

УДК 621.359.2

Электроосмотическое концентрирование катионных форм элементов из крайне разбавленных водных растворов

МОСКВИН Л. Н., КАЛИНИН Н. Н., ГОДОН Л. А.

Ранее была показана возможность количественного концентрирования анионов из разбавленных водных растворов при электроосмотическом извлечении воды через отрицательно заряженную пористую мембрану [1]. Можно ожидать, что пористая мембрана с положительно заряженной поверхностью при соответствующих условиях окажется непроницаемой для катионных форм элементов, т. е. будет наблюдаться концентрирование последних при электроосмосе воды. Такая перспектива кажется заманчивой для повышения чувствительности анализа катионных форм элементов из разбавленных водных растворов, в частности, при анализе продуктов коррозии в водном теплоносителе ядерных реакторов.

В настоящем сообщении рассматривается возможность получения пористых мембран с положительно заряженной поверхностью и их применения для электроосмотического концентрирования катионных форм элементов.

Известно, что поверхность большинства природных материалов при контактировании с водными растворами заряжена отрицательно [2]. Положительный знак заряда поверхности имеют окислы некоторых металлов (алюминия, железа), смешанные окислы ($Al_2O_3-Cr_2O_3$), прошедшие соответствующую термическую обработку [3—8]. Получение пористых гомогенных мембран непосредственно из этих окислов представляется трудноразрешимой задачей. Поэтому была разработана методика изготовления гетерогенных мембран. В качестве связующего материала использовали порошок политетрафторэтилена (фторопласт-4Б), позволяющий получить пористый материал с открытыми порами. Основу мембраны составляла «хроматографическая» окись алюминия, имеющая среди товарных окислов алюминия наибольшее значение ζ -потенциала в 0,001 N KCl и положительный заряд поверхности. Для приготовления мембран смесь порошков фторопласта-4Б и Al_2O_3 , взятая в определенном соотношении, перемешивалась на ножевой мельнице и прессовалась в пресс-форме. Отпрессованная заготовка отжигалась в печи при $380 \pm 5^\circ C$. Время отжига определялось толщиной заготовки (из расчета 4 мм/ч). Для полученных мембран были определены

структурные параметры: общая пористость (по методу пропитки) и средний радиус пор (по коэффициенту протекаемости). Значения ζ -потенциала определены без учета поверхностной проводимости по потенциалу течения и электроосмосу на установке, описанной в работе [9]. Исследования показали, что оптимальное соотношение компонентов — 60% Al_2O_3 и 40 вес. % политетрафторэтилена (табл. 1). При этом мембраны имеют достаточно высокую пористость, прочность и эластичность. Более высокое содержание Al_2O_3 делает их механически непрочными.

Структурные и электрокинетические параметры мембран Таблица 1

Удельное давление, кг/см ²	Плотность, г/см ³	Общая пористость, %	Средний радиус пор, мкм	Усредненный ζ -потенциал по потенциалу течения, мВ	Усредненный ζ -потенциал по электроосмосу, мВ
6,1	2,46	45	2,9	} 2,6	} 19,7
12,2	2,57	39	2,6		
18,3	2,72	38	2,2		
36,6	2,94	34	1,9		
42,8	2,95	33	1,6		

Из табл. 1 видно, что с увеличением удельного давления прессования уменьшается средний радиус пор. Различие в величине ζ -потенциала, измеренного по потенциалу течения и электроосмосу в 0,001 N KCl, можно объяснить тем, что мембраны представляют собой гетеропористую систему Al_2O_3 -фторопласт-4Б, т. е. наряду с крупными порами, находящимися между частицами, могут быть и более тонкие поры внутри частиц Al_2O_3 диаметром в несколько десятков ангстрем [10]. При измерении ζ -потенциала по потенциалу течения определяющую роль будут играть поры, образованные между частицами (поры диаметром в несколько микронов); поверхность этих пор может быть образована компонентами с противоположными знаками заряда поверхности (следовательно, и знаками заряда диффузного слоя). Тонкие поры внутри зерна Al_2O_3 будут давать основной вклад в величину электроосмотического переноса [2], поэтому ζ -потенциал, полученный из измерений по электроосмосу, значи-

