

Непрерывное двухмерное хроматографическое разделение рублидия и цезия

МОСКВИН Л. Н., МЕЛЬНИКОВ В. А.

УДК 621.039.534

Разработка методов непрерывного извлечения и разделения тяжелых щелочных металлов может способствовать прогрессу в препаративной химии и химической технологии этих элементов. Одной из ближайших задач в этом направлении следует считать создание систем постоянного контроля за содержанием радиоактивных изотопов цезия в морской воде, сточных водах радиоактивных производств, теплоносителях ядерных реакторов и т. д.

Первая попытка непрерывного разделения тяжелых щелочных металлов сделана Соллсом [1] наиболее оправданным методом двухмерной бумажной хроматографии, но специфические особенности бумаги как сорбента не позволили найти этому методу практического применения.

Создание двухмерных распределительных хроматографических устройств с блочным пористым носителем неподвижной жидкой фазы [2—4] позволяет искать новые решения поставленной задачи и на ионообменных материалах. Возможность получения пористых блочных сорбентов с высокой селективностью к тяжелым щелочным металлам на основе неорганических ионообменников подтверждается работами [5, 6]

Цель настоящей работы — создание двухмерного хроматографического устройства со специфическим сорбентом для тяжелых щелочных металлов и осуществление на нем непрерывного выделения рублидия и цезия. В качестве одного из вариантов применения этого метода проверена возможность непрерывного концентрирования цезия из растворов, имитирующих морскую воду.

Экспериментальная часть

Схема хроматографического устройства изображена на рис. 1. Вращающийся слой сорбента, выполненный в виде цилиндрической колонны с ограничивающей внешней и внутренней стенками из монолитного фторопласта-4, помещен между датчиком и приемником растворов. Блок вращается с помощью электродвигателя, соединенного через редуктор с осью, жестко скрепленной с блоком сорбента. Датчик и приемник растворов представляют собой фторопластовые диски, на внутренних поверхностях которых по окружности, определяемой радиусами пористой части блока сорбента, распо-

ложены окна. Растворы подаются через каналы. Датчик растворов имеет восемь окон (для подачи элюентов) длиной, равной $1/8$ окружности ($\sim 45^\circ$), и одно окно для подачи разделяемой смеси ($\sim 2^\circ$). Приемник растворов имеет 36 окон одинакового размера ($\sim 10^\circ$). Направляющие уступы обеспечивают постоянно расположение блока сорбента относительно оси вращения. Герметичность в скользящих контактах достигается поджатием шпилек. Время одного оборота блока сорбента можно изменять с помощью редуктора в пределах 0,5—4 ч.

В отличие от устройств с кольцевым слоем сорбента [3, 4] выбран цилиндрический вариант двухмерной хроматографической колонки. В этом случае удается избежать дополнительного размывания зоны разделяемых веществ, возникающего вследствие различия длины внешней и внутренней окружностей кольцевого слоя сорбента; кроме того, улучшается герметизация всей системы.

В качестве селективного сорбента для тяжелых щелочных металлов выбран фосфомолибдат аммония [7]. Для приготовления пористого блока сорбента проверена возможность спекания монолитного и пористого фторопласта с неорганическими добавками. В специальных пресс-формах предварительно отпрессовывали из порошка фторопласта-сырца внешнюю и внутреннюю стенки цилиндра. Для заполнения пространства между стенками готовили промежуточный продукт синтеза пористого фосфомолибдата аммония (РМО). Смесь 35 весовых частей обезвоженного и размолотого до 1—10 мк тринатрийфосфата и 65 весовых частей фторопласта-сырца отжигали при температуре $375 \pm 10^\circ \text{C}$ в течение 30 мин и измельчали на кофейной мельнице. Фракцию промежуточного продукта размером 250—500 мк засыпали равномерно между стенками цилиндра. Заготовку отжигали в течение 10 ч при температуре $375 \pm 10^\circ \text{C}$. После остывания подвергали тонкой обработке контактные поверхности пористого слоя и ограничивающих его стенок.

