

УДК 543.544

## АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ МЕТОД И ПЕРСПЕКТИВЫ ЕГО РАЗВИТИЯ

*Т. Б. Гапон, Л. С. Александра и К. В. Чмутов*

Дан обзор исследований по адсорбционно-комплексобразовательному 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-комплексобразовательная 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-комплексобразовательного хроматографического метода   | 1895 |
| III. Условия применения сорбентов-носителей и комплексобразующих веществ в адсорбционно-комплексобразовательном хроматографическом методе | 1898 |
| IV. Области применения адсорбционно-комплексобразовательного 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 <sup>1, 2, 3</sup>).

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 комплексобразующих.

Комплексобразующие 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 фосфорнокислые группы, а также низко- и среднеосновные аниониты, поглощают ионы металлов в результате комплексобразования. 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 иониты <sup>1-10</sup>.

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 хроматографии <sup>11-14</sup> 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 комплексобразующих веществ в форме, осуществляемой адсорбционно-комплексобразовательным хроматографическим методом <sup>15-20</sup>. Большая роль в создании этого метода и разработке его физико-химических основ принадлежит Гурвичу <sup>15-20</sup>.

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-комплексобразовательном хроматографическом методе в качестве носителя применяют сорбент способный удерживать как комплексобразующий агент, так и продукты его реакции с катионами металлов, обладающие различной растворимостью.

Шихта в адсорбционно-комплексобразовательной колонке состоит из сорбента-носителя, удерживающего на своей поверхности в сорбированном состоянии комплексобразующий 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 сорбентом<sup>18</sup>. 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»<sup>17, 18</sup>.

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 разделения<sup>19</sup>.

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<sup>18, 19</sup>. 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-КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

Подробное исследование процессов, сопровождающих адсорбционно-комплексобразовательное поглощение металлов, позволило выявить ряд специфических особенностей этого метода<sup>19</sup>.

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. Комплексообразовательные 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<sup>21–23</sup>.

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 элементов<sup>24</sup>. Аналогичный способ применяется и в распределительной хроматографии<sup>25</sup>. В некоторых случаях эффективно разделение полученных в растворе комплексных ионов на ионитовых колонках или отделение их от других веществ<sup>26, 27</sup>.

В осадочной хроматографии также в отдельных случаях применяют труднорастворимые комплексообразующие реагенты в виде хемосорбентов и инертные по отношению к реагирующим веществам и продуктам реакции носители<sup>11, 27</sup>. 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-комплексобразовательном методе комплексообразование непременно сочетается с процессами сорбции; новой твердой фазы при этом не образуется. Предварительно на сорбенте-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<sup>15, 16, 19</sup>. 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-комплексобразовательном методе происходит без выделения новой твердой фазы; они закрепляются силами ван-дер-ваальсовского 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 комплексобразовательного элюирования хроматографических колонн является более или менее значительная растворимость соответствующего реагента. Комплексобразовательное 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-комплексобразовательного метода является относительно малая растворимость реагента и его хорошая адсорбируемость на сорбенте-носителе, вследствие чего реагент остается в колонке, 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-комплексобразовательных колонн и возможность применения их для очистки больших количеств веществ, не реагирующих с комплексобразующим агентом, от примесей, образующих с ним комплексные соединения, сорбируемые на носителе.

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

Один из важнейших факторов, определяющих механизм адсорбционно-комплексобразовательного 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 комплексобразующих 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 отмывкой.

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 комплексобразующего вещества) были доступны для последующей реакции с разделяемыми ионами.

Основным типом сорбции в рассматриваемом методе должна быть молекулярная сорбция на носителях как комплексобразующих 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 взаимодействиями, могут приводить не только к загрязнению раствора, но также к механическому разрушению и потере сорбционной способности.

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

В зависимости от количества комплексобразующего 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 комплексобразующим 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-комплексобразовательной колонке химические реакции могут отличаться от реакций в растворе<sup>19</sup>. Так, например, часто в колонке образуются и длительно существуют соединения, неустойчивые в обычных условиях в растворе<sup>12-14</sup>; в других случаях в колонке можно довести до конца некоторые реакции, неосуществимые в статических условиях<sup>19</sup>. 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 каталитических процессов для органических и для неорганических веществ.

Нами были проведены исследования механизма сорбции комплексобразующих веществ и неорганических ионов на активном угле<sup>28, 29</sup>, показавшие, что комплексобразующие вещества (например, такие, как диметилглиоксим,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол, 8-оксихинолин, танин, ксантогенаты, 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% комплексобразующего 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<sup>19, 30</sup>. Установлен также молекулярный характер сорбции образующихся комплексных соединений с ионами металлов<sup>28, 29</sup>.

