

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНЫХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ ДВУМЕРНОЙ ЭЛЕКТРОХРОМАТОГРАФИИ

И. А. ТИХОМИРОВ, Г. С. ТИХОНОВ, В. Т. ДОРНИН

(Представлена научным семинаром физико-технического факультета)

Метод двумерного разделения ионных смесей в условиях электрического поля впервые был разработан и осуществлен Х. Свенссоном и И. Браттстеном [1] на бумаге и показал хорошие результаты при разделении многокомпонентных смесей.

Нами сделана попытка применить и теоретически описать данный процесс для случая непрерывного электрохроматографического разделения изотопов. В этом случае перенос вещества происходит в двух взаимно перпендикулярных направлениях (рис. 1) — по горизонтали за счет влияния постоянного электрического поля и по вертикали за счет гидродинамического переноса разделяемой смеси. Конструкция колонки выбрана так, что величина зазора между ее боковыми пластинами

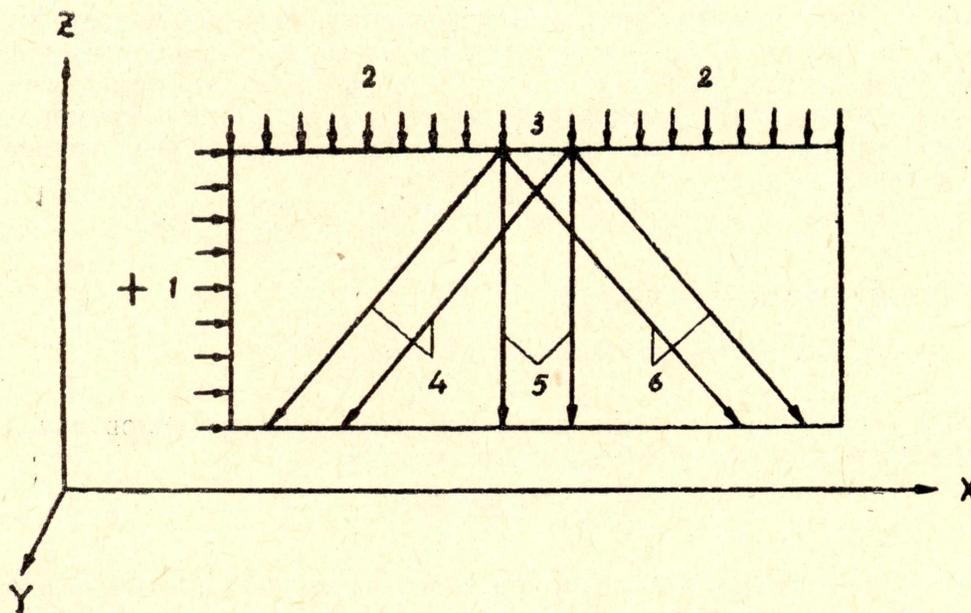


Рис. 1. Схема непрерывного двумерного электрохроматографического процесса разделения ионных смесей. 1 — направление электрического поля; 2 — направление потока элюирующего раствора; 3 — направление движения разделяемой смеси; 4 — направление движения отрицательно заряженных частиц; 5 — направление движения незаряженных частиц; 6 — направление движения положительно заряженных частиц

намного меньше высоты и длины колонки. Таким образом обеспечивается непрерывный двумерный процесс разделения исходной смеси. В этих колонках нами исследовалось разделение изотопических ионов методами ионообменной и распределительной электрохроматографии.

Вначале остановимся на теоретическом описании двумерного электрохроматографического процесса разделения при заполнении колонки ионообменной смолой (катионитом).