Синтез фосфомолибдата аммония в пористом слое цилиндра проводили путем подачи через одно из широких окон датчика во вращающийся цилиндр 10%-ного раствора молибдата аммония в 2 N азотной кислоте. Через остальные окна подавали воду для смыва избытка

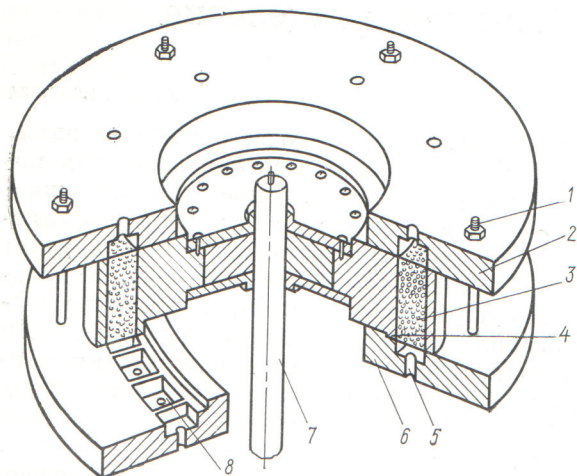


Рис. 1. Схема хроматографического устройства:

1 — шпильки; 2 — датчик растворов; 3 — слой сорбента; 4 — направляющие уступы; 5 — каналы; 6 — приемник растворов; 7 — ось; 8 — окна.

РМО, не связанного инертной основой. После осветления фильтрата прекращали подачу раствора молибдата аммония, промывали систему водой в течение трех-четырех оборотов цилиндра. Характеристики полученного блочного сорбента следующие: высота слоя $h = 100$ мм, ширина слоя $d = 5$ мм, внутренний радиус $r = 150$ мм, плотность $\rho = 0,5$ г/см³, объем сорбента 480 см³. Удельная емкость по цезию 0,18 мг-экв/г при содержании РМО 12%.

Была снята зависимость скорости потока от давления через сечение слоя сорбента (рис. 2). Необходимые скорости потока растворов можно получить, применяя незначительное дополнительное давление или без него. Различия в скоростях потока по отдельным отсекам не превышало $\pm 20\%$ среднего значения, что свидетельствует об относительно равномерной пористости блока сорбента.

Для выбора условий непрерывного разделения рубидия и цезия на полученном блочном сорбенте исследовали ионообменные свойства идентичного гранулированного сорбента. В статических условиях найдена зависимость весовых коэффициентов распределения рубидия и цезия от концентрации элюирующего раствора (рис. 3). Катионный обмен на блочном фосфоромолибдате аммония происходит без отклонения от закона действия масс (тангенс угла наклона близок к единице).

Коэффициент распределения цезия, определенный для искусственного раствора, близкого по составу к морской воде ($0,46$ М NaCl +

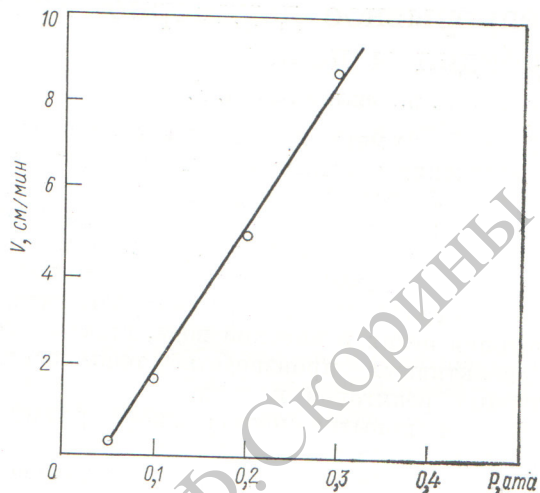


Рис. 2. Зависимость линейной скорости потока воды через слой сорбента от давления.

+ 0,01 М KCl + 0,01 М CaCl₂ + 0,05 М MgCl₂) составил $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$.

На основании статистических данных определены исходные условия непрерывного разделения рубидия и цезия (таблица). Сорбцию цезия (2 мг/мл) и рубидия (2 мг/мл) проводили из 0,01 N HNO₃, элюирование Rb — 1 M NH₄NO₃, Cs — 5 M NH₄NO₃. Углы отклонения максимумов зон хроматографируемых элементов определяли по формуле

$$\alpha = \frac{360}{T} \frac{(1 + K_w \rho \frac{V_1}{V_2})}{V} \cdot h, \quad (1)$$

где α — угол отклонения максимума зоны, град; T — период вращения, мин; h — высота слоя сорбента, мм; V — скорость потока раствора, см/мин; K_w — весовой коэффициент распределения; ρ — плотность сорбента, г/см³;

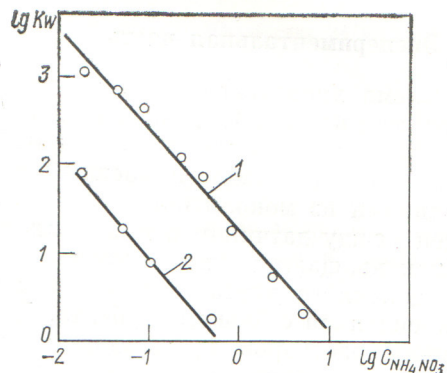


Рис. 3. Зависимость весовых коэффициентов распределения Cs (1) и Rb (2) от концентрации NH₄NO₃.