тельно больше полученного из измерений потенциала течения [11]. Интересно отметить, что мембраны на основе «хроматографической» окиси алюминия сохраняли способность к электроосмосу и не изменяли знак заряда поверхности в широком диапазоне рН (2—11). Для большинства изученных окислов металлов при рН = 9 поверхность окисла заряжена отрицательно [2, 4—8]. Химическая стойкость мембран вполне удовлетворительна при работе в средах с рН = 2 ÷ 11. Способность мембран к электроосмосу в различных средах оставалась практически постоянной в течение длительного времени. Например, при электроосмотическом переносе из воды с удельной электропроводностью $1 \cdot 10^{-6}$ ом⁻¹·см⁻¹ и рН = 5,6 величина V/J , которая характеризует объем электроосмотически перенесенной воды на единицу затраченного количества электричества, не изменялась в течение 9 ч работы мембраны и составляла ~ 200 мл/А·с.

Проницаемость изготовленных мембран изучена по отношению к Na^+ , Cs^+ , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} . Применяемые мембраны имели общую пористость 32—33% и средний радиус пор 1,6—1,9 мкм. Для увеличения полезной площади мембрана изготовлялась в виде стакана, который и являлся катодной камерой концентрирования (см. рисунок). Процесс концентрирования проходил в следующей последовательности. Мембрана пропитывалась дистиллированной водой путем вакуумирования мембраны, погруженной в дистиллированную воду, или последовательным кипячением ее в диэтиловом эфире и дистиллированной воде. В графитовый стакан, служащий анодом и образующий анодную камеру, заливалась обессоленная вода. Водный раствор, из которого необходимо провести концентрирование элементов, из сосуда Мариотта по трубке поступал в катодную камеру, образованную стаканом-мембраной. Одновременно на электроды подавалось напряжение постоянного тока. Уровень раствора в катодной камере в процессе электроосмоса поддерживался ниже уровня воды в анодной камере (или равным), что обеспечивалось автоматически с помощью сосуда Мариотта. Электроосмотически перенесенная вода удалялась из анодной камеры через трубку для стока в сборник фильтрата. Скорость электроосмотического концентрирования определялась прикладываемой разностью потенциалов и солевым фоном раствора. Растворы готовились с использованием солей, содержащих радиоактивные изотопы соответствующих элементов в катионной форме. Величина проскока кон-

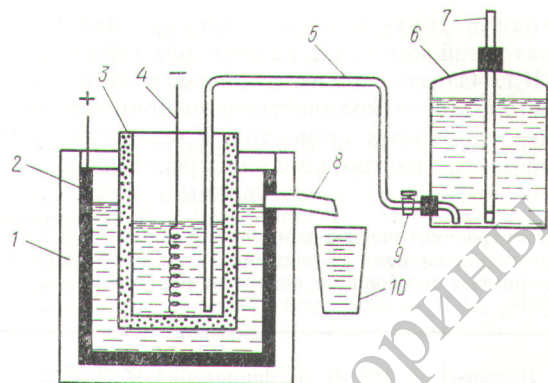


Схема установки для электроосмотического концентрирования катионных форм элементов:

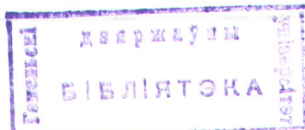
1 — фторопластовая изоляция; 2 — графитовый электрод-стакан; 3 — мембрана-стакан; 4 — платиновый электрод; 5 — трубка для подачи раствора; 6 — сосуд Мариотта; 7 — трубка, сообщаемая с атмосферой; 8 — трубка для стока электроосмотически перенесенной воды; 9 — кран; 10 — сборник фильтрата

центрируемого элемента измерялась радиометрически после предварительного упаривания электроосмотически удаленной воды.

