
2. В.П. Шведов, А.В. Степанов. Радиохимия, 2, 65, /1960/.
3. В. Кноблех, Жэнь Дэ-хоу. Преприят ОИЯИ, 995 /1962/.
4. W.Friedli, E.Schumacher. Helv. Chim. Acta 44, 1829 (1961).
5. В. Кноблех, Жэнь Дэ-хоу. Преприят ОИЯИ, 892 /1962/.
6. G.Anderegg. Helv. Chim. Acta, 43, 825, 1960.
7. H.G.Kunkel, A.Tiselius, J.Gen. Physiol, 35, 89 (1951).

Рукопись поступила в издательский отдел
15 января 1963 года

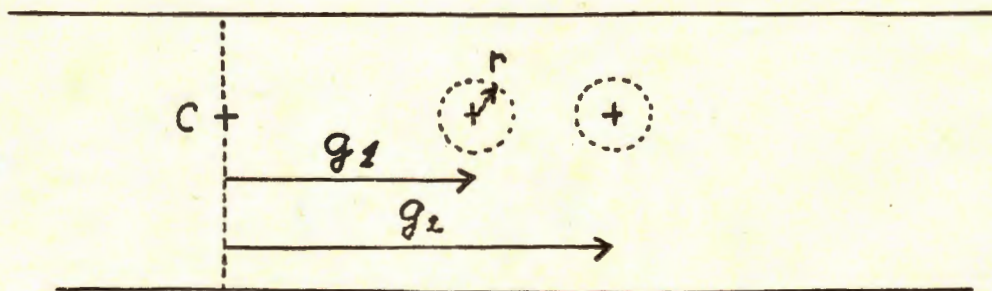


Рис. 1. Схема разделения двух элементов электрофоретическим методом.

