ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2023, том 97, № 10, с. 1494–1501

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ПРОЦЕССОВ РАЗДЕЛЕНИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

УДК 544.62:543.54

ЭЛЕКТРОФОРЕТИЧЕСКОЕ РАЗДЕЛЕНИЕ БЛИЗКИХ ПО ХИМИЧЕСКИМ СВОЙСТВАМ ИОНОВ, ВКЛЮЧАЯ ИЗОТОПИЧЕСКИЕ, В ПРЕПАРАТИВНЫХ И АНАЛИТИЧЕСКИХ ЦЕЛЯХ

© 2023 г. Л. Н. Москвин[a,*], М. Я. Каменцев[a], А. Л. Москвин[b], Н. М. Якимова[a]

[a] *Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия*

[b] *Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, 197101 Санкт-Петербург, Россия*

******e-mail: moskvinln@yandex.ru*

Поступила в редакцию 14.12.2022 г.
После доработки 26.04.2023 г.
Принята к публикации 28.04.2023 г.

Проанализированы причины неудач первых попыток противоточного электрофоретического разделения изотопических ионов лития. Сделан вывод о бесперспективности их разделения в применявшемся авторами потенциостатическом варианте противоточной схемы процесса. В качестве альтернативы для препаративного разделения изотопических и других близких по химическим свойствам ионов предлагается гальваностатический режим противоточного электрофоретического разделения. На примерах разделения ионов щелочных металлов и изотопических ионов лития и рубидия показано, что в этом случае обеспечивается выход системы в стационарный саморегулируемый режим и достигаются значительно большие коэффициенты разделения, чем в потенциостатическом варианте процесса. Установлено, что высокая эффективность разделения достигается при минимальной протяженности разделительного пространства. Так для проявления значимых эффектов разделения изотопических ионов лития достаточно разделительной колонки высотой 4 мм, заполненной кварцевым песком. В то же время для решения аналитических задач электрофоретического разделения изотопических ионов легких элементов, таких как литий и бор, необходимая эффективность достигается и в потенциостатических условиях традиционной схемы капиллярного зонного электрофореза, что показано на примерах определения изотопного состава вышеназванных элементов.

Ключевые слова: электрофорез, разделение, потенциостатический и гальваностатический режимы, изотопические ионы

DOI: 10.31857/S0044453723100175, **EDN:** XZIDCT

К числу наиболее сложных проблем в методологии разделения веществ относится проблема разделения изотопов, универсальным решением которой явилась масс-сепарация, а при решении аналитических задач – соответствующие методы масс-спектрометрии. Но техническая сложность и, соответственно, большая стоимость приборов заставляют искать альтернативы этим методам. К числу таких альтернатив относится электрофорез. Первые попытки электрофоретического разделения изотопических ионов предпринимались в середине 20 века на примере решения задачи препаративного разделения изотопов лития [1, 2]. Несмотря на применение противоточного варианта метода, добиться необходимой эффективности процесса авторам упомянутых работ не удалось. В связи с расширившимся диапазоном промышленного применения лития, где одним из условий является предварительное разделение его изотопов, к поиску решения проблемы разделения изотопов лития на принципах электрофореза не раз возвращались снова [3, 4]. Одновременно продолжается поиск новых принципов разделения изотопических ионов лития. Вместо экологически опасного амальгамного метода предложен вариант выделения лития в жидкий галлий [5]. Для разделения изотопов лития предложен оригинальный сорбент с краун-эфирной функциональной группой [6]. Разработан метод на принципах изотопного обмена [7]. Оригинальная схема разработана с использованием ионных жидкостей в варианте импрегнированных мембран [8]. Найдено новое решение для электродиализного разделения с использованием ионообменных мембран [9].

Из вышеупомянутых работ с точки зрения простоты технической реализации наиболее привлекательно решение, предлагаемое в [3]. Речь

идет о противоточной электромиграции в гальваностатическом режиме, возможности которой недостаточно изучены. Настоящая статья преследует своей целью восполнить этот пробел.