Двумерная ионообменная электрохроматография

Вопросы теории изотопного разделения на ионитах рассмотрены в работах [2, 3], где приводится оценка однократных коэффициентов разделения, высоты эквивалентной теоретической ступени (ВЭТС) и времени установления стационарного состояния. В работах [4—6] подробно рассмотрена теория разделения изотопов методом ионных подвижностей. Исследуемый нами метод отличается тем, что здесь одновременно сочетаются оба указанных процесса — ионный обмен и электромиграция ионов. Теория этого метода для случая одномерной электрохроматографии была рассмотрена ранее в работе [7]. Поэтому мы остановимся на описании двумерного процесса разделения, когда перенос вещества в колонке происходит в двух взаимно перпендикулярных направлениях. Для этого запишем уравнение материального баланса вещества бинарной изотопической смеси, проходящей через ионообменную насадку. В случае двумерной электрохроматографии будем иметь два потока разделяемого вещества, один из которых (I_x) связан с переносом изотопических ионов под действием постоянного электрического поля и направлен в горизонтальной плоскости, а второй поток (I_z) обусловлен движением элюирующего раствора, проходящего через насадку в вертикальном направлении, перпендикулярно первому потоку. Запишем эти уравнения

$$I_x = I_E - I_D - I_{D'} - I_{II}, \quad (1)$$

где

I_E — поток легкого изотопа, обусловленный действием постоянного электрического поля; I_D — поток легкого изотопа, создаваемый диффузией ионов во внешнем растворе; $I_{D'}$ — диффузионный поток легкого изотопа в ионите; I_{II} — количество легкого изотопа, поглощаемого ионитом в единицу времени. Раскрывая значения, входящие в уравнение (1), получим:

$$I_x = [v_{cp} + \varepsilon_1 v_{cp} (1-c)] cN - DN\gamma \frac{dc}{dx} - D' \frac{dm_1}{dx} - Vm_1. \quad (2)$$

Для второго потока будем иметь

$$I_z = UNc - U \frac{N}{m_0} m_1 = UN \left(c - \frac{m_1}{m_0} \right). \quad (3)$$

Здесь v_{cp} — средняя скорость движения изотопических ионов под действием постоянного электрического поля, см/сек.

$$v_{cp} = \frac{(v_1 + v_2)E}{2}. \quad (4)$$

v_1 и v_2 — подвижности изотопических ионов, см²/сек·в; E — напряженность постоянного электрического поля, в/см; ε_1 — коэффициент обогащения за счет разности в подвижностях ионов; c — доля легкого изотопа в растворе; N — объемная концентрация электролита, гр-экв/см³; D — коэффициент диффузии ионов в растворе, см²/сек; D' — коэффициент диффузии ионов в ионите, см²/сек; γ — коэффициент заполнения колонки; V — скорость движения стационарного фронта зоны сорбиро-

ванных ионов по иониту, $см/сек$; m_1 — количество легкого изотопа, сорбируемого ионитом, $гр-экв/см^3$; U — скорость движения элюирующего раствора через ионит, $см/сек$; m_0 — полное количество вещества, поглощаемого ионитом, $гр-экв/см^3$. Причем

$$m_0 = m_1 + m_2, \quad (5)$$

где m_2 — количество тяжелого изотопа, сорбируемого ионитом, $гр-экв/см^3$.

Учитывая, что поток вещества по оси Y отсутствует, получим общее уравнение материального баланса для легкого изотопа в следующем виде:

$$\text{div}(I_x + I_z) + \frac{dm_1}{dt} + \gamma N \cdot \frac{dc}{dt} = 0. \quad (6)$$

Преобразуем несколько это выражение. Величины m_1 и c можно связать между собой, используя уравнение изотермы ионного обмена:

$$\frac{c}{1-c} = K \cdot \frac{m_1}{m_2} = (1 + \varepsilon_2) \frac{m_1}{m_2}, \quad (7)$$

где K — константа ионного обмена; ε_2 — коэффициент обогащения за счет ионообменного процесса. Далее, принимая во внимание работы [2, 8, 9], с учетом времени запаздывания τ для доли легкого изотопа в растворе можно записать соотношение:

$$c = \gamma(1 + \varepsilon_2) - \frac{v_{cp} N}{m_0} \tau \frac{d\gamma}{dx}, \quad (8)$$

где

$$\gamma = \frac{m_1}{m_2}. \quad (9)$$

Подставляя теперь выражение (8) в уравнение (6), после некоторых преобразований можно записать:

$$F \cdot \frac{d^2\gamma}{dx^2} - A \cdot \frac{d\gamma}{dx} = Q \cdot \frac{d\gamma}{dt}, \quad (10)$$

