

У С П Е Х И Х И М И И

Т. XL

1971 г.

Вып. 10

УДК 543.544

АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

Т. Б. Гапон, Л. С. Александрова и К. В. Чмутов

Дан обзор исследований по адсорбционно-комплексообразовательному хроматографическому методу за время его существования (1954—1970) и рассмотрены возможные пути дальнейшего развития метода.

Разработанная для глубокой очистки солей, применяемых в синтезе люминофоров, адсорбционно-комплексообразовательная хроматография в дальнейшем получила развитие как универсальный метод разделения веществ, дающий возможность простыми приемами осуществлять наиболее селективные процессы. Однако широкому внедрению метода препятствует отсутствие в литературе обобщений в области методики, теории и областей его применения. Этим вопросам посвящен данный обзор, который поможет исследователям методически правильно применять метод и расширить области его использования в лабораторной практике и промышленности.

Библиография — 80 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1892
II. Физико-химические основы адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода	1895
III. Условия применения сорбентов-носителей и комплексообразующих веществ в адсорбционно-комплексообразовательном хроматографическом методе	1898
IV. Области применения адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода	1902

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема селективного извлечения веществ из сложных смесей в последнее время приобретает особое значение. Это связано с тем, что развитие многих направлений химии и техники требует применения чистых и сверхчистых материалов. Создание наиболее эффективных и экономичных методов выделения, разделения и очистки веществ вызвано потребностями развития ядерной энергетики, промышленности полупроводников, люминофоров и монокристаллов, комплексного использования рудного сырья и многих других отраслей промышленности и областей науки.

В успешном решении этих задач значительная роль принадлежит хроматографическому методу, с помощью которого решается проблема получения чистых веществ в различных областях химической науки и промышленности, в том числе проблема избирательного извлечения веществ из сложной смеси.

Наибольшие трудности возникают при разработке способов получения чистых и сверхчистых материалов и разделения близких по свойствам элементов. При практическом решении этой задачи требуется применение особенно тонких и эффективных методов, поскольку обычные хроматографические методы, основанные на использовании универсальных сорбентов (в том числе и ионитов), оказываются часто малоэффек-

тивными. В связи с этим в последнее время усилия исследователей направлены на создание таких селективных сорбентов, которые характеризуются не только групповой, но и индивидуальной специфичностью по отношению к отдельным элементам. Развитие синтеза индивидуально-селективных сорбентов чрезвычайно перспективно, так как оно позволяет получить наилучшее разделение при их практическом использовании. Работы по созданию таких сорбентов ведутся уже давно. Особенно много работ в этом направлении опубликовано в последние годы (см. обзоры^{1, 2, 3}).

Хорошо известно, что обычные универсальные иониты в той или иной мере обладают селективностью, которая обуславливает сорбируемость ионов в порядке так называемых «адсорбционных рядов». Селективные же иониты проявляют более явно выраженную избирательность, благодаря наличию в матрице полимера специфических активных групп, чаще всего комплексообразующих.

Комплексообразующие свойства ионитов, приводящие к снижению степени диссоциации ионогенных групп и тем самым к увеличению селективности, проявляются часто и универсальными ионитами. Так, например, катиониты, содержащие карбоксильные и фосфоркислые группы, а также низко- и среднеосновные аниониты, поглощают ионы металлов в результате комплексообразования. Специально синтезируемые селективные иониты содержат, как правило, ионогенные группы, способные к образованию с катионами металлов внутрикомплексных соединений. Синтез таких ионитов осуществляется путем введения в матрицу полимера соответствующего хелатоагента. Однако существующие методы синтеза пока еще не позволяют получать селективные иониты с заданными свойствами и с любой активной группой, несмотря на разнообразие ассортимента специфических реагентов, которое имеет в своем распоряжении современный химик-аналитик. Этим и объясняется то, пока еще незначительное, применение, которое нашли селективные иониты¹⁻¹⁰.

Однако другие возможности осуществления высокоселективных хроматографических разделений могут быть реализованы при создании специальных условий использования для этих процессов богатого ассортимента специфических реагентов различной природы.

Начало этому направлению было положено применением осадочной хроматографии¹¹⁻¹⁴ для осуществления многих сложных процессов разделения веществ самыми простыми приемами. В осадочной хроматографии можно применять практически неограниченное число химических реагентов в качестве осадителей в колонках. Но наиболее широкие возможности при селективных разделениях можно ожидать от применения комплексообразующих веществ в форме, осуществляющей адсорбционно-комплексообразовательным хроматографическим методом¹⁵⁻²⁰. Большая роль в создании этого метода и разработке его физико-химических основ принадлежит Гурвичу¹⁵⁻²⁰.

В отличие от осадочной хроматографии, где используется инертный носитель и осадки часто не закрепляются на носителе, а передвигаются по колонке с током раствора, в адсорбционно-комплексообразовательном хроматографическом методе в качестве носителя применяют сорбент способный удерживать как комплексообразующий агент, так и продукты его реакции с катионами металлов, обладающие различной растворимостью.

Шихта в адсорбционно-комплексообразовательной колонке состоит из сорбента-носителя, удерживающего на своей поверхности в сорбированном состоянии комплексообразующий реагент. Такие сорбенты в последнее время получили название модифицированных. При фильтровании ра-

створа смеси веществ через колонку происходит их разделение вследствие различий в способности веществ к комплексообразованию с данным агентом, в устойчивости образовавшихся комплексных соединений, а также в их сорбируемости на данном сорбенте-носителе. Эффект разделения усиливается также благодаря специфике самого хроматографического метода, отличительной чертой которого является многократность элементарных актов разделения. Продукты реакции в виде труднорастворимых комплексных соединений (иногда и растворимых комплексов) удерживаются на сорбенте-носителе в колонке. В то же время вещества, не реагирующие с данным комплексообразующим агентом, свободно проходят через колонку в фильтрат.

Таким образом, в адсорбционно-комплексообразовательном методе можно наиболее полно реализовать селективный процесс разделения, который в данном случае определяется прежде всего селективностью комплексообразующего агента. Успехи синтеза всевозможных комплексообразующих реагентов открывают широкие перспективы развития адсорбционно-комплексообразовательного метода и расширения областей его применения. Для успешного проведения процесса разделения необходимо подобрать соответствующее комплексообразующее вещество и носитель, изучить свойства модифицированного сорбента, а также выбрать оптимальные условия разделения. Под условиями разделения следует понимать самые различные приемы, используемые в хроматографии, а именно: применение тех или иных маскирующих комплексообразующих веществ, изменение pH раствора, температуры, скорости фильтрования и прочие приемы, которые могут в известной степени повысить специфичность действия реагента и увеличить селективность метода. Метод позволяет простыми приемами с применением обычных химических реагентов, дешевых и легко доступных сорбентов приготовить колонны, обладающие исключительной селективностью.

Разделение веществ адсорбционно-комплексообразовательным хроматографическим методом в ряде случаев достигается в результате применения одного лишь фильтрования смеси разделяемых веществ через колонку, в то время как даже комплексообразовательное элюирование требует двух стадий — получения первичной хроматограммы, а затем вытеснения элюентом.

Адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод по приемам осуществления процесса близок к осадочной хроматографии и исторически возник как следствие совершенствования осадочной хроматографии, когда инертный носитель был заменен активно участвующим в процессе разделения сорбентом¹⁸. Вначале метод был назван «адсорбционно-осадочным», но в связи с тем, что в большинстве случаев применялись сорбируемые реагенты, образующие комплексные соединения с разделяемыми веществами, в той или иной мере также сорбируемые носителем, позднее было дано название «адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод»^{17, 18}.

Адсорбционные явления в осадочной хроматографии являются побочными; они в той или иной мере всегда сопровождают процесс разделения. Однако в адсорбционно-комплексообразовательном методе адсорбционные явления являются фактором, определяющим возможность разделения¹⁹.

