

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. Н. ГАПОН, Д. Д. ИВАНЕНКО и В. В. РАЧИНСКИЙ

**ПРИМЕНЕНИЕ РАДИОХРОМАТОГРАФИЧЕСКОГО МЕТОДА
К ИЗУЧЕНИЮ ДИНАМИКИ ОБМЕННОЙ АДСОРБЦИИ
ФОСФАТ-ИОНОВ НА НЕОРГАНИЧЕСКИХ АДСОРБЕНТАХ**

(Представлено академиком С. И. Вольфовичем 3 I 1954)

Радиохроматографический метод — новый комплексный метод, основанный на сочетании методов радиоактивных индикаторов и хроматографии, — открывает новые возможности в области исследования процессов, происходящих при движении веществ в пористых средах вообще, в хроматографических колонках в частности. Как было показано нами (¹, ²), кривые распределения меченых веществ в колонках и в фильтратах (радиохроматограммы) дают возможность не только уточнить природу процессов, происходящих при хроматографическом разделении веществ, но также количественно оценить основные параметры, характеризующие эти процессы.

Настоящее сообщение посвящено изложению дальнейших результатов проведенных нами в 1948 г. исследований по применению радиохроматографического метода к изучению динамики обменно-ионной адсорбции на неорганических адсорбентах.

Одна из серий опытов была посвящена изучению динамики адсорбции фосфат-ионов на оригинальном препарате так называемой алюминатной окиси алюминия, хроматографирующей ионы. Способ изготовления этого адсорбента был разработан Е. Н. Гапоном и Г. М. Шуваевой (³). Для опытов были взяты три вида алюминатной окиси алюминия: 1) анионообменная окись алюминия, содержащая обменные нитрат-ионы (NO_3 -обменная Al_2O_3); 2) катионообменная окись алюминия, содержащая обменный ион Na^+ (Na -обменная Al_2O_3); 3) катионообменная окись алюминия, содержащая обменный ион Ca^{+2} (Ca -обменная Al_2O_3). Кроме того, несколько опытов было проведено с Na -пермутитом.

Методика работы заключалась в следующем. Стеклообразные трубки диаметром 5—6 мм и высотой 15 см заполнялись определенными навесками воздушно-сухого адсорбента. Адсорбент в трубке уплотнялся под давлением, создаваемым откачкой воздуха из приемной колбы прибора, обычно употребляемого в хроматографическом анализе. Адсорбент затем увлажнялся дистиллированной водой. В каждую колонку вводилось по 1 мл раствора меченого фосфата натрия (5 мг P_2O_5) при pH 6,4. При помощи счетчика β -лучей изучалось первичное распределение меченых фосфат-ионов в колонке, распределение при промывании, распределение на разных стадиях вытеснения фосфат-ионов раствором 1 *N* NaOH и, наконец, распределение фосфат-ионов в последовательно собираемых порциях фильтратов.

Техника измерений была такова. На стеклянную трубку колонки наносились тушью деления через каждые 0,5 см. Обычная цилиндрическая счетная трубка диаметром 2 см была окружена свинцовой защитой, в ко-

торой имелась продольная щель. Через эту щель β -лучи P^{32} попадали на счетную трубку. В опытах использовались свинцовые защиты с шириной продольных щелей 0,3 и 0,8 см. При высоких значениях линейной плотности интенсивности излучения P^{32} , что имело место на первых стадиях опыта, измерялась активность полусантиметровых участков колонки.

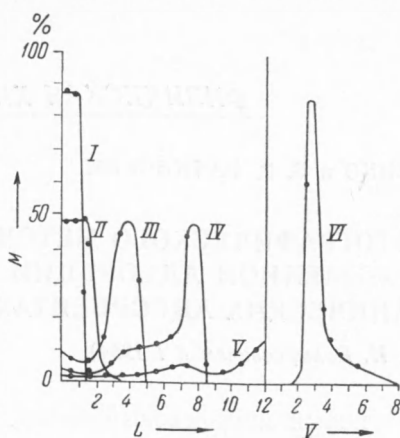


Рис. 1. Распределение фосфат-ионов в колонке NO_3 -обменной Al_2O_3 . I — первичное распределение; II — распределение после промывания колонки 12 мл дистиллированной воды; III, IV, V — распределение фосфат-ионов в колонке в процессе вытеснения фосфат-ионов раствором 1 N NaOH; раствор NaOH вводился в колонку отдельными порциями по 1 мл; VI — распределение фосфат-ионов в фильтрах (выходная кривая вытеснения). Объемная плотность адсорбента $0,68 \text{ г/см}^3$, линейная плотность $0,16 \text{ г/см}$

В этом случае счетная трубка окружалась свинцовой защитой со щелью шириной 0,3 см, в остальных случаях измерения производились со щелью шириной 0,8 см. Меньшая ширина щели по сравнению, с шириной исследуемых участков колонки была взята для того, чтобы исключить попадание β -лучей P^{32} из пограничных слоев соседних участков.