Предпосылкой выбора условий противоточного электрофоретического разделения ионов является соотношение:

$$u_1E > v > u_2E, \quad (1)$$

где E – разность потенциалов, при которой осуществляется разделение, В; u_1 – электрофоретическая подвижность более подвижного из разделяемых ионов, см/(В с); u_2 – электрофоретическая подвижность менее подвижного иона, см/(В с); v – линейная скорость противотока, см/с, равная объемной скорости гидродинамического потока, выраженной в $см^3$/с, отнесенной к площади сечения разделительной колонки, выраженной в $см^2$.

При выполнении условия (1) в противоточной системе, включающей электрофоретическую колонку, расположенную между катодной и анодной камерами, при создании в колонке противотока электромиграционному перемещению катионов подачей раствора в катодную камеру, будут происходить процессы обогащения раствора в катодной камере более подвижным ионом и его обеднения ионами с меньшей скоростью электромиграции.

Стационарный режим обогащения раствора в катодной камере более подвижным ионом и обеднение менее подвижным будет реализовываться при сохранении параметров электромиграционного процесса постоянными, то есть осуществлять процесс противоточного электромиграционного разделения ионов необходимо при постоянных значениях E и v. Но предпринятые авторами [1, 2] попытки разделения изотопических ионов лития в потенциостатических условиях себя не оправдали. Задавая произвольные постоянные E и v, они полагали, что система при поддержании постоянной температуры самопроизвольно выйдет в стационарный режим за счет постоянного изменения значений подвижностей ионов в растворе за счет изменений их концентрации. Но учитывая плавный характер концентрационных зависимостей скоростей электромиграции ионов, компенсация любого, даже незначительного несоответствия E и v условиям стационарного процесса возможна только при существенных изменениях концентрации электролитов, что, в частности, и наблюдалось в опытах, описанных в [1]. Кроме того, для сохранения неизменных значений u_1 и u_2, необходимо поддержание постоянной температуры, что практически невозможно в связи с проявлением в системе эффекта саморазогрева за счет проходящего через раствор электрического тока. Все это приводит к нестабильности потенциостатического режима разделения и, как следствие, к невоспроизводимости результатов.

В качестве альтернативы нами предложен гальваностатический вариант осуществления противоточного электрофоретического процесса [3], предполагающий поддержание фиксированных значений силы тока и скорости противотока, исходя из того, что согласно законам Фарадея, количество переносимого электрическим током вещества пропорционально его силе и в стационарном режиме противоточного разделения в этом случае будет обеспечиваться баланс масс веществ, переносимых электрическим током и противотоком в единицу времени.

В результате установления этого баланса выполнение условия (1) будет следствием выхода системы в стационарный режим, а не начальным условием постановки эксперимента.

Высказанные соображения позволили предположить, что в этом случае режим разделения ионов становится саморегулируемым, т.е. любой заданной величине v будет соответствовать автоматически устанавливающаяся величина E.

При осуществлении непрерывного электрофоретического разделения двух различающихся по подвижностям катионов может быть реализован процесс получения конечного продукта, обогащенного более подвижным ионом. Для этого процесс обогащения должен осуществляться в катодной камере по следующей схеме. В системе “катодная камера – электрофоретическая колонка – анодная камера” раствор для создания противотока электромиграционному движению разделяемых ионов должен подаваться в катодную камеру. В этом случае, если линейная скорость гидродинамического потока v поддерживается меньшей скорости электромиграции более подвижного иона u_1 ($v < u_1E$) и большей скорости электромиграции менее подвижного иона u_2 ($v > u_2E$), происходит обогащение раствора в катодной камере более подвижным ионом и его обеднение менее подвижным, который выносится гидродинамическим потоком из катодной камеры в анодную.

Экспериментальная проверка справедливости высказанных положений была выполнена на примере разделения ионов различных щелочных металлов и изотопических ионов лития и рубидия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Согласно теоретически рассмотренной схеме процесса противоточного разделения саморегулируемый противоточный электромиграционный процесс может осуществляться в варианте накопления более подвижного иона в катодной

камере. Схема установки для его осуществления представлена на рис. 1.

