

M-215

20/XII-68

ОБЪЕДИНЕННЫЙ
ИНСТИТУТ
ЯДЕРНЫХ
ИССЛЕДОВАНИЙ

Дубна

P12 - 4104



Н.С.Мальцева, З.Шегловски

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

ЛАБОРАТОРИЯ ЯДЕРНЫХ РЕАКЦИЙ

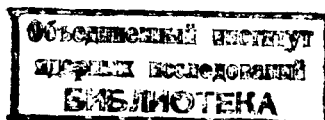
1968

P12 - 4104

Н.С.Мальцева, З.Шегловски

ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ
ЭЛЕМЕНТОВ ПЕРВОЙ ГРУППЫ НА СИЛИКАГЕЛЕ

Направлено в "Радиохимию"



Введение

Выделение и разделение щелочных элементов до сих пор является одной из интересных проблем аналитической химии. Большинство методов разделения этих элементов основано на ионообменной и экстракционной хроматографии^{/1-4/}.

В последнее время возрос интерес к применению неорганических ионообменников^{/1,5,6/} как селективно действующих сорбентов. Применение их обусловлено главным образом рядом требований, которые предъявляются современной техникой. Большинство из неорганических ионных обменников обладает рядом преимуществ перед органическими; так, в умеренно концентрированных щелочах и кислотах они не набухают, устойчивы к действию температур и ионизирующих излучений.

В своих работах Арленд^{/6/}, Брестнева^{/7/}, Каргин^{/8/} исследовали адсорбцию некоторых элементов на силикагеле. Авторы заметили, что адсорбция металлов первой и второй групп периодической системы начинается в щелочной среде с $pH = 8$ и сильно возрастает с увеличением pH раствора.

Арленд^{/6/} предположил, что силикагель работает в щелочной среде как катионообменник.

Если исходить из этого, то поведение катионов первой группы должно подчиняться основным условиям ионного обмена, т.е. наибольшее сродство к силикагелю будет проявляться у более тяжелых элементов, таких

как цезий, и особенно франций, в связи с закономерным уменьшением их гидратированных ионных радиусов.

Целью настоящей работы является разделение элементов первой группы: натрия, рубидия, цезия и франция с использованием силикагеля марки КСК-2.

Постановка такой задачи интересна была с точки зрения подбора условий разделения смеси катионов единым элюентом, а также выяснения адсорбционных свойств силикагеля.

Экспериментальная часть

Разделение щелочных металлов осуществлялось на стеклянной колонке длиной 50 мм, диаметром 2,5 мм, наполненной силикагелем марки КСК-2 с зернением 60 мк.

Перед опытом с целью удаления органических и неорганических примесей с силикагеля он обрабатывался в указанной последовательности концентрированной соляной кислотой, дистиллированной водой, этиловым эфиром, спиртом, водой и растворами нитрата аммония в пределах концентрации 0,05 - 0,2М, подщелоченными аммиаком до pH=10, с помощью которых проводилось дальнейшее разделение суммы катионов.

Смесь катионов ^{22}Na , ^{86}Rb , ^{134}Cs , $^{212,228}\text{Fr}$ наносилась в нескольких каплях элюента на заранее подготовленную колонку, после чего производилось разделение. Скорость прохождения элюента составляла 0,1 мл/мин.

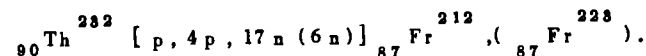
С целью выяснения влияния концентрации нитрата аммония на разделение щелочных элементов были определены коэффициенты распределения этих элементов на силикагеле в статистических условиях в зависимости от pH раствора при постоянной концентрации нитрата аммония, а также в зависимости от концентрации нитрата аммония при постоянном значении pH раствора. Опыты в статистических условиях проводились следующим образом: 6 мл азотонокислого раствора, содержащего один из микрокомпонентов (натрий, рубидий, цезий), контактировались с 0,1 г силикагеля в течение двух часов. Для расчета коэффициентов распределения в статистических условиях применялась формула^{19/}:

$$K_d = \frac{M_1}{M - M_1} \cdot \frac{V}{m}$$

где

M_1 - активность элемента ($\frac{\text{ИМП}}{\text{МИН}}$), сорбированного на силикагеле, M - общая активность ($\frac{\text{ИМП}}{\text{МИН}}$) исходного раствора, V - объем раствора ("мл"), m - навеска силикагеля ("г").