Концентрирование щелочных элементов проводилось из растворов с радиоактивными изотопами ^{22}Na и ^{137}Cs с носителями и без них. При этом наблюдалось количественное концентрирование при различных объемных скоростях электроосмотического удаления воды [2—42 мл/(мин·см²)]. В случае удаления воды до влажного состояния мембраны последняя промывалась минимальным объемом 0,5 N HCl для извлечения сконцентрированных элементов. Проверка возможного вклада адсорбции на мембране показала, что при простом фильтровании через мембрану раствора, содержащего ^{22}Na , удельные активности фильтрата и исходного раствора совпадают.

При электроосмотическом концентрировании Sr^{2+} и Ba^{2+} обнаружено, что они незначительно сорбируются на катодной стороне мембраны и для их полного извлечения необходима промывка катодной камеры минимальным объемом 2—4 N HCl.

Опыты по концентрированию элементов группы железа (Fe^{3+} и Co^{2+}) и представителя редкоземельных элементов (Ce^{3+}) из водных растворов показали также их количественное выделение. Однако при концентрировании этих элементов наблюдаются их значительная сорбция на мембране и электроосаждение на катоде, что затрудняет количественное извлечение их после электроосмотического концентрирования. Для полного извлечения этих элементов необ-



ходима двух- или даже трехкратная промывка катодной камеры с электродом горячей 4—6 N HCl. Следует отметить, что во всех случаях наблюдается количественное концентрирование исследованных элементов. Удельные активности исходных растворов и электроосмотически перенесенной воды представлены в табл. 2.

Электроосмотическое концентрирование катионов из водных растворов с использованием пористых мембран на основе окиси алюминия (60% Al₂O₃ — 40% фторопласт-4Б) Таблица 2

Концентрируемые катионы	Концентрация катионов, мг/л	Реперный изотоп	Удельная активность исходного раствора *, Ки/л	Степень концентрирования
Na ⁺	Следы — 0,02	²² Na	2,6 · 10 ⁻⁶	10 ⁴
Cs ⁺	Следы — 0,01	¹³⁷ Cs	1,1 · 10 ⁻⁶	10 ⁴
Ba ²⁺	8,0	¹³³ Ba	4,2 · 10 ⁻⁶	10 ³
Sr ²⁺	Следы	⁸⁹ Sr	4,8 · 10 ⁻⁵	10 ³
Co ²⁺	Следы — 0,59	⁵⁷ Co	5,0 · 10 ⁻⁶	10 ³
Fe ³⁺	0,002 — 0,60	⁵⁹ Fe	7,0 · 10 ⁻⁶	10 ³
Ce ³⁺	Следы	¹⁴⁴ Ce	6,1 · 10 ⁻⁶	10 ³

* Удельная активность электроосмотически перенесенной воды везде < 10⁻¹⁰ Ки/л.

Для быстрого и количественного извлечения концентрата из катодного пространства была рассмотрена возможность сорбции катионов в процессе электроосмотического концентрирования на ионообменной смоле КУ-2 в Н⁺-форме (фракция 100—200 мкм), помещенной на мембрану, при этом катод оказывался полностью погруженным в смолу. В конструкции электроосмотической ячейки использованы плоские мембраны толщиной 2—4 мм. Ячейка помещалась в цилиндрический стакан из оргстекла, который служил анодной камерой и был снабжен трубкой для отвода электроосмотически перенесенной воды. Последовательность опытов такая же. После окончания концентрирования (полное удаление воды из катодной камеры) электроды