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

Оптимальное количество модификатора на носителе должно быть подобрано эмпирически в каждом отдельном случае. Как было нами установлено<sup>28, 29</sup>, при увеличении заполнения угля модификатором общая емкость поглощения металла увеличивается, а степень использования комплексобразующего 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 ~100%. Обычно это достигается подбором оптимального значения рН среды для данной системы<sup>22, 28, 29</sup>.

Важное значение для процесса разделения веществ адсорбционно-комплексобразовательным методом имеют температурные условия. Повышение температуры способствует увеличению скорости поглощения катиона металла. Значительный температурный эффект может быть использован для интенсификации адсорбционно-комплексобразовательного поглощения, поскольку он способствует увеличению производительности колонны 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-комплексобразовательное разделение веществ.

### III. УСЛОВИЯ ПРИМЕНЕНИЯ СОРБЕНТОВ-НОСИТЕЛЕЙ И КОМПЛЕКСООБРАЗУЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АДОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСООБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОМ МЕТОДЕ

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

лей активный уголь, впервые примененный авторами этого метода<sup>15, 17</sup>. В дальнейшем были разработаны технические условия на «Древесный активный уголь для хроматографии» (ДАУХ)<sup>19</sup>, который был использован в промышленности для глубокой очистки солей, применяемых при изготовлении 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 данные<sup>19</sup>, вполне обеспечивает удовлетворительную скорость фильтрования при использовании его в колонках довольно больших размеров. Процессы адсорбционно-комплексобразовательного поглощения осуществлялись также и на углях других марок<sup>31–35</sup>. В качестве носителей применяли и другие сорбенты, например вофатит Е<sup>36</sup>, 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 комплексобразующих веществ.

Опыт применения различных комплексобразующих веществ позволил нам рекомендовать ряд общих и специальных приемов для модифицирования 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) кислоты<sup>16</sup>. 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 комплексобразующего реагента. Сорбцию труднорастворимых, нелетучих реагентов (например, диметилглиоксима, бензоилфенилгидроксиламина) 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, таннин, 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 таннина, 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<sup>29, 37</sup>.

Некоторые сорбенты хорошо сорбируются из растворов в органических растворителях, как, например, дитизон на угле из раствора в хлороформе<sup>31</sup>. 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<sup>32, 33</sup> 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<sup>35, 39</sup>. Таким способом был получен угольно-титановый сорбент, избирательно поглощающий уран.

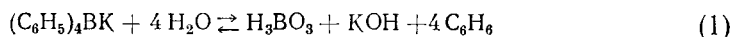
Наиболее эффективно применение модифицированных сорбентов в динамических условиях — в адсорбционно-комплексообразовательных хроматографических колонках. Здесь рассматривается главным образом этот вариант.

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 вспучиванию слоя сорбента.

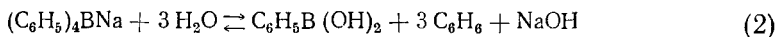
Если преследуется цель глубокой очистки веществ, не реагирующих с модификатором, от примесей, образующих с ним устойчивые сорбируемые соединения, то целесообразно помещать под слоем модифицированного сорбента слой чистого сорбента-носителя, чтобы предотвратить загрязнение фильтрата теми соединениями, 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,  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом, ксантогенатами 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  $K^+$ ,  $Rb^+$ ,  $Cs^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Ag^+$ ,  $Hg_2^{2+}$ ,  $Tl^+$ . 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 работы<sup>40</sup>, 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  $NaI$  сдвига реакции вправо, т. е. выделения иона  $K^+$ , не происходит. По-видимому, уголь оказывает каталитическое действие на реакцию разложения тетрафенилбората. В связи с этим на угольно-тетрафенилборатной колонке не удастся 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 модифицировании сорбентов происходит снижение сорбционной способности вследствие блокирования активных групп модификатора. Подобный пример приведен в работе Желасси и Егорова<sup>41</sup>, которые исследовали сорбцию германия углем БАУ, глиноземом и анионитом ЭДЭ-10П, обработанными диметиламинофенилфлуороном (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 работы<sup>41</sup> объясняют это явление тем, что при сорбции модификатора на угле и глиноземе ортодигидроксилы, способные к взаимодействию с германием, теряют свою активность.