Все опыты выполнялись с индикаторными количествами ^{22}Na , ^{86}Rb , ^{134}Cs и $^{212,228}\text{Fr}$, последний получался/10/ в результате расщепления тория протонами с энергией 660 Мэв на синхроциклотроне Лаборатории ядерных проблем ОИЯИ по реакции



В случае элюирования $^{212,228}\text{Fr}$ с колонки раствор выкапывался на таблетки из Дауэкс 50x12, приготовленные методом прессования смолы с раствором полистерола в толуоле, при этом франций адсорбировался на поверхности таблетки, фильтрат же проходил через нее. Такой метод приготовления источников франция был очень удобен при измерении α - β -активностей. Измерение β - γ -активностей таких катионов, как ^{22}Na , ^{86}Rb , $^{134,228}\text{Fr}$, проводилось с помощью торцового счетчика МСТ-17. α -активность ^{212}Fr измерялась на сцинтилляционном счетчике с фотоумножителем.

Результаты и обсуждение

Адсорбция элементов первой группы на силикагеле в сильной степени зависит от концентрации элюента и от концентрации водородных ионов в растворе.

На рис.1,2,3 изображена зависимость коэффициентов распределения Na , Rb , Cs от концентрации водородных ионов при постоянных концентрациях 0,01М, 0,05 М, 0,1М нитрата аммония. В 0,02М растворе нитрата аммония наблюдается рост коэффициентов распределения для этих элементов, начиная с pH=8, достигающий максимального значения при pH=10, а за-

тем уменьшающийся с возрастанием рН раствора. Такая же зависимость наблюдается при концентрации 0,05М нитрата аммония (см. рис.2). С увеличением концентрации нитрата аммония до 0,1М характер зависимости коэффициентов распределения от рН раствора приобретает вид обычных адсорбционных кривых. Если сопоставить между собой кривые, приведенные на рис. 1,2,3, то видно, что значения коэффициентов распределения Na , Rb , Cs уменьшаются с увеличением концентрации нитрата аммония. Изменение хода кривых, по всей вероятности, можно объяснить, с одной стороны, адсорбцией ионов OH^- на силикагеле, с другой - частичным растворением его при высоких значениях рН раствора^{/11/}.

На рис.4 представлена зависимость коэффициентов распределения Na , Rb , Cs от концентрации нитрата аммония при постоянном значении рН = 10 раствора. Видно, что с ростом концентрации азотнокислого аммония до 1М коэффициенты распределения щелочных элементов уменьшаются линейно. При дальнейшем увеличении концентрации нитрата аммония коэффициенты практически не изменяются и остаются постоянными для всех элементов.

Коэффициенты распределения для этих металлов (рис.1,2,3,4) увеличиваются в ряде $Na < Rb < Cs$ согласно с закономерным уменьшением их гидратированных ионных радиусов, что указывает на ионообменные свойства силикагеля в щелочной среде. Аналогичные выводы следуют из кривых элюирования, изображенных на рис.5 и 6.

В результате сопоставления полученных данных, представленных на рис.1, 2,3,4, были подобраны оптимальные концентрации элюентов (0,05М - 0,2М при рН = 10) для разделения натрия, рубидия, цезия, франция в динамических условиях.

На рис.5 приведены кривые разделения смеси катионов 0,05М раствором азотнокислого аммония при свободном объеме рабочей колонки десять капель. По положению пиков разделяемых элементов на этом рисунке можно вычислить коэффициент разделения, который равен 1,8. При разделении суммы катионов, содержащих франций, применялся 0,2М раствор NH_4NO_3 с целью сокращения времени элюирования франция, так как периоды полураспада ^{212,228}Fr равны 19 и 23 минутам соответственно.

В этом случае коэффициент разделения рубидия - цезия равен 1,7, а цезия - франция 1,4.

Сравнение рис.5 и 6 показывает, что элюирование катионов с колонки в случае, изображенном на рис.6, происходит почти в два раза быстрее. Это особенно важно для последующей работы с францием, хотя повышенная концентрация нитрата аммония влияет на коэффициенты разделения этих элементов. По всей вероятности, поведение щелочно-земельных элементов на силикагеле будет аналогично поведению щелочных элементов.