Разделительная колонка *3*, фриттой в которой служит фильтр Шотта *8*, а наполнителем являлся кварцевый песок или катионит КУ-2, в обоих случаях с размером частиц 50–100 мкм. Ее верхняя часть образует катодную камеру *5*, а сама колонка погружается в сосуд, заполненный насыщенным раствором разделяемых ионов, служащий анодной камерой. Для обеспечения постоянства их концентрации в растворе, заполняющем анодную камеру, на дно сосуда, образующего анодную камеру помещали равные по молярному количеству компонентов навески твердофазных гидроксидов разделяемых элементов или смеси изотопов в аналогичной гидроксидной форме. Обеспечение постоянного уровня раствора в анодной камере автоматически обеспечивается за счет слива его избытка через сливной патрубок 6, расположенный на фиксированной высоте от дна сосуда. Скорость противотока регулируется уровнем раствора в сосуде Мариотта, диаметром и длиной капилляра, через который из него подается деионизованная вода, создающая противоток в системе.

Отработка методики эксперимента и проверка адекватности высказанных выше теоретических соображений осуществлялась на примерах разделения пар ионов Cs^+–Na^+; Cs^+–Rb^+ из их смешанных щелочных растворов с начальным соотношением их концентраций, самопроизвольно устанавливающимся в анодной камере при смешении насыщенных растворов гидроксидов соответствующих металлов в равновесной трехкомпонентной системе: смесь твердофазных гидроксидов – равновесный с ними насыщенный раствор. Разделение изотопов лития и рубидия проводилось соответственно в растворах LiOH и RbOH при заполнении анодной камеры их насыщенными растворами. Объем катодной камеры составлял от 2 до 4 мл. Противоток, как уже отмечалось выше, осуществлялся деионизованной водой, которая помимо создания в системе противотока компенсировала ее потери при электролизе в катодной камере. Для определения степени разделения и концентрации ионов щелочных металлов использовались их радиоактивные индикаторы ^{137}Cs, ^{22}Na, ^{86}Rb. Измерение концентраций ^{6}Li и ^{7}Li, а также ^{85}Rb и ^{87}Rb проводилось на масс-спектрометре МИ-1201, оснащенном многообразцовым ионным источником с поверхностной ионизацией. Процесс разделения характеризовался коэффициентом обогащения смеси разделяемых ионов в катодной камере более подвижным из них, который рассчитывался по следующему уравнению:

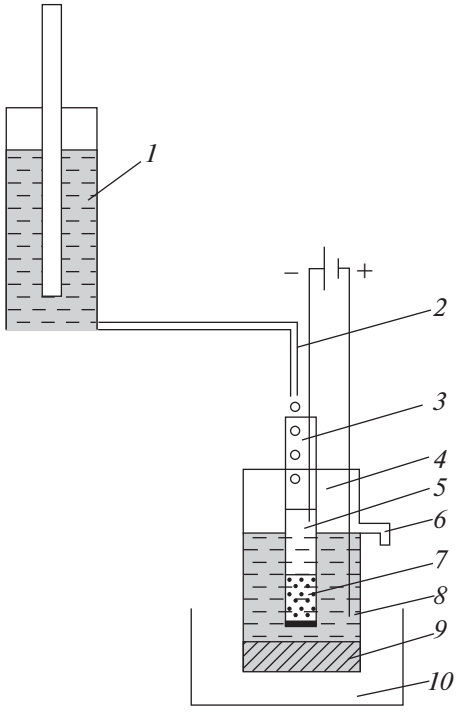

Рис. 1. Схема установки для противоточного электромиграционного разделения ионов в гальваностатическом режиме: *1* – сосуд Мариотта для поддерживания постоянного уровня деионизованной воды, создающей противоток, *2* – капилляр, *3* – разделительная колонка, *4* – анодная камера, *5* – катодная камера, *6* – сливной патрубок, *7* – наполнитель, *8* – фильтр Шотта, *9* – твердофазная смесь оснований разделяемых ионов, *10* – сосуд для сбора раствора, вытекающего из анодной камеры.

$$K = \frac{(c_1^K)_t}{(c_1^A)_t}\frac{(c_2^A)_0}{(c_2^K)_0}, \qquad (2)$$

где $(c_1^K)_t$ и $(c_1^A)_t$ – концентрации более подвижного иона в катодной и в анодной камерах в заданный момент времени t, соответственно; $(c_2^K)_0$ и $(c_2^A)_0$ – начальные концентрации менее подвижного иона в катодной и в анодной камерах.

Все опыты проводились при постоянных силе тока и скорости противотока.

