

УДК 621.039:543.544.42

РАЗДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПОВ КАЛЬЦИЯ В ЭКСТРАКЦИОННОЙ СИСТЕМЕ С БЕНЗО-15-КРАУН-5

С. В. ДЕМИН, В. Н. МИХАЙЛОВ, Д. А. КНЯЗЕВ
(Кафедра неорганической и аналитической химии)

Измерен коэффициент разделения изотопов кальция в экстракционной системе: водный раствор трихлорацетата кальция — раствор бензо-15-краун-5 в хлороформе. Для умножения единичного разделительного эффекта применена экстракционная хроматография.

Коэффициенты разделения изотопов кальция α_{44}^{40} при температуре 4—19 °С изменяются от 1,0029 до 1,0016, причем легкие изотопы концентрируются в фазе комплекса с краун-эфиром. Стехиометрия комплекса Ca^{2+} с бензо-15-краун-5 в хлороформном растворе отличается от 1 : 1.

Устойчивость комплексов металлов с краун-эфирами зависит от ряда факторов и прежде всего от соотношения размеров полости макроцикла и катиона [3]. В связи с этим следует ожидать изменения коэффициентов разделения изотопов металлов в зависимости от типа краун-эфира. В настоящее время известны коэффициенты разделения изотопов кальция только для систем с 18-членными краун-эфирами [2, 4]. Известно также, что 15-членные краун-эфиры образуют комплексы с катионом кальция.

Нами изучалась возможность разделения изотопов кальция с помощью системы с бензо-15-краун-5. Для противопоставления аквакомплекса кальция комплексу Ca^{2+} с бензо-15-краун-5 была применена экстракция, а противоток осуществлялся в хроматографическом режиме [2].

Предварительно был осуществлен поиск хорошо экстрагируемой соли кальция, позволяющей получать удобное распределение металла ($D = [\text{Ca}^{+2}]_{\text{орг}} / [\text{Ca}^{+2}]_{\text{аг}} \approx 0,1$) между водой и хлороформом, в которых растворены названные противопоставляемые формы.

Значительных концентраций кальция в органической фазе удалось достичь только при экстракции трихлорацетата кальция в присутствии трихлоруксусной кислоты (табл. 1). Приведенные в табл. 1 результаты свидетельствуют о том, что благодаря хорошей растворимости бензо-15-краун-5 в хлороформе можно увеличивать количество экстрагированного в органическую фазу кальция и достигать необходимого для хроматографии распределения этого элемента путем увеличения концентрации комплекса.

Экстракционно-хроматографические эксперименты по разделению изотопов кальция проводили в прямом фронтальном режиме. Собственно процесс разделения начинался в момент входа в колонну с подготовленной насадкой и заполненную хлороформом рабочего раствора, содержащего комплекс металла с краун-эфиром. Растворы элюента готовили с помощью экстракции. Раствор подавали в колонну самотеком снизу. Скорость подачи элюента была постоянной (0,07 мл/мин). При контакте раствора комплекса с водой, находившейся в порах сплошной насадки колонны (насадкой служил силикагель для хроматографии $L=100/400$, фракция 0,1—0,25 мм), происходила реэкстракция, играющая роль обращения потоков. В колонне образовывалась переходная зона, в которой протекала реакция по схеме

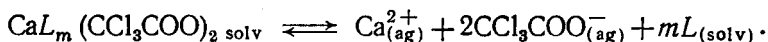


Таблица 1

Экстракция трихлорацетата кальция в хлороформ с помощью бензо-15-краун-5 в присутствии трихлоруксусной кислоты (концентрация кислоты 2,16 м/л)

Концентрация краун-эфира в CHCl_3 , м/л	Равновесная концентрация, м/л		Коэффициент распределения кальция
	соли в H_2O	кальция в CHCl_3	
0,106	0,860	$5 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$
0,318	0,841	$2,4 \cdot 10^{-2}$	$2,8 \cdot 10^{-2}$
0,742	0,765	$1,01 \cdot 10^{-1}$	$1,30 \cdot 10^{-1}$
1,060	0,716	$1,49 \cdot 10^{-1}$	$2,10 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2

