

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ И ТЕМПЕРАТУРЫ НА ПАРАМЕТРЫ УДЕРЖИВАНИЯ ФОСФАТ-ИОНОВ КАТИОНООБМЕННИКАМИ

Component ratio and temperature influence on nonexchange sorption and retain parameters of phosphates-ions is studied in water-acetone and water-dioxane solutions on cation-exchangers KU-2x8 and KB-4. It is determined that ion Donnan distribution between phases is characterized by exceptionally high sensitivity to the properties of environment. Determining factors of Donnan constant values are viewed through optimization of the means of the microelement streams control in heterophases systems.

Ионный транспорт в пористых ионизированных материалах, используемых в качестве неподвижных фаз в хроматографии, мембран для доннановского диализа, сенсорных элементов ионоселективных электродов, определяется не только ионообменным средством, но и способностью материала поглощать ионы по необменному механизму [1–3]. Управление интенсивностью и избирательностью необменной сорбции обычно осуществляется варьированием степени набухания ионообменника или концентрации фонового электролита [2]. Установлено также, что применение водно-органических сред существенно расширяет возможности контролируемого изменения необменной сорбции и, следовательно, параметров удерживания катионов или анионов. При этом важную роль играет способность ионов участвовать в протолитических процессах [4,5].

Авторами данной работы было исследовано влияние соотношения компонентов смешанных водно-ацетоновых и водно-диоксановых сред и температуры на обменную сорбцию и параметры удерживания фосфат-ионов различной степени протонирования катионообменниками КУ-2x8 и КБ-4 с целью установления основных критериев оценки эффективности хроматографии анионов слабых кислот в условиях, исключающих ионный обмен, т.е. на колонках многократного использования, не требующих регенерации. Разделение в этом случае описывается закономерностями распределительной хроматографии [5], поэтому параметры удерживания находились по данным о распределении компонентов растворителя и целевых ионов между фазами в статическом режиме. Суммарное поглощение компонентов растворителя определяется гравиметрическим методом (после разделения фаз центрифугированием). Для определения концентрации органического компонента в фазе ионообменника и концентрации поглощенной соли применялся метод интерферометрии [5]. Параллельно концентрация фосфат-ионов в обеих фазах определялась методом потенциометрического титрования. Исключение катионного обмена в исследуемых системах достигалось общностью солевых (натриевых) форм катионообменника и сорбируемого аниона.

При варьировании соотношения компонентов смешанных растворителей, используемых в качестве подвижных фаз, изменяются не только константы распределения разделяемых веществ, но и параметры колонки, зависящие от степени набухания ионообменника как носителя жидкой неподвижной фазы. В табл.1 приведены значения объемов подвижной и неподвижной фаз и носителя (в % от объема колонки) для водно-ацетоновых смесей в интервале мольных долей ацетона (X_2) 0,1 – 0,6. Данный интервал концентраций ацетона выбран в связи с ограниченной растворимостью фосфатов натрия при $X_2 > 0,6$ и достаточно широким диапазоном изменения констант распределения изучаемых солей при относительно низких содержаниях органического компонента.

Приведенные результаты измерений показывают, что изменение объема подвижной фазы в колонке незначительно. Имеет место перераспределение объемов в основном между неподвижной фазой и носителем. При этом с увеличением концентрации ацетона несколько уменьшается общий объем слоя сорбента в колонке («дыхание» колонки). Однако, поскольку в данном

варианте хроматографии ступенчатое (или градиентное) элюирование ведется в порядке уменьшения концентрации органического компонента растворителя, незначительное постепенное увеличение объема, вызывающее некоторое уплотнение колонки, не приводит к заметному отклонению параметров удерживания от расчетных величин, получаемых на основе констант равновесного распределения.

Таблица 1

Соотношение объемов фаз в системах ионит-вода-ацетон, %

X_2	Подвижная фаза			Неподвижная фаза			Носитель		
	КУ-2х6	КБ-4	КБ-4	КУ-2х6	КБ-4	КБ-4	КУ-2х6	КБ-4	КБ-4
	R-Na	R-Na	R-H	R-Na	R-Na	R-H	R-Na	R-Na	R-H
0,1	46	44	43	34	33	30	20	23	27
0,2	46	44	44	33	32	30	21	24	26
0,3	46	45	44	31	31	29	23	24	27
0,4	47	45	44	29	28	26	24	27	30
0,5	47	45	44	27	26	24	26	29	32
0,6	47	45	45	25	25	23	28	30	32