Закономерности изменения концентрации и состава электролитов в катодной камере при разделении бинарных смесей Cs^+–Na^+ и Cs^+–Rb^+ иллюстрирует рис. 2.

Аналогичные по физическому смыслу зависимости были получены и в случае разделения изотопических ионов Li и Rb (рис. 3 и 4).

Приведенные на рис. 2, 3 линейные зависимости $\ln K$ от времени однозначно свидетельствуют

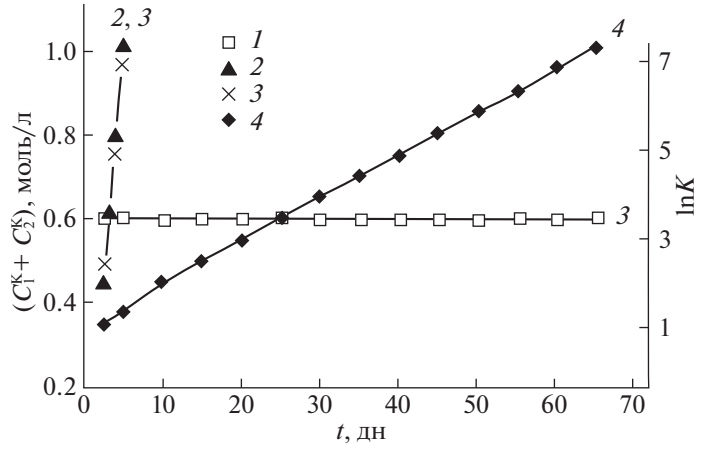

Рис. 2. Зависимости суммарной концентрации разделяемых ионов в катодной камере (*1*) и логарифма коэффициента обогащения цезием смеси ионов Cs^+–Na^+ (*2*) и Cs^+–Rb^+ (*4*) от времени ($I = 20$ мА, $v = 0.27$ мл/ч, объем катодной камеры 2.5 мл, высота разделительного слоя 4 см; *2*, *3* – разделение ионов Cs–Na на колонке с кварцевым песком и катионитом КУ соответственно; *4* – разделение ионов Cs^+–Rb^+.

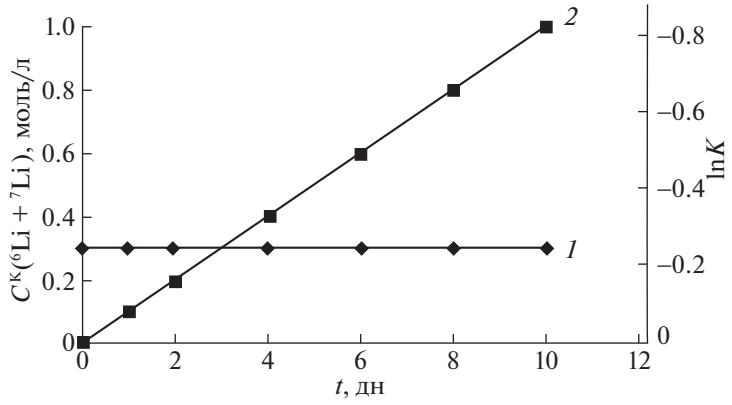

Рис. 3. Зависимости суммарной концентрации изотопов лития в катодной камере (*1*) и логарифма коэффициента обогащения смеси изотопов $^6Li + ^7Li$ изотопом ^7Li (*2*) от времени ($I = 20$ мА, $v = 0.26$ мл/ч, колонка заполнена кварцевым песком, высота разделительного слоя 4 см, объем катодной камеры 3 мл).