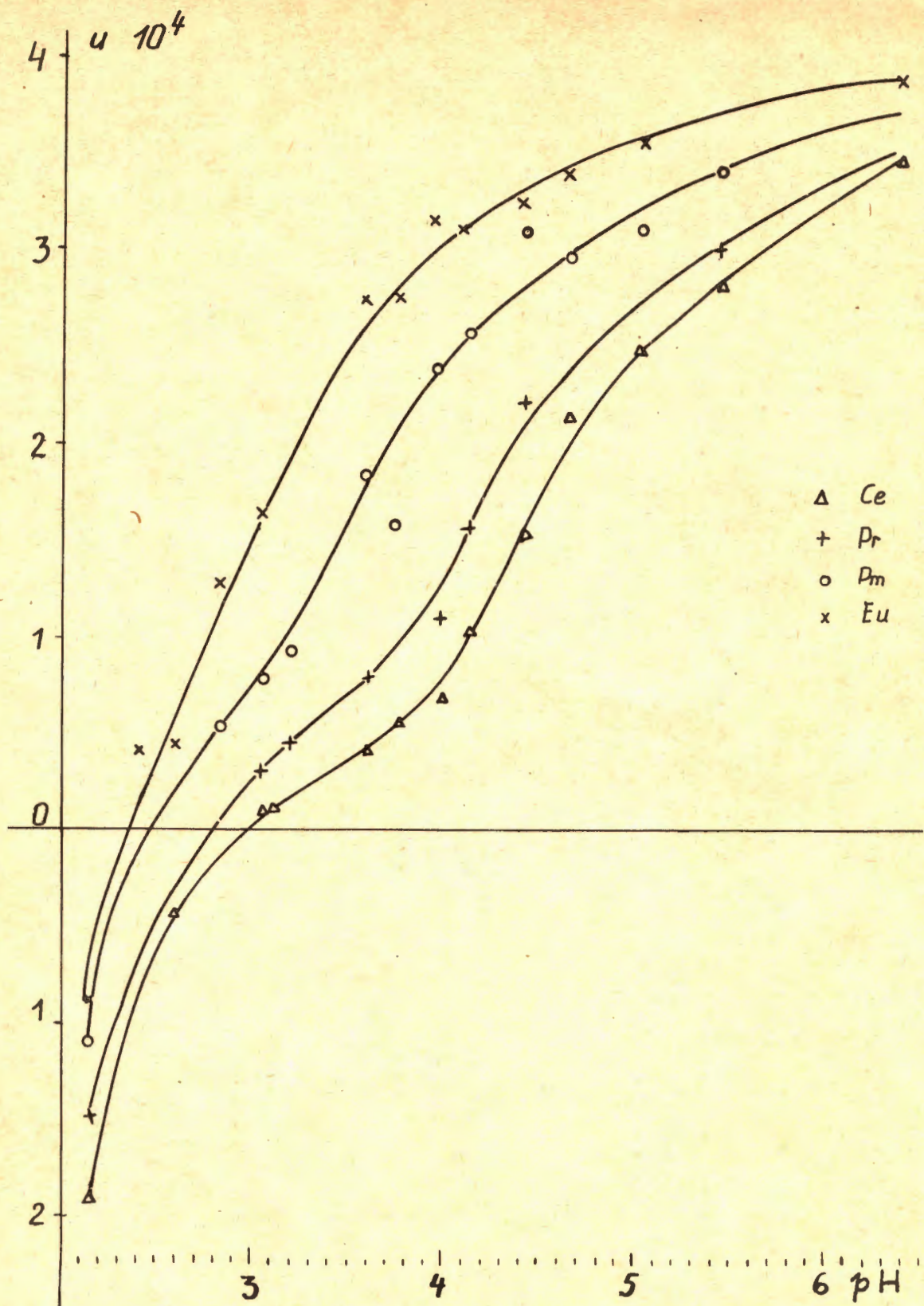


Рис. 2. Зависимость подвижности некоторых редкоземельных элементов от pH в среде нитрилтриуксусной кислоты 0,002 M $\mu \cong 0,1$.

Δ Ce
 + Pr
 o Pm
 x Eu

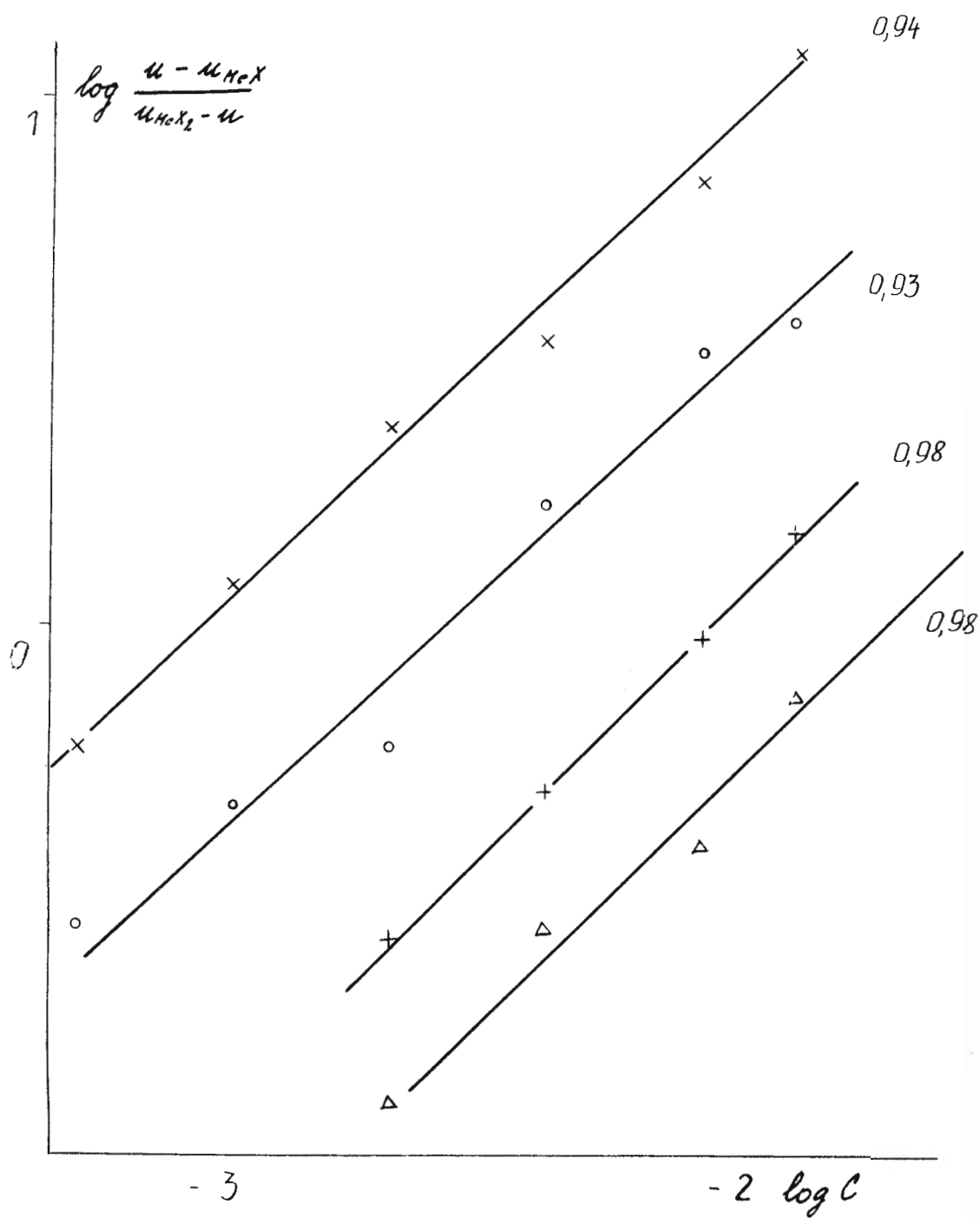


Рис. 3. Зависимость величины $\log \frac{u - u_{MeX}}{u_{MeX_2} - u}$ от $\log c'$ редкоземельных элементов в среде нитротриуксусной кислоты.