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

Опыт применения некоторых комплексобразующих веществ в адсорбционно-комплексобразовательном методе показывает, что большинство процессов селективного выделения веществ можно проводить с большим эффектом на адсорбционно-комплексобразовательных колонках, нежели в растворах. Развитие теории комплексобразования

за последние годы открыло новые возможности осуществления многих специфических разделений, которые с успехом могут быть использованы в адсорбционно-комплексобразовательном методе. Особую роль здесь должны сыграть комплексные соединения типа хелатов — оксихинолин, дитизон, бензоилфенилгидроксиламин, диэтилдитиокарбамат, пиридилазорезорцин, пиридилазонафтол, 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 элементов<sup>80</sup>.

#### IV. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ АДСОРБЦИОННО-КОМПЛЕКСОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО ХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА

##### 1. Получение чистых солей

Адсорбционно-комплексобразовательный хроматографический метод был разработан в 1954—1957 гг. при решении задач чисто производственного характера<sup>15, 16, 19, 28</sup>. 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 комплексобразующим 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)<sup>16, 19</sup>. Используемые для этой цели колонки готовили из двух слоев: нижний слой содержал активный уголь, верхний слой — активный уголь и реагирующий с примесями комплексобразующий агент (например, диметилглиоксим или  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтол) в отношении 10:1. Назначение нижнего слоя — предотвратить прокок 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- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -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<sup>16, 19, 28</sup>. То обстоятельство, что комплексобразующий агент не реагирует в данном случае с катионами очищаемых солей, обуславливает 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<sup>15—18, 20, 42—44</sup>. Для очистки солей щелочных металлов от тяжелых металлов могут быть применены угольно-ортооксихинолиновые колонны<sup>15</sup>.

При помощи адсорбционно-комплексобразовательных колонн удается также разделять катионы, реагирующие с комплексобразующим

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 Ni<sup>20</sup>. 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- $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтоловые колонны целесообразно использовать в тех случаях, когда очищаемые растворы содержат кобальт. Они имеют некоторое преимущество перед угольно-диметилглиоксимовыми колоннами, так как в отличие от них дают возможность очищать от кобальта растворы сернокислого цинка более высокой концентрации (20—25%)<sup>17</sup>. Кроме того, диметилглиоксимин кобальта сравнительно быстро начинает десорбироваться из колонны, чего не наблюдается при применении  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -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 кислоты<sup>17</sup>.

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 препарата <sup>95</sup>Nb от микропримесей <sup>125</sup>Sb на угольно-N-бензоил-N-фенилгидроксиламиновой колонке<sup>29, 44</sup>. 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-фенилгидроксиламином 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 изотоп <sup>125</sup>Sb, в последующих фракциях находился чистый радиоактивный изотоп <sup>95</sup>Nb.

## 2. Групповое разделение или выделение одного из компонентов смеси

В последнее время адсорбционно-комплексобразовательный 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, Cu<sup>2+</sup> от Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup> и др.)<sup>43</sup>.

Описаны условия применения для целей разделения и очистки металлов дитизона<sup>31, 43, 45—47</sup>, диэтилдитиокарбамата натрия<sup>43, 48</sup>, диэтил-

дитиокарбаматов цинка и кадмия<sup>49</sup> и некоторых других комплексообразующих веществ<sup>50</sup>. Алексовский<sup>51, 52</sup> предложил в качестве сорбента-носителя для диэтилдитиокарбамата специально синтезированный цинк-алюмосиликат. После модифицирования 1%-ным раствором диэтилдитиокарбамата натрия получается сорбент, избирательный по отношению к меди. Пирс и Пек<sup>53</sup> рекомендуют сорбировать дитизон на ацетиловой целлюлозе. На таком модифицированном сорбенте было произведено селективное извлечение цинка. Показано, что цинк поглощается по реакции:  $Zn^{2+} + 2HDz = Zn(Dz)_2 + 2H^+$ .

Хесфорд<sup>54</sup> 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.<sup>31</sup> 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 подслои 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 раз<sup>17</sup>. Аналогичным путем, пользуясь обратимостью реакции между кобальтом и диметилглиоксимом в колонне, в отличие от реакции в статических условиях, можно утилизировать Co 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 диметилглиоксимом, например в отношении 10 : 1, для качественного определения Ni и Co при их совместном присутствии<sup>20</sup>. Никель образует в такой колонке розово-красную зону, кобальт — желтую зону, расположенную под зоной никеля. Таким способом удается обнаружить 0,4γ-Ni при разбавлении 1 : 250 000 и 3700-кратном избытке Co и 2,9γ-Co при разбавлении 1 : 34 500 и 500-кратном избытке Ni. На таких колонках разделяется также смесь  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$ <sup>55</sup>.