Поскольку вещества тем легче адсорбируются из данного растворителя, чем они менее растворимы в нем, то рассматриваемый метод имеет дело чаще всего с разделением веществ, образующих с применяемым реагентом соединения, обладающие ограниченной растворимостью. Интересно отметить, что иногда в условиях колонны ускоряется та из не-

скольких возможных реакций данного вещества с комплексообразующим агентом, которая приводит к образованию наиболее легко адсорбируемого продукта. В связи с этим механизмы реакций комплексообразования в статических условиях и в колонне нередко оказываются различными^{18, 19}. Осадочную хроматографию можно рассматривать как предельный случай адсорбционно-осадочного метода, когда в силу малой растворимости и «цепкости» всех образующихся в колонне соединений адсорбент может быть заменен инертным носителем.

II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Подробное исследование процессов, сопровождающих адсорбционно-комплексообразовательное поглощение металлов, позволило выявить ряд специфических особенностей этого метода¹⁹.

Основным отличием рассматриваемого метода от других методов хроматографического анализа являются условия применения комплексообразования. Как известно, комплексообразование широко применяется для разделения веществ как в статических, так и в динамических процессах. Особенно расширились возможности применения комплексообразования в связи с развитием хроматографии. Комplexообразовательные процессы стали важным фактором разделения как в ионообменной и адсорбционной, так и в распределительной и осадочной хроматографии.

Наиболее распространенный способ применения комплексообразующих реагентов в классической адсорбционной хроматографии — проявление первичной хроматограммы. В этом случае реагент-проявитель взаимодействует с уже разделенными веществами, не принимая участия в их разделении. Применяется также разделение металлов путем хроматографирования смесей их растворимых комплексов на молекулярных сорбентах, например на окиси алюминия^{21–23}.

В ионообменной хроматографии очень широко распространен прием проявления первичной хроматограммы ионов растворами органических реагентов, образующих хорошо растворимые комплексы с разделяемыми катионами. Особое значение это имеет для разделения редкоземельных элементов²⁴. Аналогичный способ применяется и в распределительной хроматографии²⁵. В некоторых случаях эффективно разделение полученных в растворе комплексных ионов на ионитовых колонках или отделение их от других веществ^{26, 27}.

В осадочной хроматографии также в отдельных случаях применяют труднорастворимые комплексообразующие реагенты в виде хемосорбентов и инертные по отношению к реагирующему веществам и продуктам реакции носители^{11, 27}. Основным в осадочной хроматографии является образование труднорастворимых соединений в виде новой фазы, а адсорбционные процессы, как уже было сказано, являются побочными, могущими оказывать различное и противоположное влияние на процесс разделения веществ.

В адсорбционно-комплексообразовательном методе комплексообразование непременно сочетается с процессами сорбции; новой твердой фазы при этом не образуется. Предварительно на сорбente-носителе комплексообразующий агент закрепляется сорбционным взаимодействием и затем в колонку вводят раствор смеси веществ. Разделение в такой колонке определяется различием в константах нестойкости комплексных соединений, образуемых катионами с комплексообразующим агентом, причем последние тоже в той или иной мере удерживаются сорбционными

силами на сорбенте-носителе. Наиболее выгодны такие условия разделения, при которых одни элементы образуют комплексные соединения и закрепляются на колонке, а другие таких соединений не образуют и проходят в фильтрат. В этом случае можно добиться полного выделения одного из компонентов в чистом виде, как, например, это было осуществлено для глубокой очистки солей, используемых в синтезе люминофоров^{15, 16, 19}. Таким образом, сорбционные взаимодействия комплексных соединений с сорбентом-носителем в рассматриваемом методе — фактор, определяющий возможность разделения.

В связи с этим важно отметить также и то, что в предельном случае образование труднорастворимых комплексных соединений в адсорбционно-комплексообразовательном методе происходит без выделения новой твердой фазы; они закрепляются силами ван-дер-ваальского взаимодействия на поверхности сорбента-носителя в момент своего образования, т. е. минуя стадию образования осадка, видимо вследствие большей прочности связи между молекулами комплекса и поверхностью сорбента, чем между молекулами комплексного соединения в его кристаллах. Следует отметить, что образующиеся комплексные соединения могут обладать различной растворимостью.

Условием применения комплексообразовательного элюирования хроматографических колонн является более или менее значительная растворимость соответствующего реагента. Комплексообразовательное элюирование — это вторичная операция, следующая после образования первичной хроматограммы, при этом первым в фильтрат проходит ион, образующий наиболее прочное соединение. В противоположность этому, условием применения адсорбционно-комплексообразовательного метода является относительно малая растворимость реагента и его хорошая адсорбируемость на сорбенте-носителе, вследствие чего реагент остается в колонне, не загрязняя раствор разделяемых катионов. Разделение осуществляют в результате применения одного лишь приема — фильтрования раствора разделяемых веществ через колонку, причем в первую очередь наступает проскок в фильтрат катиона, образующего наименее прочное комплексное соединение. Это обстоятельство обуславливает высокую селективность адсорбционно-комплексообразовательных колонн и возможность применения их для очистки больших количеств веществ, не реагирующих с комплексообразующим агентом, от примесей, образующих с ним комплексные соединения, сорбируемые на носителе.

Задача раскрытия основных закономерностей и механизма адсорбционно-комплексообразовательного поглощения чрезвычайно сложна, особенно если учесть многообразие сочетаний при подготовлении модифицированных сорбентов, где могут проявляться и оказывать свое влияние на процесс как свойства самого носителя и комплексообразующего агента, так и качественно новые особенности модифицированного сорбента и особенности разделяемой системы.

Один из важнейших факторов, определяющих механизм адсорбционно-комплексообразовательного поглощения, — природа сорбента-носителя. Требования, предъявляемые к сорбенту-носителю, вытекающие из сущности самого метода, сводятся в основном к следующему: носитель должен быть нерастворим в воде или других растворителях, обладать достаточно развитой поверхностью, способностью к молекулярной сорбции комплексообразующих веществ и продуктов их реакции с разделяемыми веществами, хорошей фильтрующей способностью, механической и химической устойчивостью, оптимальной кинетической характеристикой. Реально существующие сорбенты могут лишь в той или иной мере удовлетворять этим основным требованиям.

Если сорбент-носитель содержит какие-либо растворимые компоненты, то в ходе процесса они могут экстрагироваться и вносить дополнительные загрязнения в раствор разделяемых веществ. Иногда сорбенты содержат растворимые компоненты и зольные примеси, которые легко удаляются предварительной тщательной отмыvkой.

Целесообразность применения того или иного сорбента-носителя в большой мере зависит от его адсорбционной емкости; в связи с этим большее преимущество должны иметь сорбенты с максимально развитой поверхностью, определяемой или наличием пор, или сетчатой структурой. При этом важно, чтобы молекулы модификатора (т. е. предварительно сорбированного комплексообразующего вещества) были доступны для последующей реакции с разделяемыми ионами.

Основным типом сорбции в рассматриваемом методе должна быть молекулярная сорбция на носителях как комплексообразующих веществ, так и образуемых в процессе разделения комплексных соединений металлов. Большинство сорбентов, как известно, содержат различные функциональные группы и энергетически неоднородные центры, причем в зависимости от условий проведения процесса сорбции может преобладать тот или иной ее механизм. Поэтому изучение механизма сорбции имеет большое значение при выборе наиболее подходящей системы: носитель — модификатор — для проведения определенного процесса.

Требования хорошей фильтрующей способности, механической и химической устойчивости сорбента-носителя определяются условиями его эксплуатации. Фильтрующая способность зависит от размера зерен сорбента, который подбирают в оптимальных пределах данного размера колонки и данной скорости фильтрации раствора. Достаточная механическая прочность сорбента важна при длительной его эксплуатации особенно при наличии целесообразности регенерации и многократного использования сорбента. В ходе процесса разделения или регенерации сорбента могут быть применены различные агрессивные среды, поэтому немаловажное значение имеет также и химическая стойкость сорбента. Изменения в сорбенте, вызванные химическими взаимодействия, могут приводить не только к загрязнению раствора, но также к механическому разрушению и потере сорбционной способности.

Модифицирование поверхности сорбента-носителя путем сорбции различных комплексообразующих веществ приводит к получению качественно нового сорбента, при этом изменяются не только химические, но и физические свойства его поверхности.