обесточивались и ячейка с мембраной быстро извлекалась из анодной камеры. Полнота выделения регистрировалась сравнением активности смолы после концентрирования и такого же объема смолы с нанесенной на нее аликвотой раствора, содержащего соответствующий радиоактивный изотоп (реперная навеска смолы). Смола помещалась во фторопластовые чашечки с одинаковой геометрией и перед измерениями высушивалась при одинаковых условиях. Опыты по концентрированию Fe³⁺ и Co²⁺ из водных растворов, содержащих соответственно ⁵⁹Fe и ⁵⁷Co, показали, что такой прием позволяет быстро и количественно извлекать сконцентрированные элементы после электроосмотического удаления воды. При этом сорбция на смоле в широком диапазоне объемной скорости электроосмотического переноса воды происходит количественно. Например, при концентрировании Fe³⁺ из водного раствора напряжение на электродах 340, 460 и 600 В, а объемная скорость соответственно 66, 120, 186 мл/мин при площади мембраны 12,5 см². Параметры исходного раствора: концентрация носителя Fe³⁺ = 0,002 мг/л, pH = 3 (0,01 N HNO₃), κ = 8 · 10⁻⁴ Ом⁻¹ · см⁻¹. При степени концентрирования 10³ во всех случаях наблюдалось количественное извлечение ⁵⁹Fe. Объем набухшей смолы 3 см³.

Опыты по смешанному ионообменно-электроосмотическому концентрированию ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (⁹⁰V) из водного раствора (табл. 3) предусматривали последующее хроматографическое разделение выделенных элементов. Для этого в катодную камеру электроосмотической ячейки с площадью мембраны 2,5 см² помещалось 0,5 см³ набухшего в воде катионита в Н⁺-форме (фракция 50—100 мкм). Напряжение на электродах 1000 В, удельная электропроводность раствора κ = 9 · 10⁻⁶ Ом⁻¹ · см⁻¹. После концентрирования смола из ячейки переносилась в верхнюю часть хроматографической колонки, заполненной катионитом в Н⁺-форме того же зернения. Элюирование Cs осуществлялось 2N HCl,

Электроосмотическое концентрирование ¹³⁷Cs и ⁹⁰Sr (⁹⁰V) из водного раствора с последующим хроматографическим разделением

Таблица 3

Концентрируемый элемент	Исходная удельная активность, Ки/л	Объем исходного раствора, л	Объемная скорость электроосмотического удаления воды, мл/(мин · см ²)	Удельная активность после концентрирования и разделения, Ки/л	Объем раствора после разделения, л
¹³⁷ Cs ⁹⁰ Sr (⁹⁰ V)	2,1 · 10 ⁻¹¹ 2,3 · 10 ⁻¹¹	10	40,6	7 · 10 ⁻⁸ 4,6 · 10 ⁻⁸	0,003 0,005

а смеси $^{90}\text{Sr} - ^{90}\text{V} - 6N \text{ HNO}_3$. Из табл. 3 видно, что достигается высокая степень концентрирования и количественное выделение.

Таким образом, электроосмос с использованием положительно заряженных пористых мембран может быть использован для концентрирования различных катионных форм элементов из разбавленных водных растворов и повышения чувствительности их определения. Сочетание электроосмотического концентрирования с сорбцией на ионитах позволяет провести дальнейшее разделение сконцентрированных элементов и избежать их сорбции на мембране и электроосаждения на электроде.

Поступила в Редакцию 22/X 1974 г.

Рецензии

Ротин В. А. Радиоизотопное детектирование в газовой хроматографии. М., Атомиздат, 1974, 9, 7 л. 97 к.

Газохроматографический метод анализа основан на процессах разделения и детектирования. Для выбора оптимальных условий проведения анализа необходимо знать механизм разделения смеси веществ в хроматографической колонке и процессы, происходящие в детекторе.

В настоящее время опубликовано много книг, в которых детально разобрана теория разделения, однако материалы, посвященные радиоизотопным методам детектирования, не систематизированы. Поэтому следует приветствовать выход в свет книги «Радиоизотопное детектирование в газовой хроматографии».

Автор стремится систематизировать радиоизотопные методы детектирования, в основе которых лежат процессы, происходящие в газах при их облучении β -активными веществами.