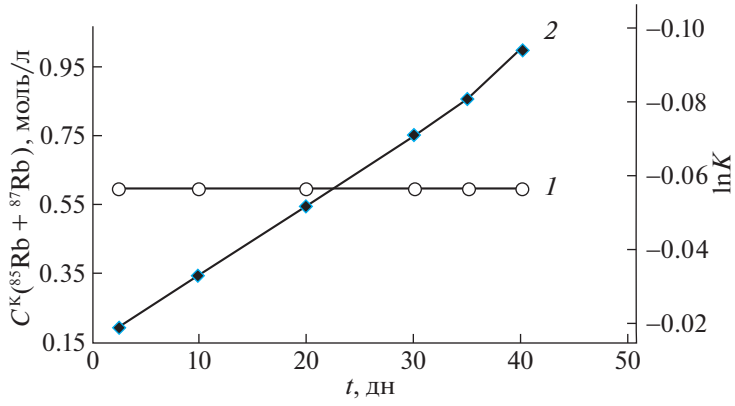

Рис. 4. Зависимости суммарной концентрации изотопических ионов Rb в катодной камере (*1*) и логарифма коэффициента обогащения смеси изотопов $^{85}Rb + ^{87}Rb$ изотопом ^{87}Rb от времени (*2*) ($I = 20$ мА, $v = 0.26$ мл/ч, высота разделительного слоя 4 см, объем катодной камеры 3 мл).

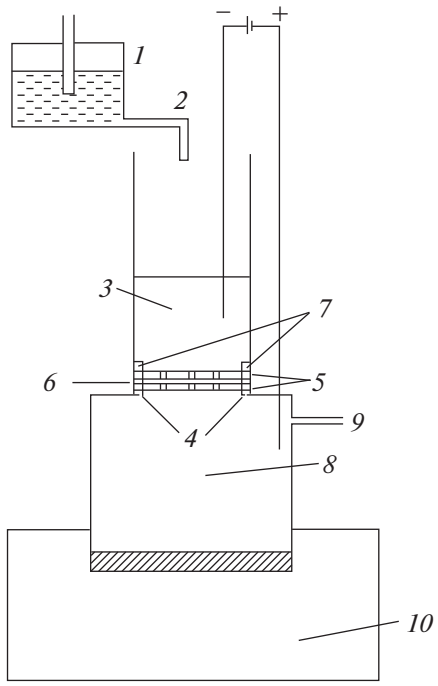

Рис. 5. Схема установки для противоточного электромиграционного разделения ионов на пористых мембранах: *1* – сосуд Мариотта, *2* – капилляр на выходе из сосуда Мариотта, *3* – катодная камера с кольцевыми выступами (*4*) для фиксации дисков с симметрично расположенными отверстиями (*5*), между которыми устанавливается мембрана (*6*), *7* – прижимное кольцо для фиксации дисков с зажатой между ними мембраной, *8* – анодная камера со сливным патрубком (*9*), *10* – сосуд для сбора сливов из анодной камеры.

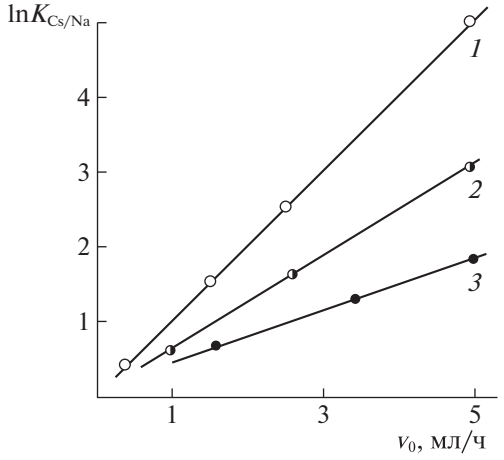

Рис. 6. Зависимости ln $K_{Cs/Na}$ от скорости противотока при противоточном электрофоретическом разделении ионов Na+ и Cs+ на мембранах Владипор с различным диаметром пор: *1* – 0.45, *2* – 0.8, *3* – 1.2 мкм, $I = 300$ мА.

о стабильности процесса обогащения конечного продукта более подвижным ионом, а поддержание постоянной концентрации разделяемых ионов о балансе количеств разделяемых ионов, переносимых электрическим током и гидродинамическим потоком в гальваностатическом режиме. Еще одним следствием является тот факт, что при минимальной длине разделительной электрофоретической колонки достигаются большие коэффициенты разделения не только ионов различных щелочных металлов, но и изотопических ионов. Большие значения K, полученные при разделении близких по свойствам ионов, включая изотопические, при минимальной высоте разделительной колонки позволили предположить, что эффект разделения близких по подвижностям ионов в гальваностатических условиях может быть достигнут при еще меньшей длине разделительного пространства, в котором реализуется противоточный процесс. В частности, есть основания предполагать, что принципиально возможна замена электрофоретической колонки микропористыми мембранами, такими как ядерные мембраны или ацетатцеллюлозные мембраны типа “Миллипор” и “Владипор”. Те и другие благодаря однородности толщины и размеров пор привлекательны возможностью создания равномерного гидродинамического потока по сколь угодно большому поперечному сечению разделительного слоя. При этом при толщине подобных мембран на уровне десятков микрон для разделения ионов достаточно минимальных градиентов потенциала на мембране, а соответственно и минимальных токов, исключающих заметный саморазогрев системы и соответствующие изменения подвижностей ионов, которые могли бы вывести систему из стационарного режима процесса противоточного электрофоретического разделения.