В зависимости от количества комплексообразующего вещества, сорбированного носителем, изменяются размеры пор и в связи с этим величина общей поверхности. Поглощение ионов металлов осуществляется на модифицированном сорбенте, вследствие их химического взаимодействия с комплексообразующим веществом и образования новых комплексных соединений. При этом другие виды сорбции, характерные для данного немодифицированного носителя, могут подавляться частично или полностью.

Необходимо иметь в виду, что в адсорбционно-комплексообразовательной колонке химические реакции могут отличаться от реакций в растворе¹⁹. Так, например, часто в колонке образуются и длительно существуют соединения, неустойчивые в обычных условиях в растворе¹²⁻¹⁴; в других случаях в колонке можно довести до конца некоторые реакции, неосуществимые в статических условиях¹⁹. Эти особенности осуществления реакций непосредственно в колонках могут найти самое широкое практическое применение, начиная от разделения различных модификаций химических соединений и кончая осуществлением трудно протекаю-

щих в статических условиях реакций, в том числе и катализитических процессов для органических и для неорганических веществ.

Нами были проведены исследования механизма сорбции комплексообразующих веществ и неорганических ионов на активном угле^{28, 29}, показавшие, что комплексообразующие вещества (например, такие, как диметилглиоксим, α -нитрозо- β -нафтол, 8-оксихинолин, танин, ксантофенаты, дитизон, диэтилдитиокарбаматы, производные гидроксамовых кислот, фениларсоновая кислота, тионалид, тиомочевина и др.) сорбируются углем по типу молекулярной сорбции. Уголь способен прочно удерживать от 10 до 20% комплексообразующего вещества, что составляет примерно от 1,0 до 3,0 мг-экв/г, а ионообменная сорбция неорганических ионов на активном угле составляет всего 0,05—0,07 мг-экв/г. Эти результаты согласуются с данными других авторов^{19, 30}. Установлен также молекулярный характер сорбции образующихся комплексных соединений с ионами металлов^{28, 29}.

Наличие двух механизмов сорбции на активном угле — молекулярного и ионообменного — не препятствует применению его в качестве носителя в адсорбционно-комплексообразовательном методе. Как было показано^{28, 29}, при малых заполнениях угля модификатором (до 1%) имеет место преимущественно ионообменная сорбция. При заполнениях $> 1\%$ ионообменная сорбция подавляется сорбцией комплексообразующего реагента и поглощение металла происходит по адсорбционно-комплексообразовательному механизму. В связи с этим мы можем рассматривать модифицированный активный уголь как монофункциональный, соответствующий по своей функции тому комплексообразующему модификатору, который на нем сорбирован.

Оптимальное количество модификатора на носителе должно быть подобрано эмпирически в каждом отдельном случае. Как было нами установлено^{28, 29}, при увеличении заполнения угля модификатором общая емкость поглощения металла увеличивается, а степень использования комплексообразующего реагента при этом уменьшается. Однако подбором таких условий опыта, при которых проявляется максимальная закомплексованность иона металла, можно добиться наиболее полного использования модификатора, в некоторых случаях даже $\sim 100\%$. Обычно это достигается подбором оптимального значения рН среды для данной системы^{22, 28, 29}.

Важное значение для процесса разделения веществ адсорбционно-комплексообразовательным методом имеют температурные условия. Повышение температуры способствует увеличению скорости поглощения катиона металла. Значительный температурный эффект может быть использован для интенсификации адсорбционно-комплексообразовательного поглощения, поскольку он способствует увеличению производительности колонн и допускает более высокие скорости фильтрования.

Совершенно очевидно, что при определении оптимальных режимов хроматографических процессов необходимо учитывать все указанные факторы, влияющие в той или иной мере на адсорбционно-комплексообразовательное разделение веществ.

III. УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ И КОМПЛЕКСОБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ МЕТОДЕ

В настоящее время имеется очень мало сорбентов-носителей для адсорбционно-комплексообразовательного метода, удовлетворяющих указанным выше требованиям. Наиболее широко используется для этих це-

лой активный уголь, впервые примененный авторами этого метода^{15, 17}. В дальнейшем были разработаны технические условия на «Древесный активный уголь для хроматографии» (ДАУХ)¹⁹, который был использован в промышленности для глубокой очистки солей, применяемых при изготавлении люминофоров.

В отличие от других носителей уголь, как и большинство углеродистых сорбентов, наиболее доступный и дешевый материал, обладающий достаточной сорбционной емкостью, механической и термической прочностью и устойчивой структурой.

Зерна угля ДАУХ продолговатой формы, имеют размер в поперечнике 0,2—0,6 мм. Уголь подобного зернения, как показали данные¹⁹, вполне обеспечивает удовлетворительную скорость фильтрования при использовании его в колонках довольно больших размеров. Процессы адсорбционно-комплексообразовательного поглощения осуществлялись также и на углях других марок^{31—35}. В качестве носителей применяли и другие сорбенты, например вофатит Е³⁶, обладающей емкостью в несколько раз большей, чем активный уголь. По нашим исследованиям, вофатит Е, как сорбент-носитель, целесообразно применять в процессах, где требуется использовать сильное селективное поглощение. Для очень тонких разделений эта смола непригодна, ибо при сильном поглощении различия в поведении близких по свойствам веществ не проявляются.

Среди отечественных синтетических материалов только в последнее время синтезированы макропористые смолы, обладающие способностью к молекулярной сорбции наряду с ионообменной. Можно предполагать, что такие смолы окажутся хорошими сорбентами-носителями для комплексообразующих веществ.

Опыт применения различных комплексообразующих веществ позволил нам рекомендовать ряд общих и специальных приемов для модификации угля с целью получения селективных сорбентов.

Предварительную обработку угля для очистки от зольных примесей целесообразно производить 5—10%-ным раствором нагретой до 60—70° соляной (или серной) кислоты¹⁶. Полноту извлечения зольных примесей, главным образом железа, меди и калия, следует контролировать путем анализа фильтрата наиболее чувствительными аналитическими методами. После кислотной обработки уголь необходимо отмыть от избытка кислоты дистиллированной водой до нейтральной реакции по метилоранжу и высушить до воздушно-сухого состояния.

Методика приготовления модифицированного угля может быть различной в зависимости от свойств применяемого комплексообразующего реагента. Сорбцию труднорастворимых, нелетучих реагентов (например, диметилглиоксима, бензоилфенилгидроксилаамина) лучше проводить в условиях нагревания водной суспензии реагента с углем на водяной бане при 70°. Нагревание целесообразно для ускорения процесса растворения реагента и для удаления воздуха. По мере поглощения реагента новые порции его постепенно растворяются и переходят в сорбированное состояние. Растворимые реагенты (например, диэтилдитиокарбамат, танин, фениларсоновую кислоту) можно сорбировать из водной суспензии при взбалтывании. Предварительно суспензию целесообразно прогреть 5—10 мин. при 70° для удаления пузырьков воздуха. При сорбции реагентов, летучих с парами воды (например, оксихинолин), нагревание нецелесообразно. В этом случае насыщение нужно проводить при обычной температуре, взбалтывая водную суспензию угля с реагентом. Предварительно водную суспензию угля (без реагента) целесообразно прогреть при 70° и охладить. Об окончании сорбции судят по исчезновению соответствующей окра-

ски раствора при использовании чувствительной качественной реакции для данного реагента.

Количество комплексообразующего реагента, способное удерживаться в сорбированном состоянии на угле марки ДАУХ, обычно находится в пределах 10—20% к весу угля.

Большинство комплексообразующих реагентов прочно сорбируются поверхностью угля и практически не десорбируются при промывании водой или пропускании значительных объемов растворов. Но в некоторых случаях, например при сорбции танина, реагент удерживается на поверхности угля не прочно и постепенно вымывается из колонки. Для лучшего закрепления таких реагентов целесообразно после сорбции высушить модифицированный уголь, не промывая его водой^{29, 37}.

Некоторые сорбенты хорошо сорбируются из растворов в органических растворителях, как, например, дитизон на угле из раствора в хлороформе³¹. Полученный модифицированный сорбент хорошо поглощает тяжелые металлы из водных растворов.