Выводы

1. Произведено разделение катионов ²²Na, ⁸⁶Rb, ¹³⁴Cs, ^{212,228}Fr на силикагеле марки КСК-2.
2. Определены коэффициенты распределения Na , Rb , Cs в зависимости от концентрации нитрата аммония и концентрации водородных ионов.
3. Способность катионов удерживаться на силикагеле увеличивается в ряде $Na < Rb < Cs < Fr$, что характерно для обычного ионного обмена.
4. Хроматографическое разделение на силикагеле можно использовать для получения концентрированных растворов щелочных металлов без носителя в небольших объемах.
5. Разработанный метод разделения щелочных элементов является более экспрессным и удобным по сравнению с другими методами.

В заключение пользуемся возможностью поблагодарить И.Звару, К.А.Гаврилова за дискуссию при обсуждении работы. За помощь в проведении эксперимента мы благодарны Т.П.Караушевой.

Литература

1. Frederick Nelson, Donna C. Michelson, Harold O. Phillips and Kurt A. Kraus. *J. Chromatog.*, 20, 107 (1965).
2. W. Smulek and S. Siekierski. *J. Chromatog.*, 19, 580 (1965).
3. А.К.Лаврухина. *Усп. химии*, 27, 1209 (1959).

4. K.A. Kraus. *J. Am. Chem. Soc.*, 78, 694 (1956).
5. C.B. Amphlett. *Inorganic Ion Exchangers*. Elsevier Publ. Comp., Amsterdam-London-New York, 1964.
6. S. Ahrland, J. Grenthe and B. Noren. *Acta. Chem. Scand.*, 14, 1059 (1960).
7. З.Я. Брестнева, В.А. Каргин. *ЖФХ*, 8, 35 (1936).
8. В.А. Каргин. *Усп. химии*, 8, 998 (1939).
9. R. Edward Tompkins and Stanley W. Mayer. *J. Am. Chem. Soc.*, 2859 (1947).
10. Н.С. Мальцева, М.Р. Шалаевский. *Химия трансураниевых и осколочных элементов. Сб. статей. Изд. "Наука", Ленинград, 1967, стр.174.*
11. Б.Н. Гапон. *ЖФХ*, 13, 382 (1943).

Рукопись поступила в издательский отдел
16 октября 1968 года

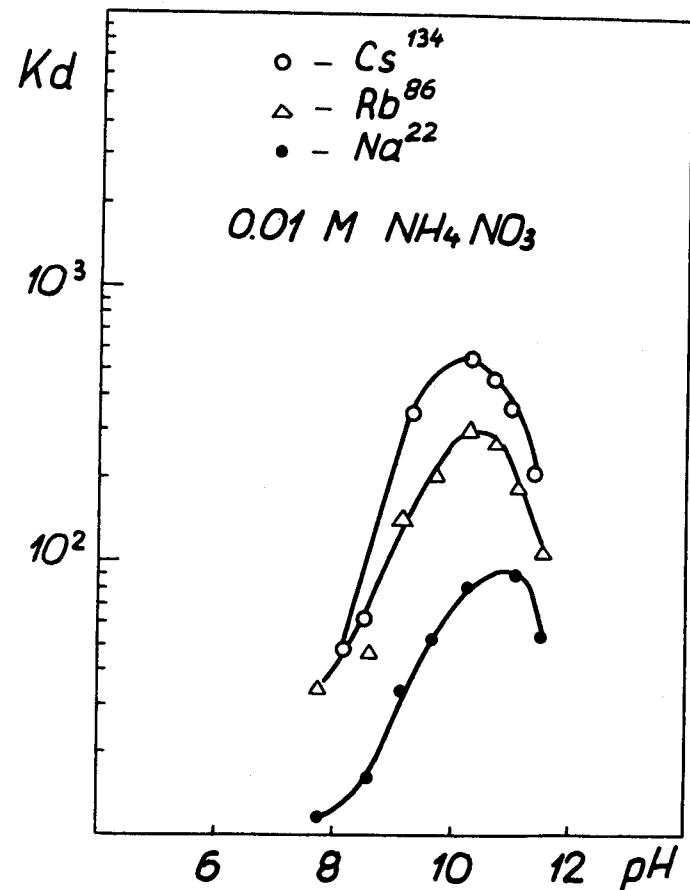


Рис.1. Зависимость коэффициентов распределения Na, Rb, Cs на силикагеле КСК-2 от pH 0,01M раствора нитрата аммония.