Коэффициенты емкости (k), рассчитанные по уравнению $k = KV_H/V_n$, где K – константа распределения, V_H и V_n – соответственно объемы неподвижной и подвижной фаз, приведены на рис. 1 и 2. Значения K для катиона КУ-2х6 в Na-форме, а также КБ-4 в Na- и H-формах определены как тангенсы углов наклона начальных прямолинейных участков изотерм необменной сорбции фосфат-ионов различной степени протонирования при фиксированных мольных долях органического компонента (ацетона или диоксана) в контактирующем с катионообменником растворе. Полученные результаты показывают, что основным фактором, определяющим удерживание ионов, является концентрация органического компонента в подвижной фазе. Чем больше значение X_2 , тем интенсивнее перенос ионов в гелевую фазу по обменному механизму, что соответствует возрастанию коэффициентов удерживания. Наблюдаемое можно объяснить неравномерным распределением компонентов растворителя между фазами, в результате чего неподвижная фаза имеет более высокую полярность в сравнении с подвижной, и различие сольватирующей способности поглощенного растворителя и внешнего раствора оказывается достаточным для преодоления ионами доннановского потенциала на границе раздела фаз. Однако близость значений k для водно-ацетоновых и водно-диоксановых сред (см.рис.1), а также большое различие этих величин для натриевой и водородной форм слабокислотного катионообменника (см.рис.2) указывают на существенную роль электростатического связывания противоионов полиэлектролитными цепями при высоких степенях их ионизации [6]. При этом проявляется конкурирующее влияние двух факторов: конденсации противоионов под действием обобщенного заряда полииона, усиливающейся с ростом концентрации ионогенных групп, и противоположно направленного действия доннановского потенциала, изменяющегося симбатно концентрации фиксированных ионов. Таким образом, большие значения K и k свидетельствуют о преобладании факторов избирательного распределения компонентов растворителя и ионной конденсации. Последнее характерно для КУ-2х6 в Na-форме. Преобладание доннановского эффекта обуславливает низкие значения констант распределения и коэффициентов удерживания, что свойственно катиониту КБ-4, имеющему исключительно высокую обменную емкость.

Особого внимания заслуживают очень низкие величины k в случае КБ-4 в H-форме (см.рис.2). Вследствие малой степени диссоциации карбоксильных групп эффект доннановского исключения ионов не может быть значительным. Можно предположить, что в данном случае проявляется эффект кооперативного взаимодействия в системе H-связей, включающей протоны ионогенных групп и молекул поглощенной воды. В случае положительной кооперативности связей [7] посторонние ионы (в данном случае ионы Na)

исключаются из среды. Этим можно объяснить и наблюдаемые во всех изученных системах более низкие константы распределения для протонированных фосфат-ионов.

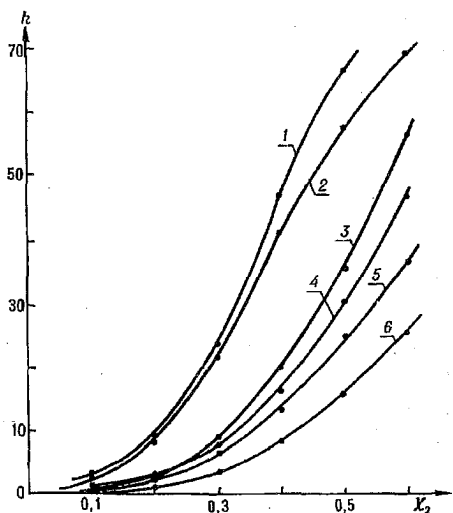


Рис.1. Коэффициенты емкости в зависимости от мольной доли диоксана (1,3,5) и ацетона (2,4,6) в подвижной фазе для натриевых солей:
1,2 - Na_3PO_4 ; 3,4 - Na_2HPO_4 ; 5,6 - NaH_2PO_4 . Носитель КУ 2x6 (Na)

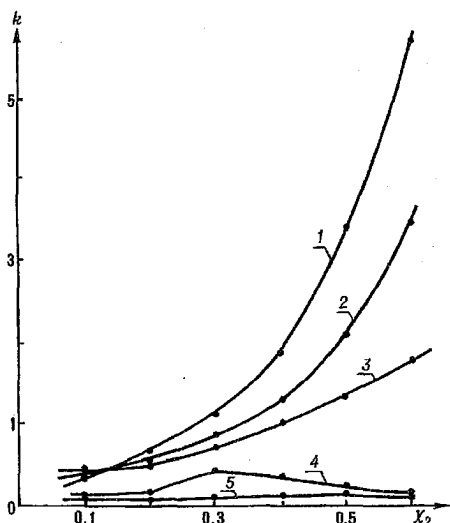


Рис.2. Коэффициенты емкости в зависимости от мольной доли ацетона для Na_3PO_4 (1), Na_2HPO_4 (2,4), NaH_2PO_4 (3,5): Носители: 1,2,3 - КБ-4 (Na); 4,5 - КБ-4 (H)