Представляет интерес метод пропитывания активных углей и других инертных носителей жидкими органическими реагентами. Мак Клейн и Нобль^{32, 33} применили для избирательного извлечения урана уголь, обработанный производными органофосфорных кислот, дающими с рядом металлов, в частности с ураном, устойчивые хелатные комплексные соединения. Подобные сорбенты были успешно применены в промышленности для извлечения редких металлов.

В некоторых случаях применяют способ нанесения модификатора на носитель из паровой фазы^{38, 39}. Таким способом был получен угольно-титановый сорбент, избирательно поглощающий уран.

Наиболее эффективно применение модифицированных сорбентов в динамических условиях — в адсорбционно-комплексообразовательных хроматографических колонках. Здесь рассматривается главным образом этот вариант.

Независимо от размера колонн (от лабораторных и до промышленных) модифицированный сорбент вносят в колонну в виде суспензии в соответствующем растворителе (чаще всего используют водные суспензии). Если необходимый для приготовления колонны модифицированный сорбент имеется в сухом виде, то его водную суспензию предварительно прогревают при 70°. Это особенно важно в тех случаях, когда процесс разделения проводят при повышенных температурах, так как из непрогретой суспензии в этом случае будет выделяться растворенный воздух, что может привести к вслушиванию слоя сорбента.

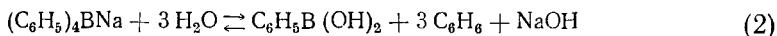
Если преследуется цель глубокой очистки веществ, не реагирующих с модификатором, от примесей, образующих с ним устойчивые сорбируемые соединения, то целесообразно помешать под слоем модифицированного сорбента слой чистого сорбента-носителя, чтобы предотвратить загрязнение фильтрата теми соединениями, которые могут частично десорбироваться из слоя модифицированного сорбента. Чистый носитель вносят в колонну теми же приемами, что и модифицированный сорбент.

При приготовлении модифицированных сорбентов следует иметь в виду, что реакции комплексообразующих веществ, находящихся на сорбентах-носителях, с ионами металлов часто проходят иначе, чем в гомогенной среде. Особенности протекания процесса используют для усиления эффекта разделения (например, с диметилглиоксимом, α -нитрозо- β -нафтолом, ксантофенатами и др.). Однако иногда реакции в колоннах не приводят к ожидаемому эффекту разделения, вследствие протекания реакций в нежелательном направлении. Примером ослож-

няющего влияния носителя-сорбента могут служить колонны, содержащие уголь, модифицированный тетрафенилборатом натрия. Как известно, этот реактив является избирательным для осаждения одновалентных ионов K^+ , Rb^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Ag^+ , Hg^{2+} , Tl^+ . Произведения растворимости соединений этих металлов с тетрафенилборатом находятся в пределах $2 \cdot 10^{-8} - 5 \cdot 10^{-10}$. Поэтому казалось бы перспективным применение таких колонн для избирательного поглощения указанных ионов из растворов солей других металлов, а особенно для глубокой очистки солей натрия. Однако проведенные нами исследования сорбции калия из водных растворов солей позволили обнаружить некоторые аномалии этого процесса. На угольно-тетрафенилборатной колонке калий поглощается полностью, если в растворе не присутствуют соли натрия; в присутствии же солей натрия калий сорбируется значительно слабее. Поглощенный колонкой калий вытесняется солями натрия. Осадок тетрафенилбората калия, получаемый в отсутствие угля, разлагается при добавлении угля в систему с выделением ионов K^+ и BO_3^{3-} , что, по нашему мнению, объясняется следующей реакцией разложения тетрафенилбората, протекающей в присутствии угля:



Реакция разложения тетрафенилбората натрия, по данным работы⁴⁰, происходит по следующему уравнению:



Обнаружение в растворе иона BO_3^{3-} дает нам основание считать, что в присутствии угля имеет место реакция (1). Интересно отметить, что в системе: осадок $(C_6H_5)_4BK$ — раствор NaI сдвиг реакции вправо, т. е. выделения иона K^+ , не происходит. По-видимому, уголь оказывает катализитическое действие на реакцию разложения тетрафенилбората. В связи с этим на угольно-тетрафенилборатной колонке не удается решить задачу глубокой очистки солей Na от примеси K^+ . Максимальная степень очистки, достигаемая этим методом, не превышает $1,6 \cdot 10^{-3}\%$.

В некоторых случаях при модификации сорбентов происходит снижение сорбционной способности вследствие блокирования активных групп модификатора. Подобный пример приведен в работе Джеласси и Егорова⁴¹, которые исследовали сорбцию германия углем БАУ, глиноземом и анионитом ЭДЭ-10П, обработанными диметиламинофенил-флуороном (ДАФФ). При этом оказалось, что на анионите ЭДЭ-10П происходит увеличение сорбции германия после обработки ДАФФ, а на угле и глиноземе сорбция германия после такой обработки уменьшается. Авторы работы⁴¹ объясняют это явление тем, что при сорбции модификатора на угле и глиноземе ортодигидроксили, способные к взаимодействию с германием, теряют свою активность.

Приведенные примеры показывают, что не всегда можно ожидать положительный эффект после модификации сорбента. В тех случаях, когда ожидаемый эффект не достигается, необходимо выяснить причины и по возможности подобрать другую систему модификатор — носитель.

Опыт применения некоторых комплексообразующих веществ в адсорбционно-комплексообразовательном методе показывает, что большинство процессов селективного выделения веществ можно проводить с большим эффектом на адсорбционно-комплексообразовательных колонках, нежели в растворах. Развитие теории комплексообразования

за последние годы открыло новые возможности осуществления многих специфических разделений, которые с успехом могут быть использованы в адсорбционно-комплексообразовательном методе. Особую роль здесь должны сыграть комплексные соединения типа хелатов — оксихинолин, дитизон, бензоилфенилгидроксилямин, диэтилдитиокарбамат, пиридилизорезорцин, пиридилизонафтоль, диметилглиоксим и др. Если применять при этом маскирующие вещества, то хелатные соединения позволяют реализовать наиболее широкие возможности выделения элементов в чистом виде и их разделения. Количество изученных хелатных соединений все время увеличивается, следовательно, увеличивается возможность для выбора систем с максимальной избирательностью при извлечении редких, рассеянных и других примесных элементов⁸⁰.

IV. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

1. Получение чистых солей

Адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод был разработан в 1954—1957 гг. при решении задач чисто производственного характера^{15, 16, 19, 28}. Первой областью применения этого метода была глубокая очистка солей, применяемых в синтезе люминофоров. Эта задача наиболее успешно решена для целей очистки металлов, не реагирующих с содержащимся в колонке комплексообразующим реагентом, от примесей металлов, образующих с ним устойчивые и прочно адсорбирующиеся соединения (например, очистка сульфатов Zn и Cd от следов Cu, Fe, Ni и Co)^{16, 19}. Используемые для этой цели колонки готовили из двух слоев: нижний слой содержал активный уголь, верхних слой — активный уголь и реагирующий с примесями комплексообразующий агент (например, диметилглиоксим или α -нитрозо- β -нафтоль) в отношении 10:1. Назначение нижнего слоя — предотвратить проскок в фильтрат частично растворимого в воде органического реагента. Образующиеся в колонке комплексные соединения прочно удерживались поверхностью угля.

При очистке на таких угольно-диметилглиоксимовых и угольно- α -нитрозо- β -нафтоловых колонках растворов солей Zn, Cd, щелочных и щелочноземельных металлов в присутствии H_2O_2 при pH 5,8—7,2 концентрация Cu, Fe, Ni и Co снижалась до $1 \cdot 10^{-9}$ — $4 \cdot 10^{-8}$ г/мл^{16, 19, 33}. То обстоятельство, что комплексообразующий агент не реагирует в данном случае с катионами очищаемых солей, обусловливает избирательность сорбции примесей колонками, независимость степени очистки растворов от исходной концентрации примесей (насколько об этом можно судить по данным колориметрического и люминесцентного анализов) и весьма высокую рабочую емкость таких колонок. При очистке реактивных солей с содержанием примесей в 10—1000 раз выше допустимой нормы, емкость колонн измеряется тоннами раствора на килограмм сорбента. Метод очистки сырья для изготовления люминофоров при помощи угольно-диметилглиоксимовых колонн принят промышленностью и успешно применяется на предприятиях, а также в лабораториях^{15—18, 20, 42—44}. Для очистки солей щелочных металлов от тяжелых металлов могут быть применены угольно-ортоксихинолиновые колонны¹⁵.