где

$$F = \frac{N^2 v_{cp} \tau}{m_0} (1 + \varepsilon_1) v_{cp} + U] + DN\gamma(1 + \varepsilon_2) + D' m_0, \quad (11)$$

$$A = [(\varepsilon_1 + \varepsilon_2) v_{cp} + \varepsilon_2 U] \cdot N, \quad (12)$$

$$Q = m_0 + \gamma N (1 + \varepsilon_2). \quad (13)$$

Таким образом, мы получаем дифференциальное уравнение второго порядка в частных производных. Решение этого уравнения в общем виде может быть записано, как

$$\gamma(x, t) = v_0 \exp(2\xi x) - v_0 \exp(\xi L_{\text{эф}}) \frac{\sin \omega x}{\sin \omega L_{\text{эф}}} \cdot \exp(\xi x) \cdot \exp\left[-\left(\frac{E x^2}{L_{\text{эф}}^2} + \frac{A^2}{4F}\right) \frac{t}{Q}\right]. \quad (14)$$

Здесь

$L_{\text{эф}}$ — эффективная длина колонки, $см$

$$L_{\text{эф}} = (L^2 + H^2)^{1/2}, \quad (15)$$

где L — длина колонки, $см$; H — ее высота, $см$.

$$\xi = \frac{A}{2F}; \quad \omega = \frac{\kappa}{L_{\text{эф}}}, \quad (16)$$

κ — корень трансцендентного уравнения.

$$\text{tg} \kappa = \frac{\kappa}{\xi L_{\text{эф}}}. \quad (17)$$

Оценим теперь время установления стационарного состояния данного процесса. Из выражения (16) следует, что по истечении некоторого отрезка времени

$$t = \frac{Q}{\frac{F\lambda^2}{L_{\text{эф}}^2} + \frac{A^2}{4F}}, \quad (18)$$

второй член выражения уменьшается в «е» раз, т. е. процесс приближается к стационарному. В этом случае

$$t = \frac{4L_{\text{эф}}^2 \cdot Q \cdot F}{4\lambda_1^2 F^2 + A^2 L_{\text{эф}}^2}. \quad (19)$$

С большей точностью следует считать время установления стационарного состояния

$$T = (2 \div 3) t. \quad (20)$$

Общее решение уравнения (10) позволяет также оценить высоту эквивалентной теоретической ступени. Для этого обратимся к выражению (14). При $t \rightarrow \infty$, т. е. при установлении стационарного состояния, второй член в этом уравнении стремится к нулю. Поэтому, если учесть, что в нашем случае $\varepsilon \ll 1$, то можно записать

$$\frac{v}{v_0} = \exp\left(\frac{A}{F}x\right) = (1 + \varepsilon)^{\frac{Ax}{\varepsilon F}} = \alpha^n, \quad (21)$$

где

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 \text{ и однократный коэффициент разделения } \alpha = 1 + \varepsilon, \quad (22)$$

n — число ступеней. Тогда высота эквивалентной теоретической ступени

$$\text{ВЭТС} = \frac{L_{\text{эф}}}{n} = \frac{\varepsilon F}{A}. \quad (23)$$

Соотношение (21) позволяет легко определить изменение концентрации легкого изотопа по длине колонки. Принимая во внимание работу [7], можно записать:

$$c(x) = v_0(1 + \varepsilon_2) \exp(Ax/F), \quad (24)$$

а в точке отбора выражение для концентрации легкой компоненты имеет вид:

$$c_K = v_0(1 + \varepsilon_2) \exp(AL_{\text{эф}}/F). \quad (25)$$

Анализ полученных формул показывает, что заметные эффекты обогащения можно ожидать при концентрации питающего раствора порядка 0,5 н и при скоростях движения ионов порядка 10^{-3} см/сек.

