

УДК 621.039:543.544.42

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КАЛЬЦИЯ
В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С ДИБЕНЗО-18-КРАУН-6

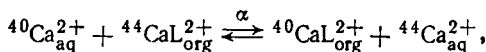
С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ

(Кафедра неорганической и аналитической химии)

В работе измерен коэффициент разделения изотопов кальция в экстракционной системе: водный раствор трихлорацетата кальция — раствор дибензо-18-краун-6 в хлороформе. С помощью экстракционной хроматографии проведено умножение однократного разделительного эффекта. Коэффициенты разделения ^{40}Ca — ^{44}Ca в интервале температур 4—31° находятся в пределах от 1,0040±0,0002 до 1,0022±0,0001. Рассчитанные значения ВЭС составляют менее 2 мм. Показано, что легкие изотопы концентрируются в фазе комплекса с краун-эфиром.

Кальций является одним из элементов, играющих важную роль во многих процессах, протекающих в клетке. Ввиду этого препараты, обогащенные изотопами с массовыми числами 44, 46 и 48, могут быть широко использованы в качестве нерадиоактивных меток. Кроме того, ^{46}Ca и ^{43}Ca позволяют получить радиоактивные изотопы ^{47}Ca и ^{43}K , а ^{43}Ca , имеющий ядерный спин 7/2, удобен для ЯМР-анализа. Вместе с тем природное содержание всех тяжелых изотопов кальция низкое, что требует их предварительного концентрирования.

Задача настоящей работы — изучение возможности разделения изотопов кальция методом экстракции с применением дибензо-18-краун-6 в обменной реакции:



где L — дибензо-18-краун-6.

Как было показано ранее [5], подобные системы с макроциклическими полиэфирами характеризуются высокими коэффициентами разделения изотопов кальция, по этому параметру они уступают лишь амальгамным системам [2].

Для решения поставленной задачи был осуществлен предварительный поиск экстрагируемой соли кальция, позволяющей достичь значительных концентраций кальция в органической фазе, поскольку проведенные ранее исследования показали, что комплексы кальция с дибензо-18-краун-6 имеют низкую растворимость в органических растворителях, а достигнутые коэффициенты распределения

$K_p = \left[\frac{\text{Ca}_{\text{org}}^{2+}}{\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}} \right]$ как с дибензо-18-краун-6, так и

с другими краун-эфирами составляют 100 и более [5]. В результате было найдено, что поставленным требованиям отвечает трихлорацетат кальция.

Для экспериментов использовали краун-эфир дибензо-18-краун-6 производства НИОХ СО АН СССР, содержание основного вещества в нем составляло не менее 98 %. Для очистки краун-эфир растворяли в хлороформе до насыщения, взбалтывали в делительной воронке с равным объемом дистиллированной воды, отделяли после отстаивания от водной фазы и использовали для экстракции трихлорацетата кальция из водного раствора. Трихлорацетат кальция получали нейтрализацией гидроксида трихлоруксусной кислотой квалификации

«Ч» в воде. Раствор соли (1,35 моль/л) затем фильтровали.

Для умножения однократного эффекта разделения в выбранной системе была применена экстракционная хроматография в режиме прямого фронтального анализа. Методика проведения экспериментов была следующей.