Широкие возможности применения различных комплексобразующих веществ в сочетании с сорбентами-носителями позволили использовать рассматриваемый метод для разработки систематического качественного анализа ионов<sup>56, 57</sup>. Метод дает вполне надежные результаты при обнаружении микроколичеств ионов.

### 5. Изучение комплексобразования в динамических условиях

Гурвич показал большие возможности метода для исследования комплексобразования в колонке<sup>42, 55</sup>. На примере использования для этой цели угольно-диметилглиоксимовой 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  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{2+}$  образуют в угольно-диметилглиоксимовой колонке соединения общей формулы  $\text{Me}(\text{HDm})_2$ . Определена также относительная устойчивость образуемых этими элементами соединений с диметилглиоксимом. На угольно-диметилглиоксимовой 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 диметилглиоксиминов 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  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  на угольно-диметилглиоксимовой колонке позволило<sup>42</sup> предположить существование соединений диметилглиоксима одновременно с двумя этими металлами — железо(III)-медь-диметилглиоксиминов. И действительно, эти соединения были потом обнаружены при проведении реакций в статических условиях. На колонке из смеси окиси алюминия с диметилглиоксимом было обнаружено существование диметилглиоксимины  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Впоследствии это подтвердилось проведением реакции в статических условиях между солью  $\text{Fe}^{\text{III}}$  и водным раствором диметилглиоксима<sup>55</sup>.

### 6. Извлечение редких и рассеянных элементов

Большое будущее принадлежит адсорбционно-комплексобразовательному хроматографическому методу при использовании его дляпутного извлечения редких и рассеянных элементов при комплексном использовании рудного сырья. Удачный выбор сорбента-носителя, а также комплексобразующего реагента, дает возможность полностью извлекать ценные примеси, находящиеся в исходном сырье в незначительном количестве, и затем получать их в виде концентратов. Применением подобного применения служит промышленный метод извлечения германия из медных сланцев на колоннах вофатита Е, насыщенного таннином<sup>36</sup>. 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; таннин при этом извлекался в таких незначительных количествах, что только после 6—8 циклов становилось заметным некоторое снижение емкости колонны по германию. Количество таннина, необходимое для регенерации колонны, составляло всего 25% от первоначального.

Для избирательного извлечения Ge были исследованы также и другие модифицированные сорбенты<sup>34, 41, 58—62</sup>. Матвеева и Пресс<sup>34</sup> для этой цели сорбировали таннин на угле марки КАД-иодный и анионите АН-1. Исследована также сорбция германия углем КАД-молотый и силикагелем АСМ с модификаторами пирокатехином, хинализарином и фенилфлуороном<sup>59</sup>, анионитом ЭДЭ-10П, модифицированным тироном<sup>58</sup>, углем БАУ, модифицированным 8-оксихинолином, винной и лимонной кислотами и гидроокисью железа<sup>60—63</sup>. Во всех случаях получено увеличение сорбции германия после модифицирования сорбента. Однако наилучшие результаты получили Цигенбалг и Шеффлер на макропористой смоле вофатит Е<sup>36</sup>. 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 углями скорлупы грецкого ореха, кокоса и миндаля, модифицированными ди-2-этилгексилпирофосфатом и другими фосфорноорганическими соединениями, способными образовывать с ураном хелатные соединения<sup>32, 33</sup>. 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 азотнокислых растворов, содержащих Zn, Th, Fe, V<sup>64</sup>, предложен метод разделения урана и железа на угле марки КАД, модифицированном  $\alpha$ -нитрозо- $\beta$ -нафтолом<sup>65</sup>. В присутствии трилона Б при значениях 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 сказывается на результатах разделения.

Уголь «щелочной А», обработанный фениларсоновой кислотой, а также арсеназо III и алкилфосфорными кислотами, был использован для количественного выделения протактиния из 1 М раствора H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> в присутствии Sn, Ti, Cr, Al, Fe, Th, Zr и U<sup>35</sup>. 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»<sup>66—68</sup>. Извлечение микроколичеств индия проведено на колонке ацетил-целлюлозы, модифицированной дитизоном<sup>66</sup>, 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 отдельно в порядке увеличения атомного веса хлорной кислотой при постепенно увеличивающейся концентрации<sup>67, 68</sup>.

Адсорбционно-комплексобразовательный метод рекомендован также для отделения суммы РЗЭ от тяжелых металлов<sup>69, 70</sup>.