Результаты хроматографического разделения изотопов кальция в экстракционной системе с краун-эфиром бензо-15-краун-5

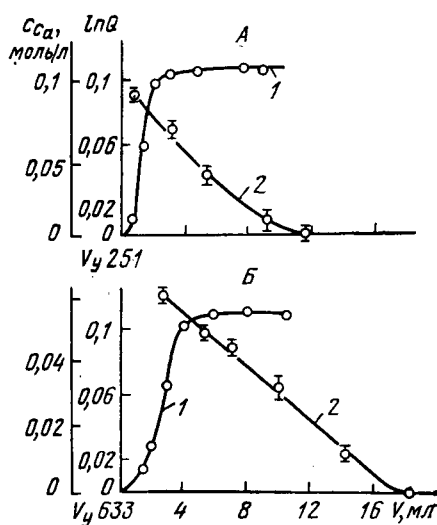
Температура, °C	Q_{max}	α_{44}	ВЭТС, мм
4	1,09	$1,0029 \pm 0,0003$	3,0
19	1,13	$1,0016 \pm 0,0003$	0,5

* Максимальная степень разделения приведена для колонны длиной 2,5 м.

В системе координат, жестко связанных с движущейся переходной зоной, работал полубесконечный почти прямоугольный каскад переменной длины, в котором происходило противоточное движение двух противопоставляемых химических форм элемента: комплекса кальция с бензо-15-краун-5 и гидратированного Ca^{2+} . Как показал дальнейший анализ, на границе зоны накапливались легкие изотопы кальция. За 20—30 мл до ожидаемого выхода переходной зоны включался автоматический пробоотборник и выходящий из колонны раствор подвергался фракционированному отбору. Для приема фракций применяли полиэтиленовые пробирки, предварительно обработанные концентрированной соляной кислотой и промытые дистиллированной водой. После появления кальция в первой пробе продолжали отбор до суммарного объема 20—30 мл. Таким путем получали фракции, в которых ожидалось изотопное обогащение. В них с помощью пламенной фотометрии (атомно-абсорбционный спектрофотометр ААС-1) определяли количество кальция. Для этого кальций из хлороформного раствора его комплекса с краун-эфиром рекстрагировали в воду. Затем пробы готовили к масс-спектрометрическому анализу, который проводили на приборе МИ-1201. Тип ионизации — термоионная эмиссия. Для изотопного анализа была выбрана изотопная пара ^{40}Ca , ^{44}Ca , химическая форма — $\text{Ca}(\text{OH})_2$. При выборе химической формы руководствовались результатами предварительного изучения свойств сульфата, хлорида, нитрата, фторида, иодида и гидроксида кальция. Данные пламенно-фотометрического и масс-спектрометрического анализа представлены в виде выходных кривых и кривых изотопного обогащения (рисунк). Эти данные использовали для расчета коэффициента разделения изотопов кальция (по формуле Спеддинга [6]) и ВЭТС. Полученные значения α кальция приведены в табл. 2.

При расчете ВЭТС использовали уравнение Клемма, описывающее начальный период работы каскада, которое справедливо для случая прямого фронтального разделения в режиме с движущейся зоной сорбции — десорбции разделяемой смеси нескольких компонентов. В работе [1] дано асимптотическое приближение уравнения Клемма в виде

$$x/x_0 = 1 + 2\sqrt{t/\pi}, \quad (1)$$



Выходная кривая (1) и кривая изотопного обогащения (2).

Длина колонны 2,5 м, температура 4 °C (А) и 19 °C (Б).

где x и x_0 — соответственно конечная и начальная эквивалентная доля одного из компонентов смеси в растворе; τ — безразмерное время: $\tau \equiv \varepsilon^2 L t / \rho h$. Причем в правой части тождества ε — коэффициент обогащения $\varepsilon = \alpha - 1$; t — время; h — ВЭТС; L — поток смеси обменивающихся компонентов с раствором в движущейся системе координат; ρ — эффективная емкость объема колонны.