При помощи адсорбционно-комплексообразовательных колонн удается также разделять катионы, реагирующие с комплексообразующим

агентом. Здесь, как и в других случаях применения хроматографии, важно, чтобы различие в свойствах (константах устойчивости комплексов) было достаточно большим. Так, например, угольно-диметилглиоксимовая колонка может быть использована для очистки солей Со от примеси Ni²⁰. Кобальт, образуя с диметилглиоксимом в колонке менее устойчивое соединение, чем никель, проходит в фильтрат первым. Химическим анализом никель в фильтрате не обнаруживается, причем в процессе очистки соль кобальта не загрязняется какими-либо не содержащимися в ней до очистки веществами, нижний слой колонки, задерживающий десорбирующийся из верхнего слоя диметилглиоксимин кобальта, в этом случае должен быть не слишком малым.

Угольно- α -нитрозо- β -нафтоловые колонны целесообразно использовать в тех случаях, когда очищаемые растворы содержат кобальт. Они имеют некоторое преимущество перед угольно-диметилглиоксимовыми колонками, так как в отличие от них дают возможность очищать от кобальта растворы сернокислого цинка более высокой концентрации (20—25%)¹⁷. Кроме того, диметилглиоксимин кобальта сравнительно быстро начинает десорбироваться из колонны, чего не наблюдается при применении α -нитрозо- β -нафтола. Однако в тех случаях, когда желательна утилизация поглощенных Ni и Со, целесообразно использование диметилглиоксимовых колонн, так как в колонне реакция между диметилглиоксимом и катионами металлов обратима (в отличие от реакции в статических условиях), и поглощенные Ni и Со могут быть извлечены малым объемом раствора соляной кислоты¹⁷.

Для целей тонкой очистки веществ могут быть с успехом использованы также модифицированные сорбенты, связывающие основное вещество и не реагирующие с примесями. Нами предложен метод очистки радиоактивного препарата⁹⁵ Nb от микропримесей¹²⁵Sb на угольно-N-бензоил-N-фенилгидроксиаминовой колонке^{29, 44}. Очистку проводили из виннокислых растворов, буферированных аммиачно-ацетатным буфером до pH 4,5—5,5 при 90°. Колонка была предварительно промыта той же буферной смесью. Образующийся при фильтровании через колонку комплекс Nb с N-бензоил-N-фенилгидроксиамином задерживается колонкой, в то время как Sb при указанном значении pH свободно проходит в фильтрат. Сорбированный колонкой ниобий вымывали затем буферной смесью при той же температуре. Анализ фильтратов на гамма-спектрометре показал, что первые порции фильтрата содержали чистый радиоактивный изотоп¹²⁵Sb, в последующих фракциях находился чистый радиоактивный изотоп⁹⁵Nb.

2. Групповое разделение или выделение одного из компонентов смеси

В последнее время адсорбционно-комплексообразовательный метод стали широко применять для целей разделения металлов на группы или выделения одного из компонентов смеси. Особенно важно применение модифицированных сорбентов в тех случаях, когда другие методы оказываются малоэффективными (например, при разделении РЗЭ, редких и рассеянных элементов).

Нами рекомендованы угольно-ксантогенатные колонны для отделения щелочных и щелочноземельных металлов от тяжелых металлов и для разделения металлов, реагирующих с ксантогенатом с образованием труднорастворимых соединений (например, Cu²⁺ от Zn²⁺, Ni²⁺ и др.)⁴³.

Описаны условия применения для целей разделения и очистки металлов дитизона^{31, 43, 45—47}, диэтилдитиокарбамата натрия^{43, 48}, диэтил-

дитиокарбаматов цинка и кадмия⁴⁹ и некоторых других комплексообразующих веществ⁵⁰. Алексовский^{51, 52} предложил в качестве сорбент-носителя для диэтилдитиокарбамата специально синтезированный цинк-алюмосиликат. После модифицирования 1%-ным раствором диэтилдитиокарбамата натрия получается сорбент, избирательный по отношению к меди. Пирс и Пек⁵³ рекомендуют сорбировать дитизон на ацетилированной целлюлозе. На таком модифицированном сорбенте было произведено селективное извлечение цинка. Показано, что цинк поглощается по реакции: $Zn^{2+} + 2HDz = Zn(Dz)_2 + 2H^+$.

Хесфорд⁵⁴ рекомендует насыщать активный уголь основаниями, различающимися по величинам констант диссоциации: водный аммиак, метиламин, диэтиламин, алкиламины, гексамины, пиридин и др. Сильные основания применяли для отделения большинства катионов, образующих нерастворимые гидроокиси, от щелочных и щелочноземельных металлов. Для выделения или разделения определенных катионов использовали слабые или комплексообразующие основания.

Андреев и др.³¹ удачно применили метод для селективного выделения и концентрирования Pb, Fe, Cu, Mn, Co и Cd, находящихся в микроконцентрациях в природных водах. В качестве сорбента-носителя был использован активный уголь марок КАД и БАУ. Модификатор дитизон сорбировали из раствора в хлороформе с последующим удалением растворителя. Угольно-дитизоновые колонны, содержащие подслой чистого угля, обладают значительной емкостью по указанным элементам и позволяют осуществлять многократное извлечение и концентрирование металлов. Поглощенные металлы могут быть выделены в фильтрат малым объемом слабого раствора соляной кислоты, после чего колонна годна к дальнейшему использованию без дополнительного регенерирования.

3. Концентрирование металлов

Адсорбционно-комплексообразовательный метод дает возможность одновременно с выделением производить также концентрирование металлов из сильно разбавленных растворов (порядка 0,2—0,3 мг/л и менее). Металл, извлеченный адсорбционно-комплексообразовательной колонной из солевого раствора, в котором он находился в малой концентрации, может быть десорбирован путем разложения образовавшегося в колонне комплекса и сконцентрирован в малом объеме раствора. Так, например, никель может быть отделен на угольно-диметилглиоксимовой колонне от избытка таких солей, как сульфат цинка или сульфат натрия, а затем извлечен из колонны малым объемом разбавленного раствора соляной кислоты. При этом концентрация никеля возрастает в сотни раз¹⁷. Аналогичным путем, пользуясь обратимостью реакций между кобальтом и диметилглиоксимом в колонне, в отличие от реакций в статических условиях, можно утилизовать Со при очистке от него раствора серно-кислого цинка.

4. Качественный анализ ионов

Не менее эффективно применение адсорбционно-комплексообразовательного метода для качественного анализа смесей ионов. В этом отношении наиболее благоприятно применять визуальный метод на бесцветных адсорбентах. Так, например, окись алюминия «для хроматографии» после смачивания водой приобретает способность адсорбировать из водного раствора комплексные соединения диметилглиоксима с металлами. Используя адсорбционные свойства окиси алюминия,

можно применять пропитанные водой колонки из смеси окиси алюминия с диметилглиоксизом, например в отношении 10 : 1, для качественного определения Ni и Co при их совместном присутствии²⁰. Никель образует в такой колонке розово-красную зону, кобальт — желтую зону, расположенную под зоной никеля. Таким способом удается обнаружить 0,4 μ -Ni при разбавлении 1 : 250 000 и 3700-кратном избытке Co и 2,9 μ -Co при разбавлении 1 : 34 500 и 500-кратном избытке Ni. На таких колонках разделяется также смесь Co^{2+} , Ni^{2+} и Fe^{2+} ⁵⁵.

Широкие возможности применения различных комплексообразующих веществ в сочетании с сорбентами-носителями позволили использовать рассматриваемый метод для разработки систематического качественного анализа ионов^{56, 57}. Метод дает вполне надежные результаты при обнаружении микроколичеств ионов.