Для проверки высказанной идеи была разработана специальная установка для противоточного электрофоретического разделения ионов на пористых мембранах (рис. 5). Она практически полностью повторяет конструкцию установки для электрофоретического разделения на колонках с единственным различием в схеме фиксации мембран вместо колонок. Соответственно, и схема ее функционирования полностью идентична схеме разделения на электрофоретической колонке, представленной на рис. 1.

Экспериментальная проверка возможности электромиграционного разделения ионов на микропористых мембранах выполнена на щелочных растворах смеси ионов Na^+ и Cs^+, как и в колоночном варианте. Данные о влиянии на величину K скорости противотока при различных диаметрах пор в мембранах “Владипор” приведены на рис. 6.

Приведенные на рис. 6 данные свидетельствуют о том, что мембраны с регулярными порами

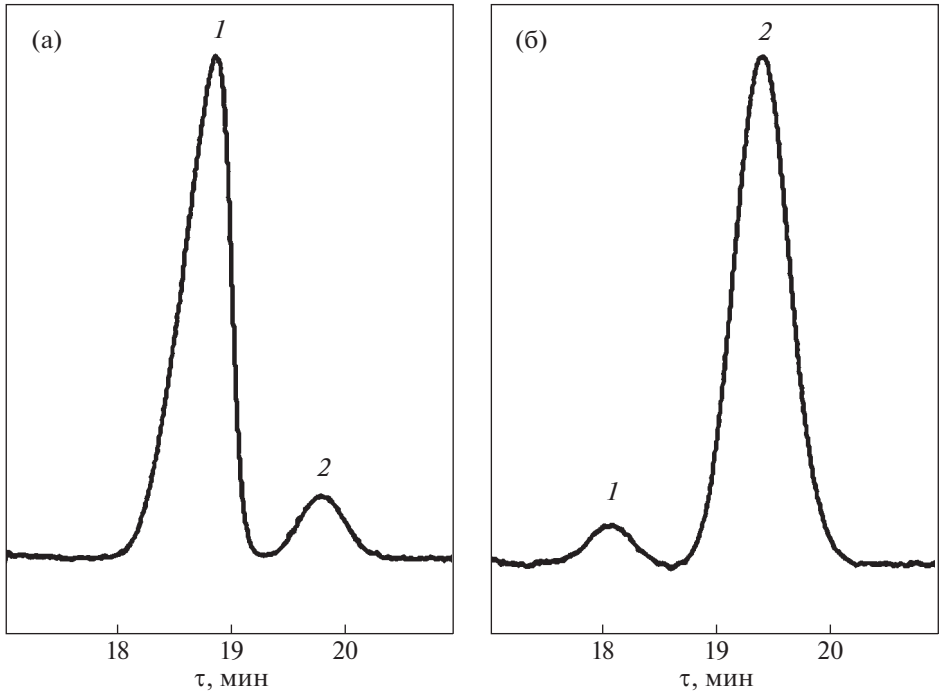

Рис. 7. Электрофореграммы разделения изотопов лития в режиме зонного капиллярного электрофореза при различном содержании изотопов в пробе: а – мольная доля лития – 6 90.38%, б – 3.44%. Фоновый электролит: 5 мМ 4-аминопиридина, 0.9 мМ щавелевой кислоты, 0.25 мМ ЦТАБ, 0.025% Tween 20. Напряжение +25 кВ, температура 30°С, длина волны детектирования 261 нм; *1* – $^{6}Li^{+}$, *2* – $^{7}Li^{+}$.