Термостатированную стеклянную колонну длиной 250 см и внутренним диаметром 7,7 мм заполняли силикагелем для хроматографии (фракция 0,1—0,25 мм), отмытым от следов экстракционная хроматография в режиме прямого фронтального анализа. Методика проведения экспериментов была следующей. Термостатированную стеклянную колонну длиной 250 см и внутренним диаметром 7,7 мм заполняли силикагелем для хроматографии (фракция 0,1—0,25 мм), отмытым от следов экстракционная хроматография в режиме прямого фронтального анализа. Методика проведения экспериментов была следующей. Силикагель загружался в колонну в протоке дистиллированной воды. После заполнения колонны силикагелем через нее пропускали хлороформ, предварительно насыщенный водой. В результате этих операций в колонне формировались неподвижная дисперсная водная фаза на инертном носителе и сплошная органическая подвижная фаза. В подготовленную таким образом колонну пускали рабочий раствор, содержащий комплекс трихлорацетата кальция с дибензо-18-краун-6, полученный с помощью экстракции. Раствор комплекса кальция пропускали через колонну с постоянной скоростью, одинаковой во всех экспериментах — 0,07 мл/мин. Процесс разделения проводили при трех значениях температур: 4, 10 и 31°. При контакте поступающего в колонну рабочего раствора с неподвижной водной фазой происходил процесс реэкстракции трихлорацетата кальция, таким образом осуществлялся противоток фаз, содержавших аквакомплекс $\text{Ca}_{\text{aq}}^{2+}$ и комплекс $\text{CaL}_{\text{org}}^{2+}$. Рассматривая процесс в системе координат, жестко связанных с фронтом реэкстракции, можно сделать заключение, что в колонне работал полубесконечный каскад, причем благодаря реэкстракции осуществлялось обращение потоков на конце каскада. За движением зоны можно было наблюдать визуально.

После прохождения колонны передний фронт зоны подвергали фракционному отбору, пробы анализировали атомно-абсорбционным методом на содержание кальция при длине волны 422,67 нм. Для этого кальций экстрагировался в воду. Изотопный состав проб определяли на масс-спектрометре МИ-1201, тип ионизации — термоионная эмиссия, химическая форма — $\text{Ca}(\text{OH})\text{г}$, измеряемые массы — 40—44. Под-

Результаты экспериментов по разделению изотопов кальция

№	t, °C	$K = \frac{[Ca^{2+}]_{aq}}{[Ca^{2+}]_{org}}$	ВЭТС, мм	Q_{max} (40-44)	α (40-44)
1	4	7,4	1,75	1,17	1,0040 ± 0,0002
2	10	7,5	1,00	1,20	1,0034 ± 0,0001
3	31	8,5	0,98	1,13	1,0022 ± 0,0001

готовка проб к масс-спектрометрическому анализу заключалась в медленном испарении досуха, озолении органических веществ при 500—600° и прокаливании в платиновом тигле при 1000—1200°.

По окончании каждого эксперимента колонну промывали чистым хлороформом (100 мл) для удаления рабочего раствора из межзернового пространства, а затем водой до полного удаления кальция из неподвижной фазы (500 мл). Для расчета концентрации соли в неподвижной фазе, коэффициента распределения трихлорацетата кальция и полной обменной емкости колонны по металлу определяли количество вымытого из нее кальция. Выходная кривая кальция и кривая изотопного обогащения представлены на рис. 1. В качестве иллюстрации выбраны кривые, полученные для экспериментов, проведенных при 10°. Аналогичные кривые получены и для других температур. Исходя из результатов изотопного обогащения рассчитывали коэффициенты разделения по известной формуле Спеддинга [10].

$$\varepsilon = \sum_1^m V_i C_i (x_0 - x_i) / Q x_0 (1 - x_0).$$

Расчет значения ВЭТС проводили по модифицированной формуле Клемма [7] для стационарного состояния системы прямоугольного полубесконечного каскада.

$$\ln Q = 2\varepsilon \sqrt{\frac{L\beta K C_{aq}}{[\beta K C_{aq} + (1 - \beta) C_{org}] \pi h}},$$

где L — длина колонны; Q — максимальная степень разделения; ε — коэффициент обо-

гащения; β — коэффициент заполнения колонны насадкой, равной 0,74; K — отношение объема пор к объему насадки, равное 0,5; h — ВЭТС; C_{aq} — концентрация кальция в органической фазе (равновесная).

Основные результаты расчетов и измерений приведены в таблице.

Обсуждение результатов

В настоящей работе впервые точно измерен коэффициент разделения изотопов кальция в экстракционной системе с дибензо-18-краун-6. При этом использование экстракционно-хроматографического процесса позволило умножить однократный эффект разделения. Измеренный эффект совпадает по направлению и практически совпадает по величине с эффектами разделения, измеренными ранее [3—5] с помощью других макроциклических соединений (легкие изотопы концентрируются в фазе комплекса). Расчетные значения ВЭТС близки значениям ВЭТС ионообменных процессов в водных средах при сравнимых скоростях потока и зерна катионита [1]. Отсюда следует, что время установления равновесия в изученной системе составляет менее 15—20 с. Это подтверждается литературными данными (8). Оптимальной температурой для проведения процесса является, по-видимому, 10—20°. В указанном интервале сохраняется благоприятное соотношение равновесных и кинетических факторов изотопного разделения. Зависимость коэффициента разделения от температуры в изученной системе значительная (рис. 2), вклад энтропийного фактора, вычисленный из зависимости, аналогичен вкладам в подобных системах [8, 9].