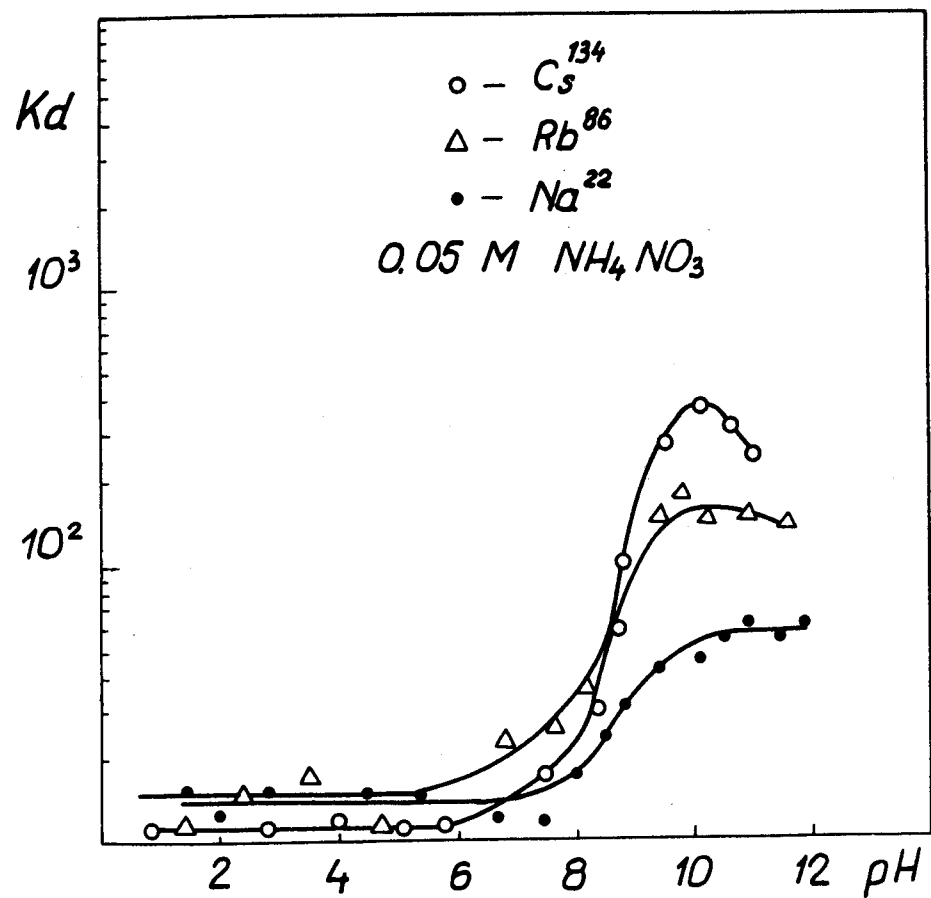


Рис.2. Зависимость коэффициентов распределения Na , Rb , Cs на силикагеле КСК-2 от рН 0,05М раствора нитрата аммония.