При подстановке τ для случая экстракционной хроматографии уравнение Клемма можно записать

$$Q - 1 = 2\varepsilon \{Lk\chi c_n / \pi h [(1 - \chi) c_n + k\chi c_n]\}^{1/2}, \quad (2)$$

где Q — максимальная степень разделения; ε — коэффициент обогащения; L — длина колонны; χ — доля объема, занимаемого насадкой, от объема колонны; k — доля объема пор от объема насадки; c_n — равновесная концентрация кальция в неподвижной водной фазе; c_n — концентрация кальция в подвижной органической фазе; h — ВЭТС.

Расчетные с помощью уравнения (2) ВЭТС приводятся в табл. 2.

Изотопный эффект кальция в изученной системе с бензо-15-краун-5 совпадает по направлению с эффектами, наблюдаемыми в экстракционных системах с другими краун-эфирами: дибензо-18-краун-6 и дициклогексил-18-краун-6. Однако значение α кальция в случае 18-членных краун-эфиров выше [2, 4]. Таким образом, наблюдается качественное соответствие между устойчивостью комплексов кальция и коэффициентами разделения его изотопов.

Обращает на себя внимание крутая зависимость коэффициента разделения изотопов кальция от температуры в изученной системе, что может являться результатом значительного вклада в β -фактор комплекса Ca^{2+} с бензо-15-краун-5 низкочастотных колебаний. Поскольку значение α кальция в данной системе несколько меньше, чем в аналогичных системах с 18-членными краун-эфирами, очевидно, что β -фактор комплекса катиона кальция с бензо-15-краун-5 выше. Если предположить, что большее значение β -фактора обусловлено большим числом низкочастотных колебаний, то становится естественным предположение о более сложной стехиометрии изучавшегося комплекса, отличающейся от стехиометрии 1:1. Это предположение находит экспериментальное подтверждение. При обработке данных о распределении кальция в изученной экстракционной системе по методике, приведенной в работе [5], получено отношение лиганд:катион в комплексе, равное 1,5. Повидимому, с бензо-15-краун-5 Ca^{2+} образует комплекс типа «двойного сэндвича», в котором каждый из двух катионов кальция располагается между двумя кольцами краун-эфиров, причем кольцо средней молекулы лиганда координирует оба катиона Ca^{2+} .

ЛИТЕРАТУРА

1. Горшков В. И., Сафонов М. С., Воскресенский Н. М. — Ионный обмен в противоточных колоннах. — М.: Наука, 1981. — 2. Демин С. В., Михайлов В. Н., Князев Д. А. Разделение изотопов кальция в экстракционной системе с дибензо-18-краун-6. — Изв. ТСХА, 1986, вып. 4, с. 158—160. — 3. Хираока М. Краун-соединения. Свойства и применения. — М.: Мир, 1986. — 4. Jer-son B. E., deWitt R. — J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, vol. 38, p. 1175—1177. — 5. Nishizawa K., Ishino S., Watanabe H., Shinagawa M. J. Nucl. Sci. Techn., 1984, vol. 21, N 9, p. 694—701. — 6. Spedding F. H., Powell J. E., Svec H. J. — J. Am. Chem. Soc., 1955, vol. 77, p. 6125—6132.

Статья поступила 5 января 1988 г.

SUMMARY

In this work the single stage separation factor of calcium isotopes was measured in the extraction system: aqueous solution of $\text{Ca}(\text{CCl}_3\text{COO})_2$ — solution of benzo-15-crown-5 in chloroform. The extraction chromatography was utilized to cascade the individual separation. The value of α Ca^{40} — Ca^{44} was found to change from 1.0029 at 4°C to 1.0016 at 19°C and the light isotopes tend to concentrate in the crown — ether chloroform solution. The number of benzo-15-crown-5 molecules forming the Ca — crown complex were found not to be unity.