оказываются практически идеальной средой для осуществления противоточного электромиграционного разделения ионов. При этом несмотря на столь малую протяженность разделительного пространства (100 мкм), заметно проявляется влияние диаметра пор: по мере его уменьшения эффективность разделения увеличивается. При исследовании процесса противоточного разделения ионов на пористых мембранах установлено, что на эффективность разделения практически не влияет плотность тока, величина которой увеличивается пропорционально размерам пор мембраны. Поэтому на мембранных противоточных модулях существует возможность регулирования производительности процесса разделения, варьируя параллельно скорость противотока и силу тока.

Во всех рассмотренных выше случаях противоточного электрофоретического разделения, как в колоночном, так и в мембранном варианте реализуется его фронтальная схема. Эта схема представляет интерес для решения препаративных задач.

Учитывая, что в последние годы капиллярный электрофорез (КЭ) был реализован в варианте гибридного метода, сочетающего электрофоретическое разделение ионов с их детектированием непосредственно в разделительном капилляре [10] и созданы специализированные приборы для определения ионных форм аналитов в заключение была рассмотрена возможность анализа изотопных смесей легких элементов: лития и бора в традиционном варианте зонного электрофореза в потенциостатическом режиме [11, 12]. Полученные электрофореграммы приведены соответственно на рис. 7 и 8.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Во всех вышеприведенных случаях противоточного электрофоретического разделения наблюдаются линейные зависимости $\ln K$ от времени, то есть суммарная концентрация электролитов в катодной камере в рассматриваемом масштабе времени остается неизменной, что является свидетельством стабильности параметров процесса разделения ионов в гальваностатическом режиме. Изменение разности потенциалов происходит только в первоначальный период времени, пока система выходит в стационарный режим. В рассматриваемом случае этот период длился ~20 мин. В этот же период времени происходило некоторое изменение суммарной концентрации электролитов в катодной камере, которое не проявляется на кривой в используемом на рис. 2–4 масштабе времени. Но эти отклонения не соизмеримы с наблюдавшимися ранее в потенцио-

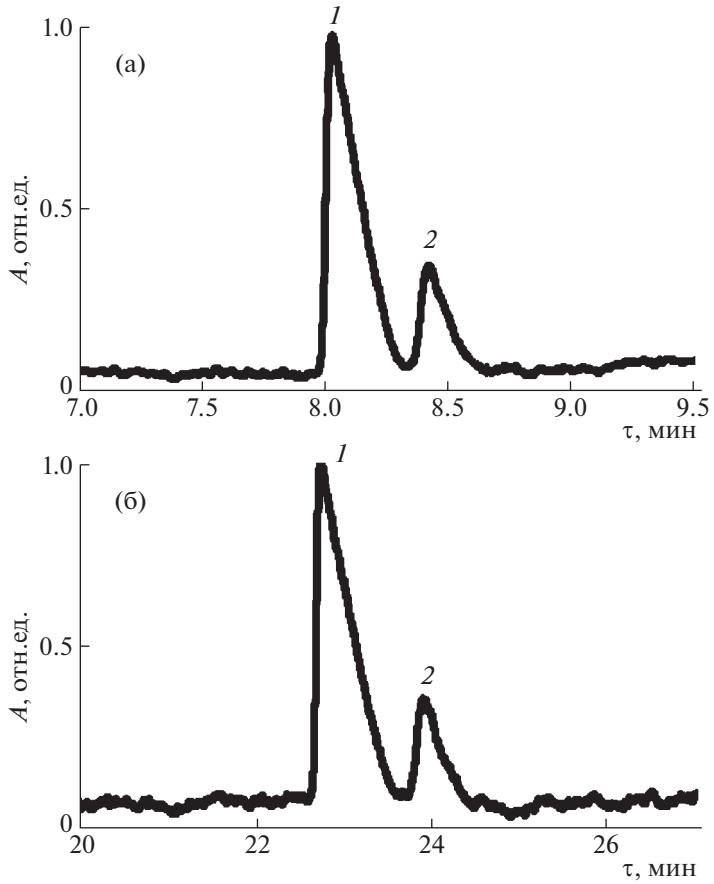

Рис. 8. Электрофореграммы проб борной кислоты с природным соотношением изотопов ^{10}B и ^{11}B. Общая длина капилляра: 31 (а), 50 см (б). Фоновый электролит: 25 мМ фенилаланина, 5 мМ путресцина (pH 8.95). Напряжение +25 кВ, температура 20°C, длина волны детектирования 210 нм; *1* – $H_3^{11}BO_3$, *2* – $H_3^{10}BO_3$.