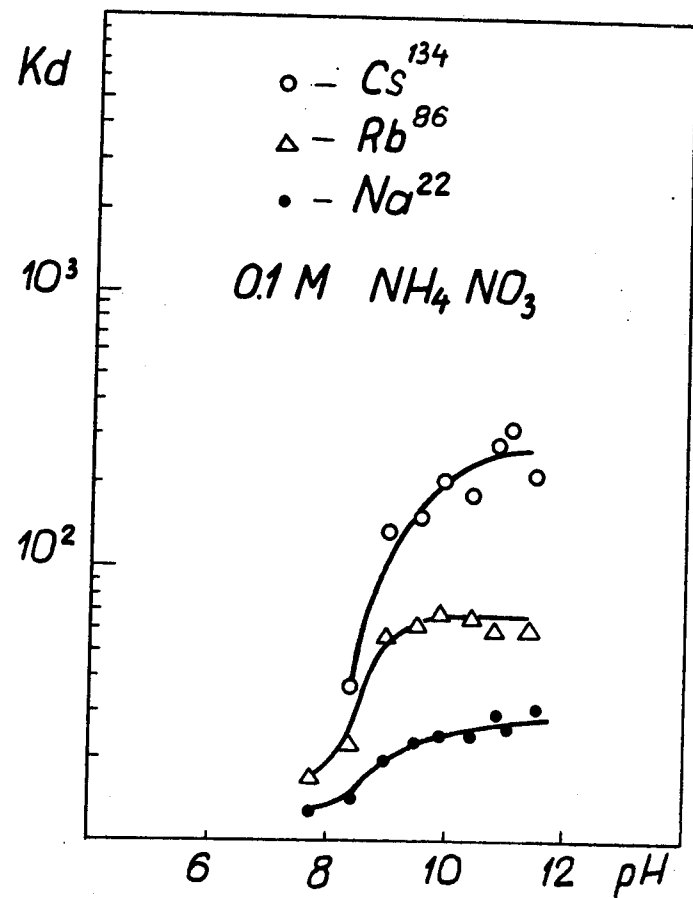


Рис.3. Зависимость коэффициентов распределения Na , Rb , Cs на силикагеле КСК-2 от рН 0,1М раствора нитрата аммония.