Поэтому нами было проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для двумерного электрохроматографического процесса разделения изотопических ионов легких щелочных элементов в колонке, заполненной катионитом КУ-2 при следующих исходных данных:

$$\begin{aligned} N &= 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ гр-экв/см}^3; \quad v_{\text{ср}} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}; \quad U = 2 \cdot 10^{-3} \text{ см/сек}; \\ m_0 &= 3,24 \cdot 10^{-5} \text{ гр-экв/см}^3; \quad D = 10^{-5} \text{ см}^2/\text{сек}; \quad D' = 10^{-6} \text{ см}^2/\text{сек}; \\ A &= 1,22 \cdot 10^{-8} = 1,4; \quad \gamma = 0,5; \quad \tau = 10 \text{ сек}; \quad L_{\text{эф}} = 23 \text{ см}; \\ F &= 5,62 \cdot 10^{-7}; \quad \varepsilon_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}; \quad \varepsilon_2 = 4,5 \cdot 10^{-3}. \end{aligned}$$

Оказалось, что время установления стационарного состояния (T) и ВЭТС, рассчитанные по формулам (20) и (23) соответственно, составляют $T = 86$ час и ВЭТС = 7 мм. Экспериментально было получено время установления стационарного состояния $T = 91$ час, а ВЭТС при об-

шем коэффициенте разделения $K_{об} = 1,47$ оказалась равной 9 мм.

Таким образом, расчетные величины хорошо согласуются с экспериментальными.

Двумерная (распределительная) электрохроматография

В случае распределительной электрохроматографии процесс разделения изотопических ионов характеризуется их перераспределением между двумя различными растворителями и электромиграцией ионов под действием постоянного электрического поля. В качестве насадки обычно используется кварцевый песок.

Рассмотрим вначале распределение вещества и содержащихся в нем изотопических ионов между двумя растворителями. При растворении какой-либо соли в водно-органической смеси часть ионов разделяемой смеси изотопов будет ассоциировать с молекулами воды, а часть ионов с молекулами органического растворителя. Если N — объемная концентрация изотопических ионов, связанных с молекулами воды (*гр-экв/л*); N_0 — объемная концентрация изотопических ионов, связанных с молекулами органического растворителя (*гр-экв/л*), то $\frac{N_0}{N} = K$ — коэффициент распределения вещества между растворителями. Примем, что $\frac{N'}{N} = c$ — долевая концентрация легкого изотопа, связанного с водой и $\frac{N'_0}{N_0} = \mu$ — долевая концентрация легкого изотопа, связанного с органическим растворителем. Тогда $\frac{c}{\mu} = \alpha'_2$ — коэффициент разделения, обусловленный перераспределением ионов изотопной смеси между растворителями. N' и N'_0 — объемные концентрации легкого изотопа в воде и органическом растворителе.

В случае двумерной распределительной электрохроматографии мы будем иметь также два потока вещества в колонке

$$I'_x = [v_{ср} + \varepsilon_1 v_{ср} (1-c)] cN - DN \gamma \frac{dc}{dx} - V' N_0 \mu, \quad (26)$$

$$I'_z = UNc - UN\mu = UN(c - \mu), \quad (27)$$

где V' — скорость движения хроматографической зоны, *см/сек*.

После некоторых преобразований, аналогичных описанным в предыдущем параграфе, получим дифференциальное уравнение, описывающее данный процесс:

$$B \cdot \frac{d^2 \mu}{dx^2} - M \cdot \frac{d\mu}{dx} = R \cdot \frac{d\mu}{dt}, \quad (28)$$

где

$$B = v_{ср}^2 \frac{\tau \alpha'_2}{K} (1 + \varepsilon_1) + U^2 \cdot \frac{\tau \alpha'_2}{K} + D \gamma \alpha'_2, \quad (29)$$

$$M = v_{ср} (\alpha_1 \cdot \alpha'_2 - 1) + U (\alpha'_2 - 1), \quad (30)$$

$$R = \gamma \alpha'_2 + \gamma K = \gamma (\alpha'_2 + K). \quad (31)$$

Здесь τ — время запаздывания, *сек*; α_1 — коэффициент разделения, обусловленный разностью ионных подвижностей; α'_2 — коэффициент разделения за счет перераспределения ионов между растворителями.