Результаты опытов по непрерывному разделению рубидия и цезия и концентрированию цезия из «морской воды»

Опыт	Номер окон датчика	Состав раствора	T, мин	V, см/мин	(1+K _{ув} V/V ₂)		Расчет		Наблюдение	
					Rb	Cs	α _{Rb}	α _{Cs}	α _{Rb}	α _{Cs}
Разделение Rb и Cs	1	Разделяемая смесь	145	1,0	1,1	1,6	27	40	30	40
	2	Rb + Cs								
	3,4	0,01 N HNO ₃								
	5	1M NH ₄ NO ₃								
	6—9	5M NH ₄ NO ₃ 0,01M HNO ₃								
Концентрирование Cs	1 2—9	5M NH ₄ NO ₃ ; раствор Cs (2 мг/мл) в «морской воде»	145	1,0	—	1,6	—	40	—	40

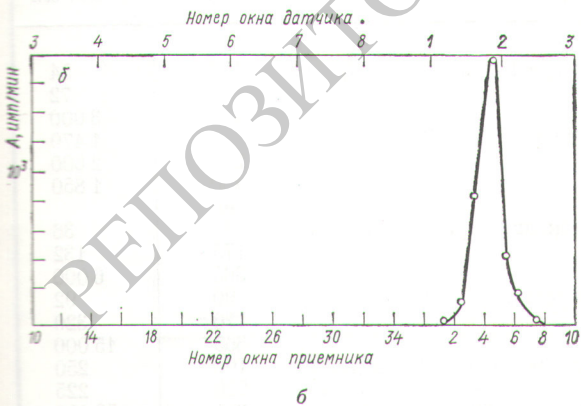
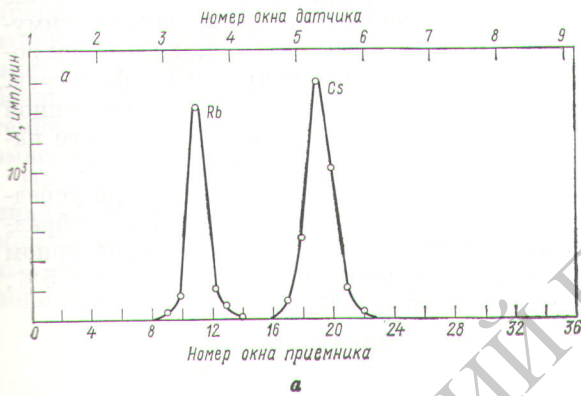


Рис. 4. Хроматограмма непрерывного двухмерного разделения рубидия и цезия (а) и пик элюирования цезия, сорбированного искусственного раствора, близкого по составу к морской воде (б).

V_1/V_2 — отношение объемов неподвижной и подвижной фаз.

Для рубидия и цезия α рассчитывали относительно начальных точек, соответствующих месту ввода элюирующих растворов для этих элементов. Условия концентрирования цезия из имитационного раствора также даны в таблице.

Хроматограмма непрерывного разделения рубидия и цезия и пик элюирования цезия после сорбции из имитационного раствора изображен на рис. 4. В обоих случаях в одном окне приемника извлекается 60—70% общего количества выделяемого вещества. Сопоставление расчетных и наблюдаемых углов отклонения α (см. таблицу) показывает их хорошее совпадение. Положение пика цезия сохраняется постоянным относительно точки ввода элюирующего раствора 5 M NH₄NO₃ в разных опытах, что позволяет заключить о равномерном распределении ионообменного вещества и об отсутствии заметных дефектов (каналов, пустот) в пористом блоке.

Поступила в Редакцию 5/VI 1973 г.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Solms J. «Helv. chim. acta», 1955, v. 38, p. 1127.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. «Радиохимия», 1968, т. 10, № 6, с. 740.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Г., Метельков А. Н. «Бюл. изобрет.», 1971, № 20, с. 137.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. «Радиохимия», 1970, т. 12, № 5, с. 730.
- Dahl A. e. a. Патент США № 3496102.
- Москвин Л. Н., Мирошников В. С., Слуцкий Г. К. «Бюл. изобрет.», 1972, № 24, с. 69.
- Амфлетт Ч. Неорганические сорбенты. Перев. с англ. М., «Мир», 1966.