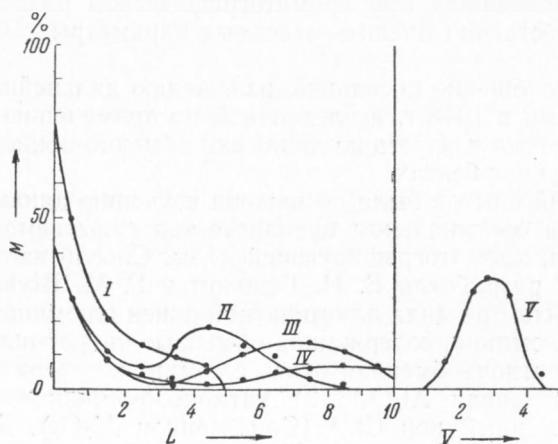


Рис. 2. Распределение фосфат-ионов в колонке Na-обменной Al_2O_3 . I — первичное распределение; II, III, IV — распределение в процессе промывания колонки; V — распределение фосфат-ионов в фильтрах. Объемная плотность адсорбента $0,67 \text{ г/см}^3$, линейная плотность $0,19 \text{ г/см}$

Счетчиком измерялось среднее содержание радиофосфора (выраженное в отсчетах в минуту) в каждом полусантиметровом или сантиметровом участке колонки. Далее рассчитывалось содержание меченых фосфат-ионов в относительных долях от исходной дозы меченого фосфата, введенного в колонку. Активность каждой порции (1 мл) фильтрата определялась так: капля раствора выпаривалась на листочке тонкой алюминиевой фольги, изготовленный препарат покрывался листочком целлофана и обертывался вокруг счетной трубки. По полученным данным строились

кривые распределения фосфат-ионов в колонке и в фильтратах. Эти кривые распределения изображены на рис. 1, 2 и 3.

Следует отметить, что полученные нами результаты с NO_3 -обменной Al_2O_3 могут быть без труда объяснены на базе теории обменно-ионной хроматографии, развитой Е. Н. Гапоном и Т. Б. Гапон (4). Радиохроматограммы, отображающие поведение фосфат-ионов в колонке NO_3 -обменной Al_2O_3 (рис. 1), показывают, что фосфат-ионы адсорбируются на данном адсорбенте по обменно-ионному типу адсорбции. Теория обменно-ионной хроматографии позволяет также дать количественную оценку основных параметров, характеризующих статику и динамику адсорбции фосфат-ионов. На рис. 4 показаны первичная и промытая хроматограммы, рассчитанные теоретическим путем (4) для случая обменной адсорбции одного иона при различных константах обмена K_{12} и при $\Delta\gamma = 1$. В данном опыте величина ионного отношения $\Delta\gamma$ также близка к 1, точнее, $\Delta\gamma = 0,8$. Сравнение радиохроматограмм и теоретических кривых (рис. 4) показывает, что константа обмена K_{12} имеет порядок 0,01.

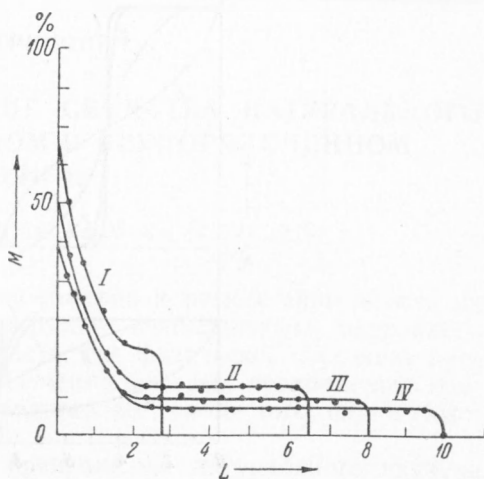


Рис. 3. Распределение фосфат-ионов в колонке Ca-обменной Al_2O_3 . I — первичное распределение; II, III, IV — распределение при промывании. Объемная плотность адсорбента $0,69 \text{ г/см}^3$, линейная плотность $0,16 \text{ г/см}$

При помощи радиохроматографического метода исключительно легко определяется такая важная величина, как емкость поглощения адсорбента. Поясним способ расчета этой величины. При константах обмена $K_{12} < 1$ имеет место полное насыщение данным ионом верхних слоев колонки адсорбента. В промытой колонке все ионы находятся в адсорбированном состоянии. Разделив количество ионов в насыщенном данным ионом слое адсорбента на вес этого слоя, получим искомую величину емкости поглощения. В данном опыте емкость поглощения равна примерно $25 \text{ мг P}_2\text{O}_5$ на 1 г адсорбента.