Общее решение дифференциального уравнения (28) записывается в форме:

$$\mu(x, t) = \mu_0 \exp(2\eta x) - \mu_0 \exp(\eta L_{\text{эф}}) \frac{\sin \beta x}{\sin \beta L_{\text{эф}}} \exp(\eta x) \cdot \exp - \left[\left(\frac{B\theta^2}{L_{\text{эф}}^2} + \frac{M^2}{4B} \right) \frac{t}{R} \right], \quad (32)$$

где

$$\eta = \frac{M}{2B}; \quad \beta = \frac{\theta}{\eta L_{\text{эф}}}, \quad \theta - \text{корень трансцендентного уравнения,} \\ \text{tg} \theta = \frac{\theta}{\eta L_{\text{эф}}}. \quad (33)$$

Используя формулу (32), можно оценить время установления стационарного состояния, приняв во внимание соображения, высказанные в предыдущем параграфе. Для данного процесса будем иметь

$$T = \frac{10L_{\text{эф}}^2 \cdot B \cdot R}{4\theta_1^2 B^2 + M^2 L_{\text{эф}}^2}. \quad (34)$$

Высота эквивалентной теоретической ступени определяется по формуле: $V_{\text{ЭТС}} = \frac{\varepsilon B}{M}$, где $\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2$; $\varepsilon_2^1 = \alpha_2^1 - 1$. (35)

Конечная концентрация легкого изотопа в точке отбора

$$c_K = c_0 \exp\left(\frac{ML_{\text{эф}}}{B}\right). \quad (36)$$

Анализ полученных выражений показывает, что эффективность разделения данным методом зависит от скорости потоков $v_{\text{ср}}$ и U , от однократных коэффициентов разделения α_1 и α_2^1 , а также от коэффициента распределения K . Причем, эффективность разделения в данном процессе максимальна при значениях скоростей $v_{\text{ср}}$ и U менее $1 \cdot 10^{-3}$ см/сек и уменьшается с уменьшением K .

В работе было проведено сравнение расчетных и экспериментальных данных для процесса двумерной распределительной электрохроматографии при разделении изотопических ионов легких щелочных металлов в смеси *n*-бутилового спирта с водой при следующих исходных значениях: $v_{\text{ср}} = 0,7 \cdot 10^{-3}$ см/сек; $U = 0,2 \cdot 10^{-3}$ см/сек; $L_{\text{эф}} = 23$ см; $\tau = 50$ сек; $D = 10^{-5}$ см²/сек; $\gamma = 0,2$; $\varepsilon_1 = 1,1 \cdot 10^{-2}$; $\alpha_1 = 1,011$; $\alpha_2 = 1,018$; $K = 0,028$. Оказалось, что время установления стационарного состояния, рассчитанное по формуле (34), составляет 40 час, а время установления стационарного состояния, полученное из эксперимента, оказалось равным 43 час. $V_{\text{ЭТС}}$, рассчитанная по формуле (35), составила 1,14 см, и $V_{\text{ЭТС}}$, полученная из эксперимента при общем коэффициенте разделения $K_{\text{об}} = 1,76$, равна 1,16 см. Таким образом, расчетные данные хорошо согласуются с экспериментальными. Рассмотренный метод может быть использован для разделения ионных и изотопических смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Svensson, I. Brattsten. Arkiv Kemi, 1, 401 (1949).
2. С. Е. Бреслер, А. И. Егоров. Сб. Хроматография, ее теория и применение. Изд. АН СССР, М., 1960.
3. Д. А. Князев. ЖФХ, 35, вып. 3, 612 (1961).
4. Б. П. Константинов, В. Б. Фикс. ЖФХ, 38, вып. 6, 1947 (1964).
5. А. Клемм, Z. Elektrochem., 58, 609 (1954).
6. А. Клемм. Z. Naturforsch., 13a, 7 (1958).
7. М. Н. Курин, И. А. Тихомиров, Г. С. Тихонов. ЖФХ, 40, вып. 9, 2177 (1966).
8. С. Е. Бреслер. ДАН СССР, 97, № 4, 699 (1954).
9. С. Е. Бреслер. ДАН СССР, 90, № 2, 205 (1953).