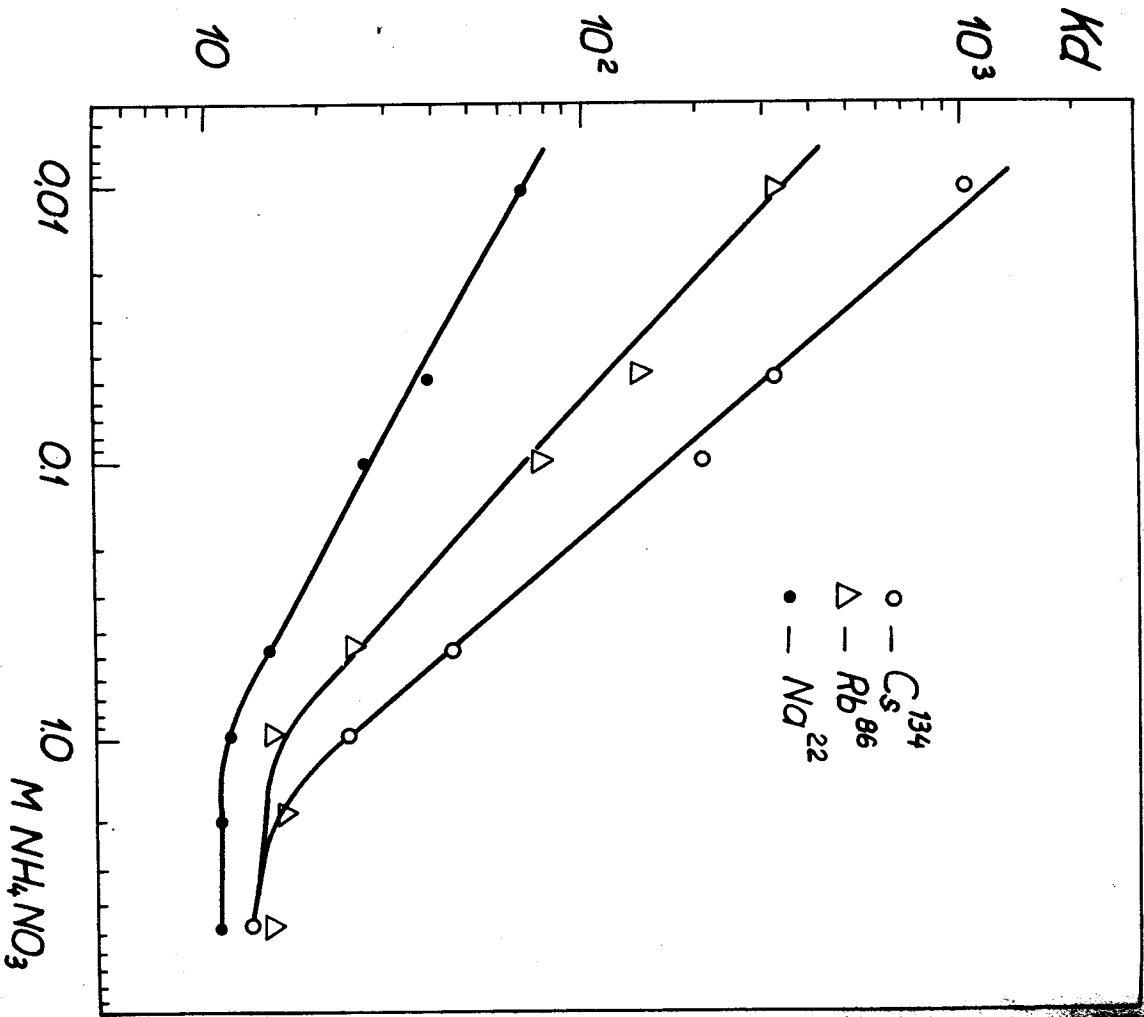


Рис.4. Изменение коэффициентов распределения Na , Rb , Cs в зависимости от концентрации нитрата аммония при $pH = 10$.

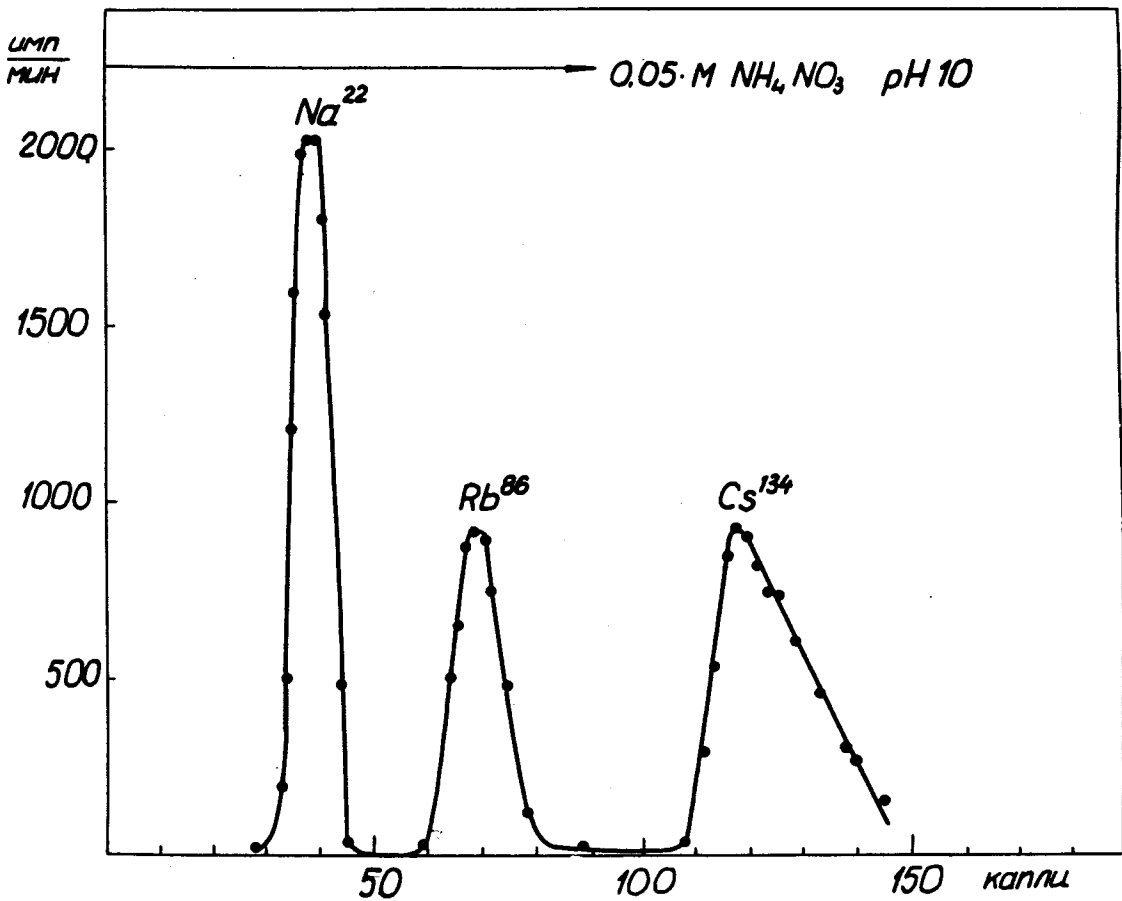


Рис.5. Кривая элюирования Na , Rb , Cs из колонки, наполненной силикагелем КСК-2 при помощи $0,05M$ нитрата аммония.