Несколько неожиданными для нас оказались результаты опыта с Na-обменной Al_2O_3 . Обычно принято считать, что колонка катионообменного адсорбента не должна задерживать анионы. В нашем опыте оказалось, что часть фосфат-ионов ($\sim 40\%$) прочно адсорбируется вдоль колонки, другая часть вымывается в фильтрат. Сравнение экспериментальных кривых (рис. 2) и теоретических (рис. 4) показывает, что адсорбция фосфат-ионов на Na-обменной Al_2O_3 происходит по типу обменной адсорбции с константой обмена K_{12} порядка 10. Это означает, что фосфат-ионы должны обмениваться на анионы, обладающие большей адсорбируемостью. Такими ионами могут быть ионы гидроксила, которые должны присутствовать на поверхности алюминатной окиси алюминия. Итак, катионообменная окись алюминия способна к обмену как катионов, так и анионов, хотя адсорбция последних значительно слабее.

Обменная адсорбция фосфат-ионов обнаружена нами также и на Na-пермутите. При пропускании раствора меченого фосфата через пермутитовую колонку и последующем промывании колонки также оказывается, что часть фосфат-ионов задерживается в колонке, часть вымывается из колонки. Кривая распределения фосфат-ионов в промытой колонке имеет вогнутую к оси абсцисс форму, что свидетельствует о наличии обменной адсорбции с константой обмена $K_{12} > 1$. Можно предпо-

ложить, что в обмене участвуют, кроме аниона OH^- , также SiO_3^{2-} .

В опыте с Са-обменной Al_2O_3 оказалось (рис. 3), что вся доза введенного в колонку фосфата была сорбирована. Форма кривой распределения фосфат-ионов в колонке показывает, что фосфат-ионы адсорбируются на Са-обменной Al_2O_3 также по обменному типу с константой обмена $K_{12} > 1$ (обмен фосфат-ионов на ионы OH^-). Кроме того, можно предположить наличие процесса образования осадка фосфата кальция, который задерживается в порах адсорбента.

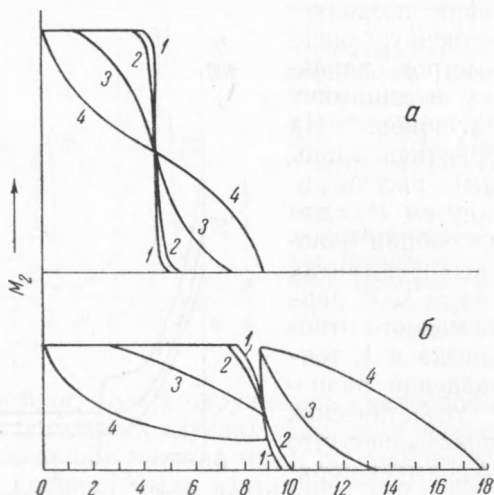


Рис. 4. Теоретические кривые распределения (состав адсорбента + состав раствора) адсорбируемого иона в колонке при разных значениях констант обмена K_{12} . Ионное отношение $\Delta\gamma = 1$. *a* — первичное распределение, *б* — распределение при промывании. 1 — $K_{12} = 0,01$; 2 — $K_{12} = 0,1$; 3 — $K_{12} = 1$; 4 — $K_{12} = 10$. Площади под кривыми равновелики

Во всех случаях сорбированные фосфат-ионы могут быть полностью вытеснены из колонки раствором 1 *N* NaOH.

В заключение отметим основные достоинства предложенного нами радиохроматографического метода. В этом методе полностью устранены трудности, возникавшие ранее при хроматографическом анализе бесцветных веществ. Вместе с тем радиохроматографический метод является также новым методом количественного анализа хроматограмм. По чувствительности и скорости он значительно превосходит другие методы количественного анализа хроматограмм.

Московская сельскохозяйственная академия
им. К. А. Тимирязева

Поступило
20 VI 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Д. Д. Иваненко, В. В. Рачинский, Т. Б. Гапон, Е. Н. Гапон, ДАН, **60**, 1189, (1948). ² Е. Н. Гапон, В. В. Рачинский, Рефераты докл. на совещ. по хроматографии 21—24 XI 1950 г., Изд. АН СССР, 1950. ³ Е. Н. Гапон, Г. М. Шуваева, ДАН, **70**, 1107 (1950). ⁴ Е. Н. Гапон, Т. Б. Гапон, ЖФХ, **22**, 859 (1948); **22**, 979 (1948).