статическом режиме [1], когда начальная концентрация лития, равная 0.7 моль/л, уменьшилась к концу эксперимента до 0.04 моль/л. Более важным представляется сам факт стабилизации концентрации электролитов в катодной камере и постоянный рост коэффициентов обогащения во времени, что является свидетельством саморегулируемости процесса электрофоретического разделения в гальваностатическом режиме.

Выход системы в стационарный режим обеспечивает большую эффективность разделения близких по свойствам ионов. Сравнение результатов разделения изотопов лития, достигнутых в настоящей работе с полученными ранее [1], свидетельствует о том, что предлагаемый саморегулируемый режим электромиграционного разделения оказывается существенно более эффективным. Так в нашем случае обогащение смеси изотопов лития литием-7 более чем в два раза достигнуто на разделительной колонке высотой 4 см, тогда как ранее [1] при многократно большей длине колонки удалось получить предельную степень разделения изотопов лития 1.8. О преимуществах гальваностатического режима свидетельствуют и результаты разделения изотопов рубидия. Сведений о достижении подобного результата найти в доступной литературе не удалось. Все сказанное относится к разделению в препаративных целях.

В потенциостатическом варианте метод представляет интерес для изотопного анализа легких элементов, например, для определения изотопов лития в интересах аналитического контроля в атомной энергетике [11]. В свою очередь в изотопном анализе бора заинтересованы медики и биологи [12].

Таким образом, проведенные исследования позволили подтвердить высокую эффективность электрофоретического разделения близких по химическим свойствам ионов различных щелочных металлов и в частности их изотопических ионов в противоточном гальваностатическом режиме. Наряду с традиционным колоночным вариантом электрофоретического разделения в

гальваностатическом режиме предложена и экспериментально испытана схема противоточного электрофоретического разделения ионов на пористых мембранах с регулярными порами типа “Владипор”. Что свидетельствует о возможности увеличения масштабов процесса и переходу к его использованию в препаративных и производственных целях.

Самостоятельным фрагментом работы являются методики капиллярно-электрофоретического изотопного анализа лития и бора, что свидетельствует о возможности расширения областей применения капиллярного электрофореза в традиционном зонном варианте на решение задач изотопного анализа.

Статья посвящена 300-летию Санкт-Петербургского государственного университета.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Thiemann W., Wagner K.Z.* // Naturf. 1963. Bd. 18a. S. 228.
2. *Константинов Б.П., Фикс В.Б.* // Журн. физ. химии. 1964. Т. 38. № 6. С. 1647.
3. *Москвин Л.Н., Катрузов А.Н., Гурский В.С.* // Радиохимия. 1987. Т. 29. № 4. С. 515.
4. *Yoshinobu Y.* // J. of Nuclear Science and Technology. 1969. V. 6. № 12. P. 698.
5. *Zenzai K.* // Progress in Nuclear Energy. 2008. V. 50. P. 494.
6. *Kim D.* // J. of Radioanalytical and Nuclear Chem. 1991. V. 150. № 2. P. 417.
7. Patent 20130233720 A1 United States, C25C 5/02 C25C 7/00, 205/341 Extraction of Metals / Martoyan G.A., applicant and inventor Martoyan G.A. № 2013/0233720 A1, Apl. No. 13/663,418, Filed 29.10.2012, publ. date 12/09/2013. 11 p.
8. *Martoyan G.A.* // IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. 2016. № 112.
9. *Габриелян А.В., Казарян М.А., Мартоян А.Г. и др.* // Альтернативная энергетика и экология (ISJAEE). 2018. Т. 22–24. С. 107.
10. Проблемы аналитической химии. Т. 18. Капиллярный электрофорез / Под ред. Л.А. Карцовой. 2014. М.: Наука, 444 с.
11. *Kamencev M., Yakimova N., Moskvin L. et al.* // Electrophoresis. 2015. V. 36. P. 3014. https://doi.org/10.1002/elps.201500399
12. *Kamencev M., Yakimova N., Moskvin L. et al.* // Ibid. 2016. V. 37. P. 3017. https://doi.org/10.1002/elps.201600265