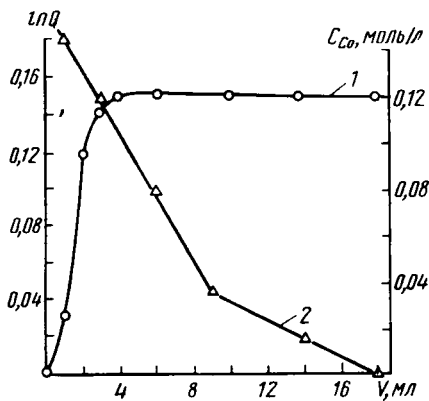


Рис. 1. Выходная кривая кальция в экстракционно - хроматографическом процессе с дибензо-18-краун-6 (1) и кривая изотопного обогащения в данной системе (2).

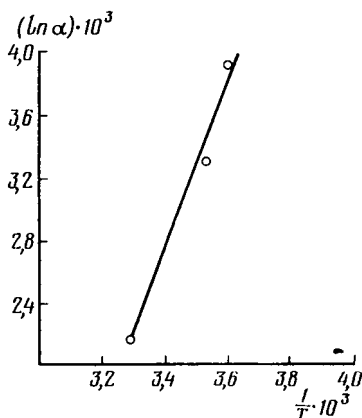


Рис. 2. Зависимость коэффициента разделения изотопов кальция в системе в дибензо-18-краун-6 от температуры.

Проведенные на хроматографической колонне эксперименты показали, что одно обращение потоков легко осуществляется обычной рекстракцией. Другое обращение может быть осуществлено путем изменения концентраций в контактирующих фазах при

удалении воды или хлороформа [6]. В пользу перспективности изученной системы свидетельствует и тот факт, что дибензо-18-краун-6 является в настоящее время наиболее доступным краун-эфиром.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гельферих Ф. Иониты. — М.: ИЛ, 1962. — 2. Князев Д. А., Клинский Г. Д. Измерение коэффициента разделения кальция в амальгамно-водной системе. — ЖФХ, 1974, т. 48, № 6, с. 890. — 3. Heumann K. G., Schieffer H. - P., — Angew. Chem., 1980, Bd. 92, N 5, S. 406—407. — 4. Heumann K. G., Schieffer H. - P. — Z. Naturforsch., 1981, Bd. 36b, S. 566—570. — 5. Jepson B. E., de Witt R. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, N 6, p. 1175—1177. — 6. J e p s o n B. E. — Pat. USA, 1975, Cl. 423-2 (C01G^{57/00}) N 3914373. — 7. Klemm A. — Z. Naturforsch., 1952, Bd. A7, S. 417—421. — 8. Schmidhalter B., Schumacher E. — Helv. Chim. Acta, 1982, vol. 65, N 6, p. 1687—1693. — 9. Shinagawa M. — J. Nucl. Sci. Techn., 1984, vol. 21, N 9, p. 694—701. — 10. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J. — J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, N 23, p. 6125—6132.

Статья поступила 17 марта 1986 г.

SUMMARY

In this work the single stage separation factor for calcium isotopes was measured in the extraction system containing water solution of $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ and the solution of dibenzo-18-crown-6 in chloroform. An elementary exchange equilibrium was cascaded in a countercurrent process with the help of extraction chromatography. The single stage separation factors for ^{40}Ca — ^{44}Ca in the temperature interval 4°C — 31°C were found to change from 1.0040 ± 0.0002 to 1.0022 ± 0.0001 . The calculated values of theoretical plate in the investigated process were found to be less than 2 mm. In the work it was shown that light isotopes were concentrated in the phase of crown-ether complex.