5. Изучение комплексообразования в динамических условиях

Гурвич показал большие возможности метода для исследования комплексообразования в колонке^{42, 55}. На примере использования для этой цели угольно-диметилглиоксизовой колонки автор получил ряд новых данных о свойствах органических реагентов, о строении и устойчивости образуемых ими соединений с металлами, об образовании соединений, существование которых ранее обнаружить не удавалось и т. д. Так, было установлено, что Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} и Fe^{2+} образуют в угольно-диметилглиоксизовой колонке соединения общей формулы $\text{Me}(\text{HDm})_2$. Определена также относительная устойчивость образуемых этими элементами соединений с диметилглиоксизом. На угольно-диметилглиоксизовой колонке исследованные катионы образуют следующий ряд (в порядке уменьшения сорбируемости): $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$. Этот ряд совпадает с рядом катионов, расположенных в порядке убывания устойчивости их диметилглиоксизинов типа $\text{Me}(\text{HDm})_2$. Аналогичным образом для α -нитрозо- β -нафтолатов был найден следующий порядок уменьшения устойчивости: $\text{Cu}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$.

Изучение порядка сорбируемости Cu^{2+} и Fe^{3+} на угольно-диметилглиоксизовой колонке позволило⁴² предположить существование соединений диметилглиоксиза одновременно с двумя этими металлами — железо(III)-медь-диметилглиоксизинов. И действительно, эти соединения были потом обнаружены при проведении реакций в статических условиях. На колонке из смеси окиси алюминия с диметилглиоксизом было обнаружено существование диметилглиоксизина Fe^{III} . Впоследствии это подтвердилось проведением реакции в статических условиях между солью Fe^{III} и водным раствором диметилглиоксиза⁵⁵.

6. Извлечение редких и рассеянных элементов

Большое будущее принадлежит адсорбционно-комплексообразовательному хроматографическому методу при использовании его для полного извлечения редких и рассеянных элементов при комплексном использовании рудного сырья. Удачный выбор сорбента-носителя, а также комплексообразующего реагента, дает возможность полностью извлекать ценные примеси, находящиеся в исходном сырье в незначительном количестве, и затем получать их в виде концентратов. Примером подобного применения служит промышленный метод извлечения германия из медных сланцев на колоннах вофатита Е, насыщенного танином³⁶. Сорбцию германия производили из 0,1 N раствора серной кислоты с содержанием германия от 15 до 200 мг/л и при минимальном соотношении германия к остальным элементам в щелоче 1 : 10 000.

Сорбция Ge происходила селективно, а оставшееся количество его в смеси не превышало 0,1 мг/л. Для десорбции Ge были применены 9—10 N растворы соляной кислоты; танин при этом извлекался в таких незначительных количествах, что только после 6—8 циклов становилось заметным некоторое снижение емкости колонны по германию. Количество танина, необходимое для регенерации колонны, составляло всего 25% от первоначального.

Для избирательного извлечения Ge были исследованы также и другие модифицированные сорбенты^{34, 41, 58—62}. Матвеева и Пресс³⁴ для этой цели сорбировали танин на угле марки КАД-иодный и анионите АН-1. Исследована также сорбция германия углем КАД-молотый и силикагелем АСМ с модификаторами пиракатехином, хинализарином и фенилфлуороном⁵⁹, анионитом ЭДЭ-10П, модифицированным тироном⁵⁸, углем БАУ, модифицированным 8-оксихинолином, винной и лимонной кислотами и гидроокисью железа^{60—63}. Во всех случаях получено увеличение сорбции германия после модификации сорбента. Однако наилучшие результаты получили Цигенбалг и Шеффлер на макропористой смоле вофатит Е³⁶. Безусловно, для таких процессов весьма перспективно использование в качестве сорбентов-носителей макропористых смол. Дальнейшие поиски оптимальных модифицированных сорбентов следует проводить не только в направлении изыскания новых комплексообразующих веществ, но также и в области создания наилучших сорбентов-носителей.

Для выделения урана применены модифицированные сорбенты на основе активных углей. Была предложена противоточная технологическая схема для избирательного извлечения урана из рудных пульп и сернокислых концентратов углем скорлупы грецкого ореха, кокоса и миндаля, модифицированными ди-2-этилгексилсиликофосфатом и другими фосфорноорганическими соединениями, способными образовывать с ураном хелатные соединения^{32, 33}. Авторы установили также, что емкость модифицированного сорбента зависит от характера комплексообразующего вещества, его поверхностной концентрации и природы сорбента-носителя.

На угле БАУ, модифицированном трибутилфосфатом, проведена избирательная сорбция урана из азотокислых растворов, содержащих Zn, Th, Fe, V⁶⁴, предложен метод разделения урана и железа на угле марки КАД, модифицированном α -нитрозо- β -нафтоловом⁶⁵. В присутствии трилона Б при значении pH от 4,5 до 5,5 и соотношении урана к железу от 1:1 до 1:100 происходит практически полное поглощение урана и незначительная сорбция железа. Изменение отношения урана к железу в широких пределах не оказывается на результатах разделения.

Уголь «щелочной А», обработанный фениларсоновой кислотой, а также арсеназо III и алкилфосфорными кислотами, был использован для количественного выделения протактиния из 1 M раствора H₂SO₄ в присутствии Sn, Ti, Cr, Al, Fe, Th, Zr и U³⁵. Авторы использовали эти сорбенты для концентрирования протактиния из урановых руд, продуктов из переработки и для выделения протактиния из облученного нейтронами тория.

В качестве сорбентов-носителей успешно были использованы ацетилцеллюлоза и поливинилхлоридвинилацетатный сополимер «Корвик»^{66—68}. Извлечение микроколичеств индия проведено на колонке ацетил-целлюлозы, модифицированной дигизоном⁶⁶, сополимер «Корвик» с модификатором ди-2-этилгексилортофосфорной кислотой использован для разделения РЗЭ от La до Lu. Разделение проводили при 60° из разбавленной хлорной кислоты. Поглощенные колонкой элементы

вымывались раздельно в порядке увеличения атомного веса хлорной кислотой при постепенно увеличивающейся концентрации^{67, 68}.

Адсорбционно-комплексообразовательный метод рекомендован также для отделения суммы РЗЭ от тяжелых металлов^{69, 70}.

7. Разделение элементов с близкими свойствами

Наибольшие возможности адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода для осуществления высокоселективных процессов были показаны нами на примере разделения близких по свойствам элементов^{29, 43, 44, 71–73}. В качестве наиболее трудноразделяемой пары элементов были взяты ниобий и tantal, обладающие близкими химическими и физическими свойствами. Трудность разделения осложняется еще и взаимным влиянием элементов, поскольку они частично теряют свои индивидуальные свойства, если присутствуют в смеси. Работу проводили с водными растворами виннокислых или щавелевокислых комплексов этих элементов. В качестве сорбента-носителя был использован уголь марки ДАУХ.

Разработанные методы разделения Nb и Ta в зависимости от применяемых комплексообразующих реагентов, по нашему мнению, целесообразно разделить на две группы:

1. Модифицированный сорбент преимущественно связывает Nb, который задерживается колонкой, а Ta проходит в фильтрат с током буферного раствора. При этом можно выделить спектрально-чистый Ta. Такие разделения были разработаны при использовании сорбентов, модифицированных 8-оксихинолином и бензоилфенилгидроксиламином. На угольно-оксихинолиновом сорбенте достигается количественное разделение элементов из виннокислых растворов с pH 5,2–5,4 при температуре ~95°. На угольно-бензоилфенилгидроксиламиновом сорбенте наилучшие результаты по разделению получены из виннокислых растворов с pH 4,5 при 95°; фракцию Ta, свободную от Nb, удается получить только с выходом ~80%.

2. Модифицированный сорбент преимущественно связывает Ta; Nb с током буферного раствора проходит в фильтрат. Фракция Nb содержит спектрально-чистый элемент. Эти результаты были получены на сорбентах, модифицированных фениларсоновой кислотой и танином. На обоих сорбентах получено количественное разделение элементов.