В книге изложены закономерности электрического разряда в газовых смесях, выявлены факторы, определяющие работу детекторов, рассмотрены методы детектирования, основанные на сечении ионизации, эффекте Пеннинга, явлениях захвата и подвижности электронов.

В книге шесть глав. В первой главе рассматривается теория хроматографического процесса (размывание хроматографических полос при их движении по слою, скорость движения полосы, причины обогащения), а также описываются концентрационные и потоковые детекторы. Излагаются основные закономерности протекания электрического тока в ионизованных газах, приводятся конструкции и схемы детекторов.

Вторая глава посвящена детектированию, основанному на сечении ионизации. В ней излагаются принцип метода и основные закономерности протекания электрического тока в газе при облучении его β -активными веществами. Приводятся закономерности, обуславливающие детектирование по сечению ионизации, и количественная интерпретация хроматограмм, основанная на измерениях высот и площадей пиков.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Москвин Л. Н., Калинин Н. Н., Годон Л. А. «Атомная энергия», 1974, т. 36, вып. 3, с. 198.
2. Григоров О. Н. и др. Электрокинетические свойства капиллярных систем. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1956.
3. Козьмина З. П., Подгайская М. Н. В сб.: Электроповерхностные явления в дисперсных системах. М.—Л., «Наука», 1972, с. 14.
4. Козьмина З. П., Добрынина В. А. «Коллоидн. журн.», 1964, т. 26, № 5, с. 592.
5. Козьмина З. П., Белова М. П., Санников В. А. «Коллоидн. журн.», 1963, т. 25, № 2, с. 169.
6. Козьмина З. П. и др. [3], с. 16.
7. Козьмина З. П., Кожина И. И., Гоняева В. Т. [3], с. 20.
8. Козьмина З. П., Смирнова Л. В. [3], с. 22.
9. Москвин Л. Н., Калинин Н. Н., Годон Л. А. «Журн. прикл. химии», 1973, т. 46, № 7, с. 1468.
10. Ермоленко Н. Ф., Эфрос М. Д. Регулирование пористой структуры окисных адсорбентов и катализаторов. Минск, «Наука и техника», 1971, с. 136.
11. Чернобережский Ю. А., Кулешина Л. Н. [3], с. 29.

В третьей главе описываются аргонные и гелиевые методы детектирования, основанные на ионизации анализируемого газа за счет столкновения с атомами газа-носителя, находящимися в метастабильном состоянии. Показаны границы применимости детекторов для анализа конкретных газовых смесей. При детектировании в режиме тока насыщения проанализированы способы увеличения чувствительности аргонного и гелиевого детекторов; показано также, что детектирование, основанное на эффекте Пеннинга, значительно чувствительнее детектирования по сечению ионизации. Представляет интерес и гелиевый детектор, в котором осуществлено пространственное разделение процессов возбуждения и ионизации.

В четвертой главе описываются основные закономерности движения электронов в газе и детектирование в различных режимах.

Пятая глава посвящена электрозахватным методам детектирования. Здесь рассматриваются механизмы образования отрицательных ионов в результате захвата электронов, разбираются электрон-ионная рекомбинация и подвижность электронов и отрицательных ионов в газах, дается анализ электрозахватных методов детектирования в различных режимах.

Интересный материал приведен в последней главе, посвященной анализу влияния примесей, содержащихся в газе-носителе, на характеристики аргонных и гелиевых методов детектирования и на детектирование, основанное на подвижности электронов в различных режимах работы детектора.

Книга написана на высоком научно-техническом уровне, позволяет детально разобраться в процессах, происходящих в детекторах, но, к сожалению, не дает представления, какие радиоизотопные детекторы изготавливает отечественная и зарубежная промышленность.

Книга будет полезна химикам-аналитикам и особенно специалистам, работающим в области газовой хроматографии.

НИКОЛЬСКИЙ В. А.