- Δ Ce
- + Pr
- o Pm
- x Eu

HTA 0,002

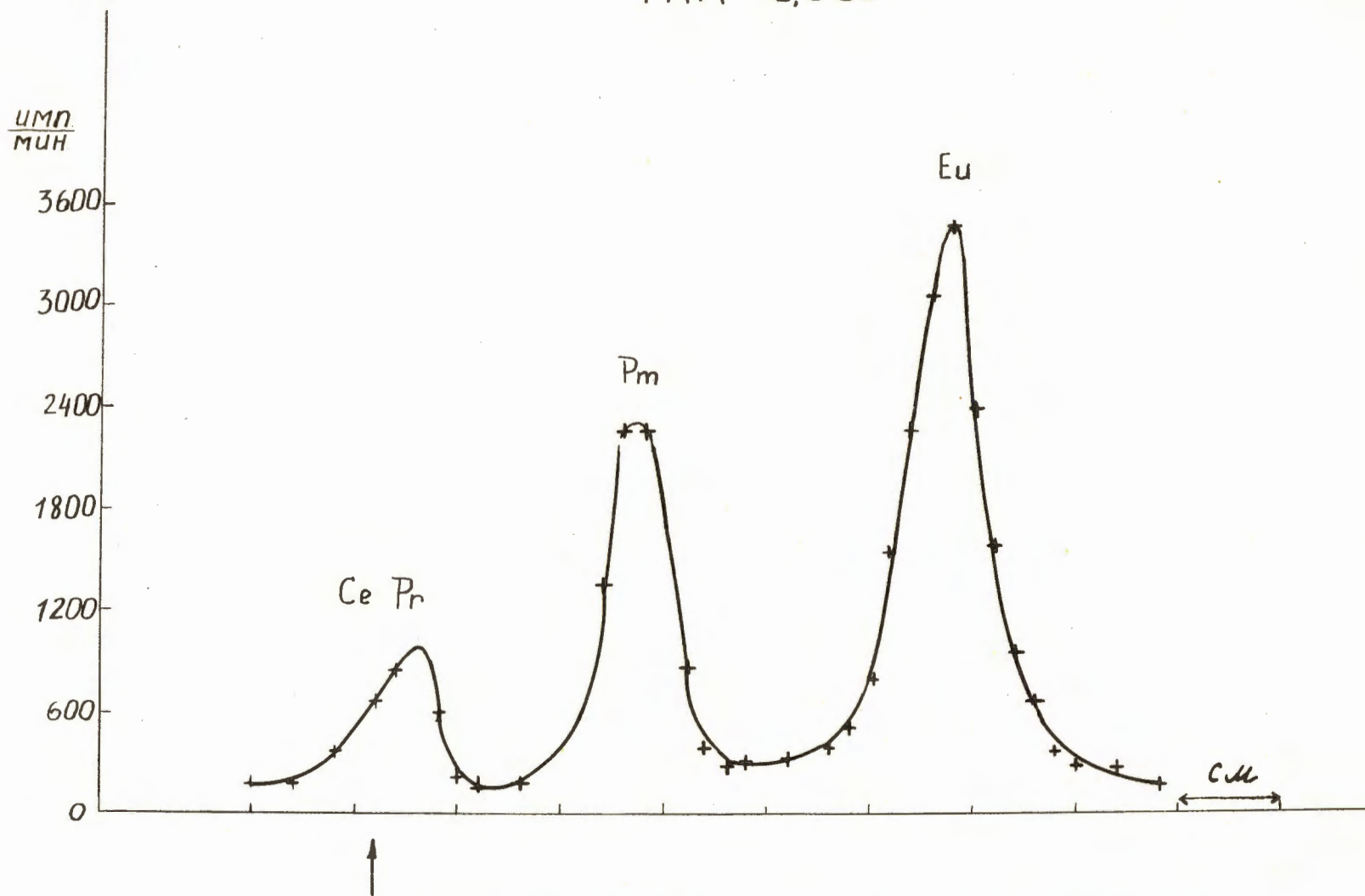


Рис. 4. Разделение некоторых редкоземельных элементов за время 300 сек в среде нитрилтриуксусной кислоты. 0,002 М $pH = 2,59$.