На угольно-фениларсоновом сорбенте разделение достигается при температуре ~95° из щавелевокислых сред, содержащих соляную кислоту в количестве 0,65–1,0 N. На угольно-таниновом сорбенте Nb и Ta разделяются из щавелевокислых растворов при pH 2–3 и температуре 95°.

Адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод может быть применен для концентрирования разбавленных растворов Nb и Ta и для совместного выделения этих элементов из смеси. Такие процессы можно осуществлять, например, на угольно-диэтилдитиокарбаматном сорбенте, причем возможно многократное использование колонн без дополнительной регенерации.

Предложенные нами методы выделения и разделения ниobia и tantalа имеют безусловные преимущества перед существующими методами. Эти преимущества связаны, в основном, с простотой, исключением вредных и огнеопасных органических растворителей, токсичных и химически агрессивных фторидных соединений и возможностью получать спектрально-чистые компоненты.

8. Разделение органических веществ и проведение химических реакций

Принцип, на котором основан адсорбционно-комплексообразовательный хроматографический метод, может быть, очевидно, использован не только для разделения неорганических веществ, но и в органической химии для осуществления некоторых химических реакций и разделения органических веществ.

Форстер и Роджерс⁷⁴ провели разделение аминов на колонках из силикагеля или окиси алюминия, обработанных неорганическими солями. Показано, что селективность и емкость сорбентов после модификации увеличивается. Сорбция, как и в случае разделения неорганических веществ, описывается уравнением Ленгмюра.

На алюмосиликате, обработанном пикриновой кислотой, Балинт⁷⁵ разделил ароматических компонентов солярных дистиллятов.

9. Применение модифицированных сорбентов в статических условиях

Мы рассмотрели здесь главные направления использования модифицированных сорбентов в хроматографическом варианте, т. е. в динамических условиях на колонках. Но иногда бывает целесообразно их использование в статических условиях, например на стадии обогащения при избирательной сорбции элементов из пульп и щелоков и в некоторых других случаях.

Как показали Лодейщиков и Панченко⁷⁶, выделение золота и серебра из труднофильтруемых пульп, образующихся при переработке глинистой руды, экономически целесообразно проводить при энергичном перемешивании пульпы с суспензией угля в присутствии тиомочевины. При содержании в пульпе 7,8 г/т золота и 3,2 г/т серебра суммарное содержание благородных металлов после выделения на угле составляло по данным авторов 240—250 кг/т.

Кузин и др.⁷⁷ исследовали сорбцию урана U, Ce, Th, Fe и Mg активным углем СКТ из растворов уксусной кислоты, и установили, что уран в этих условиях сорбируется избирательно и может быть отделен от остальных компонентов смеси. Десорбцией урана 1 N раствором соляной кислоты можно получить высокую степень его концентрирования.

Аналогичные результаты получили Коган и Евдокимов^{78, 79} при сорбции германия активным углем БАУ из щавелевокислого раствора. Авторы установили, что молекулярные соотношения сорбированных углем германия и щавелевой кислоты приближаются к соотношениям последних в комплексе $H_2[Ge(C_2O_4)_3]$.

Нужно иметь в виду, однако, что при статическом варианте мы лишаемся тех преимуществ, которые имеет хроматографический метод, т. е. возможности разделения сорбируемых веществ на колонке и максимального использования емкости сорбента.

* * *

Изучение особенностей механизма адсорбционно-комплексообразовательного поглощения металлов позволяет наметить пути дальнейшего развития адсорбционно-комплексообразовательного метода, произвести оценку возможных границ и целесообразности его применения для практических целей.

Исследования механизма и кинетики поглощения ионов металлов проведены нами на модифицированных сорбентах, где носителем является уголь марки ДАУХ^{28, 29}. Установленные при этом некоторые зако-

номерности процесса можно рассматривать как общие для метода в целом, а именно, молекулярный характер сорбции комплексообразующих веществ и продуктов их реакции с ионами металлов, внутридиффузионный механизм кинетики процессов и протекание химической реакции второго порядка, что отражается на кинетике процесса. В то же время имеются и специфические особенности механизма, обусловленные свойствами активного угля как носителя, а именно, наличие двух одновременно протекающих механизмов сорбции — ионообменного и молекулярного и влияние характера пор на сорбционные процессы, проявляющиеся в зависимости степени использования комплексообразующего реагента от заполнения последним сорбента-носителя, от времени выдержки модифицированного сорбента и от температуры.

Значительный интерес для развития адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода должны иметь исследования механизма и кинетики поглощения на других сорбентах, которые можно будет в дальнейшем использовать в качестве носителей комплексообразующих веществ. Перспективно применение синтезируемых в последнее время макропористых и изопористых смол, обладающих способностью к молекулярной сорбции органических веществ. Возможно, именно эти носители позволят создать модифицированные сорбенты с лучшими кинетическими характеристиками и с большей степенью использования модификатора, чем сорбенты на основе активного угля. Однако применение активного угля в адсорбционно-комплексообразовательном методе себя еще не исчерпало и требуется продолжить исследования свойств этого весьма интересного сорбента, чтобы полнее использовать все заложенные в нем возможности.

В промышленных и полупромышленных процессах разделения веществ активный уголь наиболее удобен вследствие дешевизны, механической и химической стойкости. Радиационная устойчивость угля позволит применить его для разделения радиоактивных препаратов на различных стадиях переработки руд. Так, например, в работе Давыдова и др.³⁵ активный уголь, насыщенный фениларсоновой и алкилфосфорными кислотами, был использован для концентрирования протактиния из урановых руд, продуктов их переработки, а также для выделения протактиния из облученного нейтронами тория. При этом выход протактиния составлял более 90%. Возможность применения модифицированного угля для очистки радиоактивных изотопов показана в работе⁴⁴.

Адсорбционно-комплексообразовательный метод должен сыграть немаловажную роль при выделении редких и рассеянных элементов и при разделении близких по свойствам элементов^{29, 43, 44, 71–73}.

В результате изучения ряда адсорбционно-комплексообразовательных систем показано, что самыми простыми приемами можно получать неограниченный ассортимент высокоселективных сорбентов с заданными свойствами, используя для этой цели богатые возможности комплексообразующих веществ различной природы, имеющихся в распоряжении химика⁸⁰. Некоторые приемы получения таких модифицированных сорбентов изложены выше.

Несомненно, что уже на данном этапе развития адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода химик-аналитик может для подавляющего большинства процессов разделения веществ подобрать модифицированный сорбент, умело используя свойства разделяемых и комплексообразующих веществ.

Практические результаты использования адсорбционно-комплексообразовательного хроматографического метода показали, что наиболее выгодно применять его для очистки веществ, не сорбирующихся в ко-

лонке, от примесей, находящихся в незначительных концентрациях и задерживаемых модифицированным сорбентом. При других концентрационных соотношениях разделяемых элементов целесообразность применения метода должна определяться соображениями экономики с учетом возможности регенерации модифицированного сорбента.