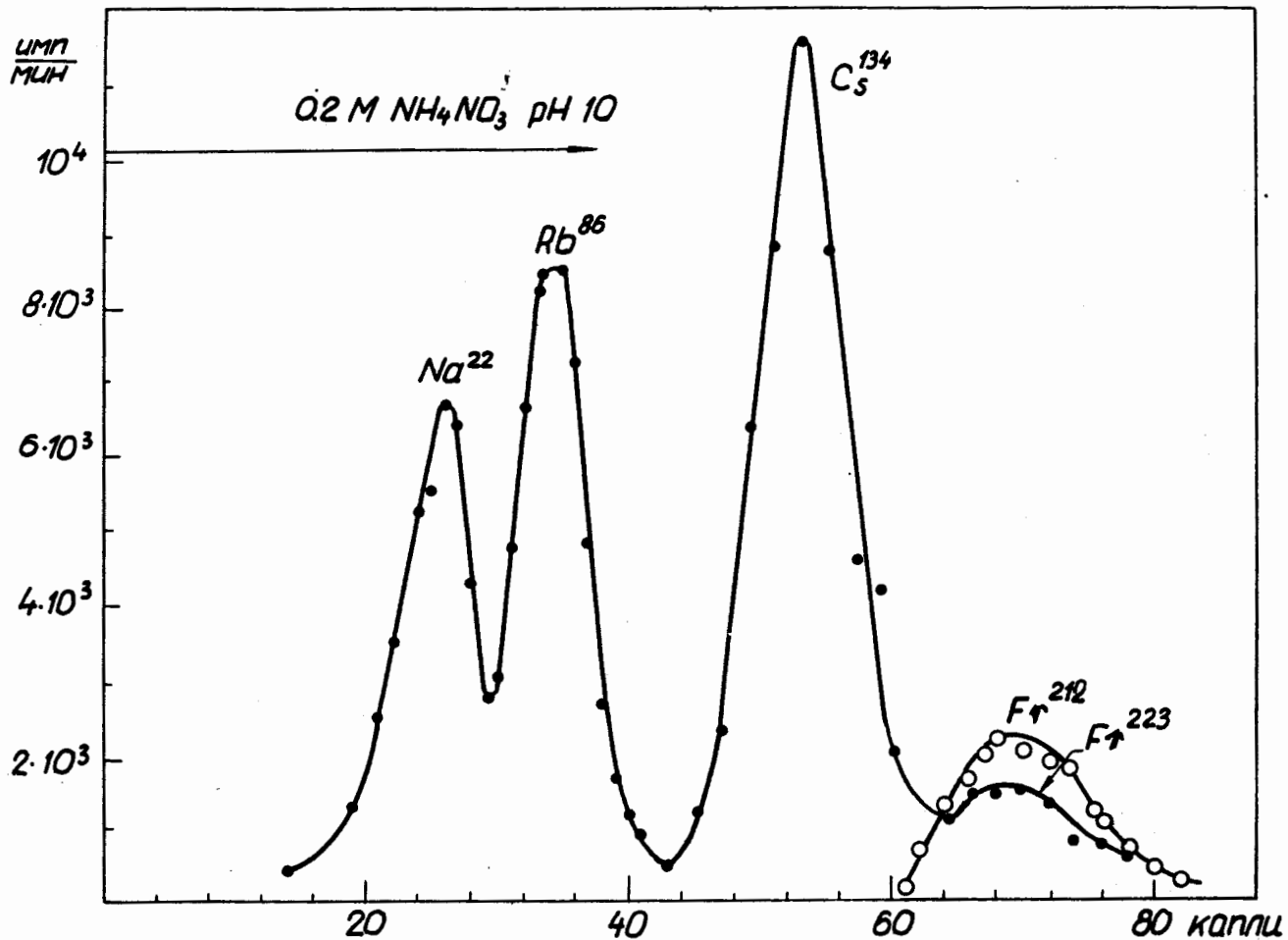


Рис.6. Кривая элюирования Na, Rb, Cs и Fr из колояки, наполненной силикагелем КСК-2 при помощи 0,2М нитрата аммония.