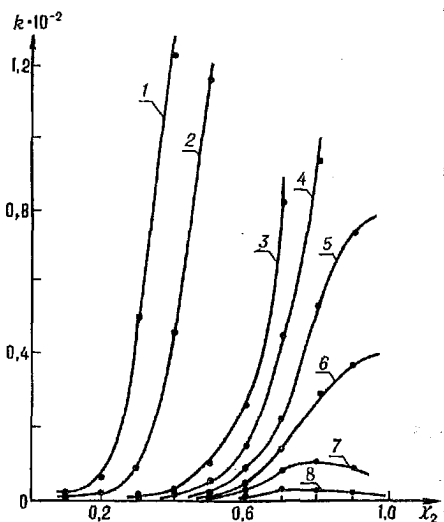


Рис.3. Коэффициенты емкости в зависимости от мольной доли ацетона для анионов SO_4^{2-} (1,2), Cl^- (3,4), NO_3^- (5,6) и ClO_4^- (7,8): 1,3,5,7 - смеси кислот и натриевых солей; 2,4,6,8 - натриевые соли. Носитель: КУ-2x6 (Na)

О роли протолитических эффектов в смешанных растворителях на уровне межмолекулярного взаимодействия можно судить также по данным, приведенным на рис.3. В этих системах распределение солей между фазами изучалось в отсутствие и присутствии соответствующих кислот (0,001 моль/л во всех изученных системах). Определение величин k в растворах индивидуальных солей и их смесей с кислотами экспериментально проводилось идентично. Полученные данные четко иллюстрируют возрастание величин необменной сорбции и соответственно параметров удерживания при подкислении растворов. Поскольку в условиях эксперимента катионообменник был практически полностью диссоциирован и кислоты исключались из гелевой фазы, изменение констант распределения можно объяснить только изменением сольватирующей способности внешнего растворителя. Как видно, в кислых растворах энергия сольватации солей значительно ниже в сравнении с нейтральными растворами. Это подтверждает высказанное нами предположение о "высаливающем" действии ионов водорода на ионы металлов, что может быть объяснено кооперативностью водородных связей в водных растворах, включая и растворы гелевой фазы.

В связи с изложенным объяснимо большое различие объемов удерживания фосфат-ионов для хроматографических колонок равных размеров,

наполненных катионитами КУ-2х6 в Na-форме и КБ-4 в H-форме. Применительно к колонкам со слоем сорбента объемом 50 см³ значения V_R в зависимости от мольной доли ацетона в подвижной фазе приведены в табл.2. Учитывая распределительный характер поглощения солей ионитами, величины объемов удерживания находились расчетным методом по уравнению $V_R = (1 + k) V_0$, где V_0 – объем подвижной фазы в колонке.

Таблица 2

Значения объемов удерживания в зависимости от мольной доли ацетона в подвижной фазе

X_2	Носитель КУ-2х6, мл			Носитель КБ-4 (RH), мл	
	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄	Na ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₂ HPO ₄
0,1	24	29	98	24	24
0,2	28	66	199	26	26
0,3	92	163	540	26	31
0,4	214	382	956	27	29
0,5	394	698	1320	27	28
0,6	596	1080	1575	26	28

удержания ацетона от 0,4 до 0,1 мольных долей. Катионит КБ-2 в водородной форме не пригоден для разделения данным методом, так как величины V_R солей в данном случае практически совпадают во всем диапазоне состава подвижных фаз.

Варьирование температуры может быть использовано в качестве средства оптимизации селективности разделения. Об этом свидетельствуют данные табл.3.

Таблица 3

Влияние температуры на константы распределения

X_2	Температура, °C					
	0 °C		20 °C		50 °C	
	NaH ₂ PO ₄	Na ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₃ PO ₄	NaH ₂ PO ₄	Na ₃ PO ₄
0,4	2,5	14,3	8,1	25	12,7	37
0,5	4,1	17,0	9,4	33	15,1	48
0,6	6,8	20,8	14,0	37	27,0	76

Очевидно, что с повышением температуры возрастают абсолютные величины констант распределения. Возрастает также различие констант разделяемых солей, что указывает на повышение эффективности разделения при нагревании. Объяснить наблюдаемый эффект можно на основе представлений о различной устойчивости сольватных структур в объеме растворителя и в граничных слоях гелевой фазы [8,9]. Внешний раствор в связи с этим правомерно рассматривать как менее структурированную фазу, в которой повышение температуры вызывает более существенные структурные изменения в сравнении с фазой набухшего ионообменника. Соответственно процесс частичной десольватации ионов в жидкой фазе протекает более интенсивно, что равнозначно возрастанию химических потенциалов ионов и, следовательно, увеличению констант распределения.