Для широкого развития и внедрения в производство адсорбционно-комплексообразовательно метода требуется создание специальных сорбентов-носителей, обладающих механической, химической и радиационной стойкостью, высокой емкостью по отношению к органическим веществам различной природы, хорошими кинетическими и гидродинамическими характеристиками и такой структурой, которая обеспечивала бы полное использование модификатора, независимо от его количества на носителе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Синявский, Селективные иониты, Изд. Техника, Киев, 1967.
2. Г. Осборн, Синтетические ионообменники, «Мир», М., 1964.
3. Р. Херинг, Хелатообразующие ионообменники, «Мир», 1971.
4. Н. Р. Gregor, Ind. Eng. Chem., **44**, 2835 (1952).
5. Н. Р. Gregor, Angew. Chem., **66**, 142 (1954).
6. Е. Б. Тростянская, А. С. Тевлина, Зав. лаб., **9**, 1042 (1957).
7. В. А. Клячко, Сб. Теория и практика применения ионообменных материалов, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 48.
8. В. А. Клячко, ДАН, **81**, 235 (1951).
9. В. А. Клячко, Сб. Труды комиссии по аналитической химии, Изд. АН СССР, М., 1955, 6, стр. 296.
10. Е. Б. Тростянская, Сб. Ионный обмен и его применение, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 71.
11. Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ДАН, **60**, 401 (1948).
12. И. М. Беленькая, Кандид. диссерт., ТСХА, 1948.
13. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Коллоидн. ж., **14**, 323 (1952).
14. Е. Н. Гапон, И. М. Беленькая, Сб. Исследования в области хроматографии, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 35.
15. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, М. С. Рабинович, В. В. Струков, Л. А. Усатова, Авт. свид. СССР 99924 (28, IV, 1954).
16. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, М. С. Рабинович, Хим. промышл. (1956) № 1, 31.
17. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Зав. лаб., **23**, 1037 (1957).
18. А. М. Гурвич, Т. Б. Гапон, Сб. Хроматография, ее теория и применение, Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 355.
19. А. М. Гурвич, Кандид. диссерт., ИФХ АН СССР, 1957.
20. А. М. Гурвич, Ж. аналит. химии, **11**, 437 (1956).
21. R. O. Bach, Industria y química (Buenos Aires), **12**, 283, 301 (1950); C. A., **45**, 7463h (1951).
22. A. K. Al-Mahdi, C. L. Wilson, Mikrochem., **36/37**, 218 (1951); **40**, 138 (1952).
23. O. Etämettsä, Snomen Kem., **16B**, 13 (1943); Brit. Chem. Abstr., **1946**, 308.
24. Сб. Хроматографический метод разделения ионов, ИЛ, М., 1949.
25. Р. Блок, Р. Лестранж, Г. Цвейг, Хроматография на бумаге, ИЛ, М., 1954.
26. О. Самуэльсон, Ионообменные разделения в аналитической химии, «Химия», М.-Л., 1966.
27. E. Ledegger, M. Ledegger, Chromatography. A review of principles and applications, Amsterdam, Elsevier Publishing Co., 1957.
28. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, А. А. Лурье, К. В. Чмутов, Сб. Теория ионного обмена и хроматографии, «Наука», М., 1968, стр. 231.
29. Л. С. Александрова, Кандид. диссерт., ИФХ АН СССР, 1968.
30. М. М. Дубинин, Усп. химии, **24**, 513 (1955).
31. П. Ф. Андреев, Л. Т. Данилов, Г. О. Кешишян, Ж. прикл. химии, **34**, 2419 (1961).
32. L. A. McClaine, P. Noble, E. P. Bullwinkel, J. Phys. Chem., **62**, 299 (1958).
33. P. Noble, мл. W. Y. Watson, Y. M. Whittemore, R. A. Carlson, J. C. Huggins, L. A. McClaine, Ind. Eng. Chem., **50**, 1513 (1958).
34. З. И. Матвеева, Ю. С. Пресс, Цветные металлы, **8**, 69 (1963).
35. А. В. Давыдов, Т. Ф. Мясоедов, Ю. П. Новиков, П. Н. Палей, Е. С. Пальшин, Тр. комиссии по аналитической химии, **15**, 64 (1964).

36. S. Ziegenbalg, E. Scheffler, Freiberger Forschungshefte, **B58**, 7 (1961).
37. Л. В. Лютин, ЖФХ, **6**, 302 (1938).
38. М. И. Яцевская, Н. Ф. Ермоленко, ДАН, **12**, 1003 (1968).
39. Н. Ф. Ермоленко, М. И. Яцевская, Б. С. Яскевич, Изв. АН БССР, сер. хим., **1968**, № 4, 10.
40. Э. Ю. Янсон, А. Ф. Иевиньш, Усп. химии, **28**, 980 (1959).
41. А. Джеласси, А. М. Егоров, Изв. вузов, Химия и химич. технол., **7**, 5 (1969).
42. Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, С. Л. Мельников, Сб. Исследования в области промышленного применения сорбентов, Изд. АН СССР, М., 1961, стр. 182.
43. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, А. М. Гурвич, К. В. Чмутов, М. Д. Юдилевич, Сб. Ионообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 194.
44. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Сб. Ионообменная технология, Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 235.
45. А. А. Рак-Раевская, Сб. Химия и технология люминофоров, ГИПХ, «Химия», М.-Л., 1964, стр. 4, 8.
46. Е. Г. Сендел, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, М., 1949, стр. 91.
47. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Леппель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957, стр. 144.
48. Ю. А. Чернихов, Б. М. Добкина, Зав. лаб., **15**, 1143 (1949).
49. P. Endrödi, P. Rejto, Z. Simon, R. Pellei, РЖХим., **1968**, 12Л176П.
50. М. П. Белов, Сб. Химия и технология люминофоров, ГИПХ, Химия, М.-Л., 1964, стр. 10.
51. А. И. Михеева, В. Б. Алексовский, Изв. Вузов МВО СССР, сер. хим. и химич. технол., **1**, 69 (1958).
52. В. Б. Алексовский, Получение, структура и свойства сорбентов, Тезисы докладов, Госхимиздат, 1949.
53. T. B. Riegse, R. F. Peck, Res. Group VK Atomic Energy Authority, 1965, NAERE-R, 4969.
54. E. Hesford, AERE C/M 222, VK Atomic Energy Authority, Harwell, 1957.
55. А. М. Гурвич, ЖХХ, **27**, 40 (1957); **27**, 316 (1957); **27**, 578 (1957).
56. К. М. Ольшанова, Докт. диссерт., ИФХ АН СССР, 1955.
57. R. N. Sen, P. Ray, J. Scent. Industr. Res. (B—C), **14**, В 421 (1955); РЖХим., **1956**, 2590.
58. А. Джеласси, А. М. Егоров, Ж. прикл. химии, **42**, 2573 (1969).
59. А. М. Егоров, З. К. Однец, Г. Е. Евсеева, Там же, **40**, 380 (1967).
60. Д. Я. Евдокимов, Е. А. Коган, Тезисы V Украинского республик. совещ. по неорганической химии, Киев, 1966, стр. 65.
61. Е. А. Коган, Д. Я. Евдокимов, Укр. хим. ж., **34**, 1089 (1968).
62. Д. Я. Евдокимов, Е. А. Коган, Ж. прикл. химии, **41**, 2668 (1969).
63. Д. Я. Евдокимов, Е. А. Коган, З. П. Шейкина, Укр. хим. ж., **35**, 1167 (1969).
64. Цэн Сянь-Фу, И. А. Кузин, В. П. Таушканов, Ж. прикл. химии, **36**, 4 (1963).
65. П. Ф. Апдреев, А. П. Чумаченко, Там же, **34**, 2233 (1961).
66. T. B. Riegse, R. F. Peck, Analyst, **86**, 580 (1961).
67. T. B. Riegse, R. F. Peck, Nature, **194**, 84 (1962).
68. T. B. Riegse, R. F. Peck, Там же, **195**, 597 (1962).
69. М. П. Белов, см.⁵⁰, стр. 16.
70. С. В. Плющева, В. А. Антонов, М. М. Сенявин, Сб. Ионообменные материалы и их применение, Алма-Ата, 1968.
71. Л. С. Александрова, К. В. Чмутов, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 801.
72. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Сб. Применение хроматографического метода при контроле качества материалов, Изд. ДНТП, М., 1964, стр. 18.
73. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Сб. Ионный обмен и хроматография, Изд. ВГУ, Воронеж, 1956, стр. 124.
74. J. L. Forster, L. B. Rogers, Anal. Chem., **31**, 365 (1959).
75. T. Balint, Acta chim. Acad. scient. hung., **35**, 391 (1963).
76. В. В. Лодейщикова, А. Ф. Панченко, Цветные металлы, **4**, 25 (1968).
77. И. А. Кузин, В. П. Таушканов, Б. Бощина, Ж. прикл. химии, **36**, 604 (1963).
78. Е. А. Коган, Д. Я. Евдокимов, Там же, **39**, 1927 (1966).
79. Е. А. Коган, Д. Я. Евдокимов, Укр. хим. ж., **31**, 858 (1967).
80. Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, И. Д. Колпакова, Комплексоны, «Химия», М., 1970.