## 7. Разделение элементов с близкими свойствами

Наибольшие возможности адсорбционно-комплексобразовательного хроматографического метода для осуществления высокоселективных процессов были показаны нами на примере разделения близких по свойствам элементов<sup>29, 43, 44, 71—73</sup>. В качестве наиболее трудноразделяемой пары элементов были взяты ниобий и тантал, 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 комплексобразующих 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, удастся 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 таннином. 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-танниновом сорбенте Nb и Ta разделяются из щавелевокислых растворов при pH 2—3 и температуре 95°.

Адсорбционно-комплексобразовательный 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 ниобия и тантала 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-комплексобразовательный 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 Роджерс<sup>74</sup> провели разделение аминов на колонках из силикагеля или окиси алюминия, обработанных неорганическими солями. Показано, что селективность и емкость сорбентов после модифицирования увеличивается. Сорбция, как и в случае разделения неорганических веществ, описывается уравнением Ленгмюра.

На алюмосиликате, обработанном пикриновой кислотой, Балинт<sup>75</sup> разделил ароматических компонентов соляровых 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 пульпы и щелоков и в некоторых других случаях.

Как показали Лодейщиков и Панченко<sup>76</sup>, выделение золота и серебра из труднофилтруемых 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.<sup>77</sup> 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<sup>78, 79</sup> при сорбции германия активным углем БАУ из щавелевокислого раствора. Авторы установили, что молекулярные соотношения сорбированного 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-комплексобразовательного поглощения металлов позволяет наметить пути дальнейшего развития адсорбционно-комплексобразовательного 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<sup>28, 29</sup>. 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-комплексобразовательного 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-комплексобразовательном 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.<sup>35</sup> 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 работе<sup>44</sup>.

Адсорбционно-комплексобразовательный метод должен сыграть немаловажную роль при выделении редких и рассеянных элементов и при разделении близких по свойствам элементов<sup>29, 43, 44, 71—73</sup>.

В результате изучения ряда адсорбционно-комплексобразовательных 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 химика<sup>80</sup>. Некоторые приемы получения таких модифицированных сорбентов изложены выше.

Несомненно, что уже на данном этапе развития адсорбционно-комплексобразовательного 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-комплексобразовательного 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-комплексобразовательного 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 quimica (Buenos Aires), **12**, 283, 301 (1950); С. А., **45**, 7463h (1951).
22. А. К. Al-Mahdi, C. L. Wilson, Mikrochem., **36/37**, 218 (1951); **40**, 138 (1952).
23. O. Eämettä, Suomen 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. Lederer, M. Lederer, 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. Ц. Ф. Андреев, Л. Т. Данилов, Г. О. Кешинян, 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, Freiburger Forschungshefte, **B58**, 7 (1961).
37. Л. В. Лютин, ЖФХ, **6**, 302 (1933).
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. Юдильевич, Сб. Ионнообменные сорбенты в промышленности, Изд. АН СССР, М., 1963, стр. 194.
44. Л. С. Александрова, Т. Б. Гапон, К. В. Чмутов, Сб. Ионнообменная 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. Сендэл, Колориметрическое определение следов металлов, Госхимиздат, М., 1949, стр. 91.
47. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендель, Г. А. Брайт, Д. И. Гофман, Практическое руководство по неорганическому анализу, Госхимиздат, М., 1957, стр. 144.
48. Ю. А. Черников, Б. М. Добкина, Зав. лаб., **15**, 1143 (1949).
49. P. Endrödi, P. Rejto, Z. Simon, R. Pellei, РЖХим., **1968**, 12Л1176П.
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. Pierce, P. E. 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, ЖОХ, **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**, B 421 (1955); РЖХим., **1956**, 2590.
58. А. Джеласси, А. М. Егоров, Ж. прикл. химии, **42**, 2573 (1969).
59. А. М. Егоров, З. К. Одинец, 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. Цзэн Сянь-Фу, И. А. Кузин, В. П. Таушканов, Ж. прикл. химии, **36**, 4 (1963).
65. П. Ф. Андреев, А. П. Чумаченко, Там же, **34**, 2233 (1961).
66. T. B. Pierce, P. F. Peck, Analyst, **86**, 580 (1961).
67. T. B. Pierce, P. F. Peck, Nature, **194**, 84 (1962).
68. T. B. Pierce, P. F. Peck, Там же, **195**, 597 (1962).
69. М. П. Белов, см.<sup>50</sup>, стр. 16.
70. С. В. Плюшева, В. А. Антонов, М. М. Сениянн, Сб. Ионнообменные 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. Лодейщиков, А. Ф. Панченко, Цветные металлы, **4**, 25 (1968).
77. И. А. Кузин, В. П. Таушканов, Б. Бошина, 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.