Таким образом, приведенные результаты экспериментов показывают, что доннановское (необменное) распределение ионов в системах ионообменник – смешанный растворитель следует отнести к числу наиболее чувствительных методов прямого определения энергетического состояния ионов как в жидкой, так и в гелевой фазах, и варьирование кислотности среды, природы растворителя и температуры можно рассматривать в качестве эффективных средств управления потоками ионов в гетерогенных системах с развитой поверхностью межфазного контакта. В свою очередь доннановское распределение как промежуточная стадия в ионообменном процессе весьма информативно с точки зрения оценки факторов, определяющих равновесие и кинетику ионного обмена.

1. Ферапонтов Н.Б., Горшков В.И., Трбов Х.Т., Парбузина Л.Р. // Журн. физ. химии. 1994. №6. С.1109.
2. Михайлов С.С., Архангельский Л.К., Матерова Е.А. // Ионный обмен и ионометрия. Л., 1990. С.103
3. Москвин Л.Н., Царицина Л.Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. Л., 1991. С. 196.

4. Кертман С.В., Кертман Г.М., Лейкин Ю.А., Амелин А.Н. // Журн. физ. химии. 1996. №3. С.532.
5. Мечковский С.А., Акинчиц Е.А. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер.2. 1991. № 2. С.3.
6. Галактионов С.Г., Голубович В.П., Шендерович М.Д., Ахрем А.А. Введение в теорию рецепторов. Мн., 1996.
7. Эдсол Дж., Гатфренд Х. Биотермодинамика. М., 1996. С. 220.
8. Дистлер Г.И., Кобзарева С.А. // Поверхностные силы в тонких пленках. М., 1979. С.71.
9. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. // Коллоидн. журн. 1992. № 4. С. 5.

Поступила в редакцию 16.02.99

УДК 542.61:546.924' 141:547.233.4

Е.М.РАХМАНЬКО, Т.М.ЯКИМЕНКО, О.В.ЯКИМЕНКО

АНИОНООБМЕННАЯ ЭКСТРАКЦИЯ БРОМИДНОГО КОМПЛЕКСА ПЛАТИНЫ(IV) СОЛЯМИ ТРИНОНИЛОКТАДЕЦИЛАММОНИЯ

The anion-exchange extraction of bromide complex of platinum (IV) $[PtBr_6]^{2-}$ of solutions of the perchlorate trinonyloctadecylammonium (ТНОДАС ClO_4) in toluene dependence of composition of phases, equilibrium concentration of reagents have been investigated. The composition of extraction complexes in organic phase have been established and conditional exchange constants have been received.

В большинстве методов количественного определения платиновых металлов, особенно в физико-химических, в качестве аналитико-активных форм используют хлоридные комплексы в связи с их более частым применением в технологических процессах. Однако и другие галогенидные и псевдогалогенидные (цианидные, роданидные) комплексы представляют интерес с точки зрения их использования в анализе платиноидов.

Примером такого использования может быть предложенный в статье [1] фотометрический метод определения платины, основанный на измерении оптической плотности растворов $H_2[PtBr_6]$. Определению не мешают большие количества меди, селена, теллура, содержащиеся в промышленных объектах анализа.

Несмотря на то, что в ряде работ [2] предполагается и доказывается большая устойчивость и гидрофобность бромидных комплексов платины (IV); в литературе практически нет точных данных по количественным характеристикам обменных экстракционных равновесий с участием гексабромоплатинатов и солей четвертичных аммониевых оснований [3].

По этой области исследований опубликована работа [4], в которой предложены ионоселективные электроды (ИСЭ) с жидкими мембранами на основе ионных ассоциатов гексахлор- и гексабромидных комплексов платины с катионными красителями трифенилметанового ряда (кристаллическим фиолетовым). Показана возможность использования данных электродов для определения комплексных галогенидов платины методом потенциометрического титрования и прямой ионометрии.

В данной работе исследованы закономерности анионообменной экстракции бромидного комплекса платины (IV) растворами перхлората тринонилоктадециламмония (ТНОДАС ClO_4) в толуоле в зависимости от состава водной фазы, равновесных концентраций экстрагента и экстрагируемого соединения.

Полученные результаты могут быть интересны прежде всего с точки зрения их использования для разработки и прогнозирования электрохимических свойств жидких ионоселективных электродов на бромидные анионные комплексы платины (IV). Поскольку селективность жидких мембран определяется анионообменным сродством определяемых ионов к жидкому аниониту, то ИСЭ на основе бромидных комплексов платины (IV) могут оказаться более избирательными, чем на основе хлоридных.